

Johannes Gutenberg - Universität Mainz

Institut für Geowissenschaften

Arbeitsgruppe Geomaterial- und Edelsteinforschung

QUANTITATIVE ERFASSUNG UND FARBWIRKSAMKEIT VON CHROM (III) UND VANADIUM (III) IN KORUND UND BERYLL

Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der
Naturwissenschaften“ am Fachbereich Chemie, Pharmazie,
Geographie und Geowissenschaften der Johannes
Gutenberg-Universität in Mainz

Promotionsfach: Mineralogie
Erstgutachter: XXXXXXXXXXXXX
Zweitgutachter: XXXXXXXXXXXXX

Tom Stephan
(2681043)

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, Tom Stephan, dass ich die vorliegende Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaften nach bestem Wissen und Gewissen selbstständig und ohne die Verwendung unerlaubter Hilfsmittel verfasst habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Tom Stephan

Langenlonsheim, den 30.06.2020

Zusammenfassung

UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von Mineralen stellen in der Regel eine Überlagerung von verschiedenen Effekten dar, beispielsweise Lichtstreuung an Partikeln, Reflexion an der Probenoberfläche, Kristallfeldübergänge der Übergangsmetalle und Lanthanoide, oder auch Ladungstransfers zwischen verschiedenen Metallionen und/oder Metallionen und den umgebenden Sauerstoffatomen.

In dieser Arbeit wurde die Methode des Spectral Fittings verwendet, um Absorptionsspektren von Korunden und Beryllen mathematisch zu zerlegen und reproduzierbar zu beschreiben. Besonderes Augenmerk hierbei lag auf der Diskriminierung von Chrom (III) und Vanadium (III), deren Absorptionsbanden sich beinahe vollständig überlagern. Zur Auswertung der Absorptionsspektren wurden Modelle erstellt, welche eine Quantifizierung von Cr^{3+} und V^{3+} in Korunden und Beryllen ermöglichen, auch bei simultaner Anwesenheit beider Chromophore. Die Anwendbarkeit dieser Modelle wurde durch Rückkopplung mit der chemischen Zusammensetzung der Proben getestet. Auf dieser Basis wurden die Modelle anschließend für kolorimetrische Auswertungen verwendet, um die Farbwirksamkeit beider Chromophore sowie ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Färbung von Rubinen und Smaragden zu demonstrieren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass V^{3+} die Farbe von Rubinen intensiviert, jedoch violetttere Farbtöne erzeugt. Im Falle von Beryll konnte gezeigt werden, dass V^{3+} allein zwar einen gelblicheren Grünton erzeugen würde, in Kombination mit Cr^{3+} jedoch die grünen Farben von Smaragden deutlich verstärkt.

Der Dissertation ist eine CD beigelegt, welche das gesamte Dokument im PDF-Format (mit Verweisen), alle Abbildung in hoher Auflösung, sowie alle relevanten Roh- und Zwischendaten enthält.

Insbesondere für die dargestellten L*a*b*-Farbkreise sei auf die Abbildungen auf der CD verwiesen, um ein Heranzoomen zu ermöglichen. Bei den .mppz-Dateien handelt es sich um Dateien des Programms Magic Plot, mit welchem die Absorptionsspektren gefittet wurden. Zum Öffnen dieser Dateien kann unter folgendem Link eine Testversion des Programmes heruntergeladen werden: <https://magicplot.com/downloads.php>

Aus dieser Arbeit sind während ihrer Erstellung folgende Publikationen hervorgegangen:

- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2018): Quantitative determination of Cr³⁺ and V³⁺ Contents in Rubies by Spectral Fitting of UV-Vis-NIR Spectra.- GIA Symposium, Poster 07.-09.10.2020, Carlsbad, Kalifornien, USA.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2018): Quantitative determination of Cr³⁺ and V³⁺ Contents in Rubies by Spectral Fitting of UV-Vis-NIR Spectra.- Gems & Gemol. 54, 3, 345-346.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2019): The influence of V³⁺ on the colour of rubies and emeralds, shown by spectral fitting of UV/Vis/NIR absorption spectra.- 7th European Gemmological Symposium, Vortrag 26.05.2019, Idar-Oberstein, Deutschland.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2019): The influence of V³⁺ on the colour of rubies and emeralds, shown by spectral fitting of UV/Vis/NIR absorption spectra.- Z. dt. Gemmol. Ges. 68, 1/2, 53-57.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2019). Spectral fitting of UV/Vis/NIR spectra for the quantitative determination of Cr³⁺ and V³⁺ in gemstones, with special emphasis on ruby and emerald.- 36th International Gemmological Conference, Vortrag 31.09.2019, Nantes, Frankreich.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W. (2019): Spectral fitting of UV/Vis/NIR spectra for the quantitative determination of Cr³⁺ and V³⁺ in gemstones, with special emphasis on ruby and emerald.- Abstracts of the 36th International Gemmological Conference, Nantes, France, 184-188.

Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Arbeit und insbesondere die verwendeten Modelle zwischen und nach diesen Vorträgen und Publikationen ständig erweitert und überarbeitet wurden. Die während der Erstellung dieser Promotionsarbeit publizierten Ergebnisse stimmen deshalb weitestgehend, aber nicht vollständig mit den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnissen überein.

Inhalt

1. Motivation/Problemstellung.....	7
2. Absorptionsspektren von Cr ³⁺ und V ³⁺	8
2.1. Absorptionsspektren von Cr ³⁺ in Korund und Beryll.....	9
2.1.1. Absorptionsspektren von Cr ³⁺ in Korund.....	10
2.1.2. Absorptionsspektren von Cr ³⁺ in Beryll	12
2.2. Absorptionsspektren von V ³⁺ in Korund und Beryll.....	13
2.2.1. Absorptionsspektren von V ³⁺ in Korund	14
2.2.2. Absorptionsspektren von V ³⁺ in Beryll.....	15
3. Probenmaterial und Methodik.....	17
3.1. Probenmaterial.....	17
3.2. Probenvorbereitung	20
3.3. Chemische Analytik	20
3.3.1. Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)	21
3.3.2. Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)	22
3.3.3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)	22
3.4. Spektroskopische Methoden und Grundlagen der Farbauswertung	23
3.4.1. UV/Vis/NIR-Spektroskopie.....	23
3.4.2. Auswertung der Absorptionsspektren	25
3.4.3. Berechnung der Farbkoordinaten im L*a*b*-System.....	26
4. Erstellung der Modelle und Vorstellung der Fitting-Parameter	29
4.1. Erstellung der Modelle für Cr ³⁺ in Korund	29
4.2. Erstellung der Modelle für V ³⁺ in Korund	35
4.3. Erstellung der Modelle für V ³⁺ in Beryll.....	37
4.4. Erstellung der Modelle für Cr ³⁺ in Beryll	42
5. Test und Quantifizierung der Modelle	46
5.1. Test und Quantifizierung der Modelle für Korund	46
5.2. Test und Quantifizierung der Modelle für Beryll.....	49
6. Diskussion des Spectral Fittings.....	51
6.1. Untergrundbearbeitung	51

6.2. Oxygen-Metal-Charge-Transfer-Banden (OMCT-Banden)	53
6.3. Tyndall-Effekt	58
6.4. Chrom- und Vanadiumbanden	59
6.5. Diskussion des Spectral Fittings im Allgemeinen	63
7. Farbauswertung	66
7.1. Farbeinfluss der Untergrundbearbeitung	66
7.2. Farbwirksamkeit der OMCT-Bandensysteme	67
7.3. Farbwirksamkeit von Cr ³⁺ in Korund	70
7.4. Farbwirksamkeit von V ³⁺ in Korund	75
7.5. Einfluss von V ³⁺ auf die Farbe von Rubinen	79
7.6. Farbwirksamkeit von Cr ³⁺ in Beryll	83
7.7. Farbwirksamkeit von V ³⁺ in Beryll	87
7.8. Farbwirksamkeit des alternativen Cr ³⁺ -Modells für Beryll	91
7.9. Einfluss von V ³⁺ auf die Farbe von Smaragden	93
7.10. Farbeinfluss von Cr ³⁺ und V ³⁺ in Korund und Beryll im direkten Vergleich	97
7.11. Auswertung unpolarisierter Absorptionsspektren	103
7.12. Umrechnung in RGB-Werte	108
7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung	109
8. Abschlussdiskussion und Ausblick	115
Danksagung	118
Literaturverzeichnis	119
Anhang	124
Lebenslauf	132

1. Motivation/Problemstellung

Bei Mineralen spielt die Farbbeschreibung schon seit jeher eine außerordentliche Rolle. In Bezug auf Farbedelsteine ist die Farbe gar mit das wichtigste Qualitätsmerkmal. Farbbeschreibungen und die Unterscheidung von Varietäten erfolgen in gemmologischen Labors heute zum einen rein visuell, im Vergleich mit Farbvergleichssets, im Abgleich mit Farbvergleichstafeln oder auch semi-quantitativ durch den Vergleich von Farbauswertung der Absorptionsspektren und chemischer Analytik (Krzemnicki, et al., 2020; Leelawatanasuk, et al., 2020; Schmetzer, 2010; Smith, 2020). Probleme bei der Farbauswertung ergeben sich zum einen durch den Schliff facettierter Edelsteine und die dadurch bedingte fehlende Information über die Schichtdicke, zum anderen durch den Umstand, dass das Absorptionsspektrum eine Überlagerung aus verschiedensten Absorptions- und Streuungseffekten darstellt.

Gängige Untersuchungsinstrumente zur Farbuntersuchung sind UV/Vis/NIR-Spektroskope, die je nach Aufbau bestimmte Bereiche des ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) und nahinfraroten (NIR) Spektralbereichs abdecken. Die sich überlagernden Faktoren lassen sich zum Teil visuell durch exakte Peakpositionen, Halbwertsbreiten oder Schultern im Spektrum separieren. In manchen Fällen jedoch, wie zum Beispiel bei dreiwertigem Chrom (Cr^{3+}) und dreiwertigem Vanadium (V^{3+}) im oktaedrischen Ligandenfeld kommt es zur fast vollständigen Überlappung der Absorptionsbanden beider Elemente. Baut ein Mineral sowohl Cr^{3+} als auch V^{3+} in sein Kristallgitter ein, so maskieren sich die Absorptionsbanden beider Minerale vollständig, beispielsweise bei Korunden und Beryllen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die überlagernden Faktoren in Absorptionsspektren chrom- und/oder vanadiumhaltiger Korunde und Berylle mittels „Spectral Fitting“ mathematisch zu zerlegen, um alle Absorptions- und Streuungsursachen einzeln zu beschreiben. Besonderes Augenmerk lag auf der Diskriminierung von Cr^{3+} - und V^{3+} -Banden hinsichtlich folgender Problemstellungen:

- a) Ist es möglich Absorptionsbanden auseinanderzurechnen, die sich beinahe komplett überlappen?
- b) Ist es möglich, „Spectral Fitting“ auch quantitativ einzusetzen?
- c) Welchen Einfluss hat der Einbau von V^{3+} auf die Farbe von Mineralen die „primär“ durch Cr^{3+} gefärbt sind, wie beispielsweise Rubin und Smaragd?

2. Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+}

Zu den häufigsten Farbursachen von Mineralen gehören solche, die sich mit Hilfe der Kristall- bzw. Ligandenfeldtheorie beschreiben lassen. Beide Theorien lassen sich auf die Übergangsmetalle anwenden, weshalb auch die Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+} hiermit erklärt werden können.

Die Kristallfeldtheorie beschreibt Ursache und Konsequenz des Einflusses der „Umgebung“ auf das Orbitalenergieniveau der Nebengruppenelemente (z.B. Übergangsmetalle) und Lanthanoiden. Unterschiedliche Energieniveaus ergeben sich aufgrund elektrischer Felder, die durch negativ geladene Anionen und/oder zweipolige Gruppen („Liganden“) entstehen. Diese Liganden sind vereinfacht gesehen Punktladungen, die das Nebengruppenelement bzw. Lanthanid umgeben.

Das Kristallfeld ist somit insbesondere abhängig von der Symmetrie und der Intensität des elektrischen Feldes, welches von den Liganden produziert wird. Änderungen in Bezug auf das zentrale Element (z.B. das Übergangsmetall) sind daher abhängig von Art, Position und Symmetrie der umgebenden Liganden.

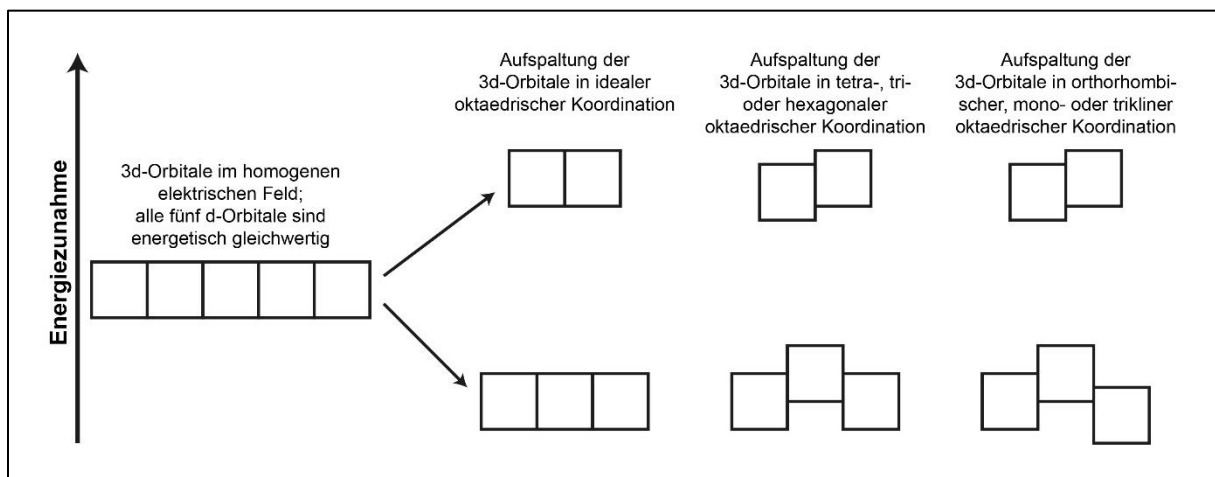
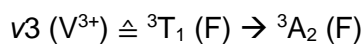
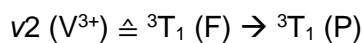
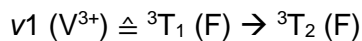
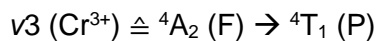
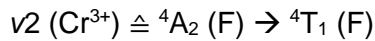
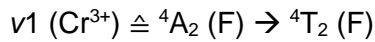


Abbildung 1: Aufspaltung der 3d-Orbitale in oktaedrischen Koordinationen verschiedener Symmetrie [modifiziert nach (Wehrmeister & Häger, 2005)].

Zur Erklärung der Farbwirksamkeit von Cr^{3+} und V^{3+} müssen die 3d-Orbitale betrachtet werden. Im homogenen elektrischen Feld sind alle fünf Orbitale energetisch gleichwertig (Abbildung 1). In Mineralen und wässrigen Lösungen nehmen beide Chromophore jedoch bevorzugt oktaedrische Koordinationen ein, in welchen sich die fünf 3d-Orbitale aufspalten: drei verbleiben in einem energetisch niedrigeren Zustand (d_{xy} , d_{yz} und d_{xz}). Die beiden anderen Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) sind in Richtung der Liganden (O^{2-}) ausgerichtet und befinden sich, bedingt durch die Abstoßungskräfte, in einem höheren Energiezustand.

Cr^{3+} besitzt drei freie d-Elektronen, V^{3+} lediglich zwei. Von beiden Chromophoren sind in oktaedrischer Koordination zwei starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zu erwarten,

sowie eine dritte im ultravioletten Spektralbereich, die jedoch in den meisten Fällen von Elektronenübergängen zwischen dem Zentralatom und den Liganden (Sauerstoff-Metall-Ladungsübergänge / OMCT-Banden) überdeckt sind. Die Absorptionsbanden sind folgenden Übergängen zuzuordnen:



Die Lage der Maxima von ν_1 und ν_2 unterscheidet sich für Cr^{3+} und V^{3+} meist nur um wenige 100 cm^{-1} , weshalb sich die Absorptionsbanden beider Chromophore bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser Ionen beinahe vollständig überlagern. Die Koordinationspolyeder natürlicher Minerale stellen in der Regel keine idealen, sondern verzerrte Oktaeder dar. Ursächlich hierfür sind unter anderem verschiedene Abstände zwischen den Zentralatomen und den Liganden, unterschiedliche Bindungswinkel, sowie auch der Einfluss der nächsten und übernächsten Nachbarschaft.

Die drei t_{2g} -Orbitale, die im idealen Oktaeder gleiche Energien aufweisen, spalten sich bei tetragonaler, trigonaler und hexagonaler Symmetrie in Gruppen aus zwei Orbitalen gleicher und einem Orbital mit unterschiedlicher Energie auf. In Systemen mit orthorhombischer, monokliner und trikliner Symmetrie befinden sich alle drei t_{2g} -Orbitale auf verschiedenen Energieniveaus. Aufgrund der Verzerrung der Oktaeder kommt es auch zu geringen Unterschieden der Energieniveaus der beiden Orbitale im angeregten Zustand (Abbildung 1). Die in diesem Abschnitt angesprochenen Punkte sind, falls nicht anders bezeichnet, aus den folgenden Fachbüchern und Publikationen zusammengestellt worden: (McClure, 1959; Ballhausen, 1962; Dunn, et al., 1965; Sugano, et al., 1970; Schmetzer, 1978; Marfunin, 1979; Schläfer & Gliemann, 1980; Burns, 1993; Nassau, 2001; Wehrmeister & Häger, 2005).

2.1. Absorptionsspektren von Cr^{3+} in Korund und Beryll

Cr^{3+} kommt in Mineralen fast ausschließlich auf oktaedrisch koordinierter Gitterposition vor (Chudoba, 1957; Neuhaus, 1960; Schmetzer, 1978). Für die Färbung von chromhaltigen Mineralen sind die spin-erlaubten Übergänge ν_1 und ν_2 verantwortlich. Bei kleinen Abständen zwischen Zentralatom und Liganden entstehen rote bis rötlich-violette Farben, bei größeren Abständen grüne Farbtöne. Die drei freien d-Elektronen des dreiwertigen Chroms besetzen gleichermaßen die drei d-Orbitale auf niedrigeren Energieniveaus (Abbildung 2).

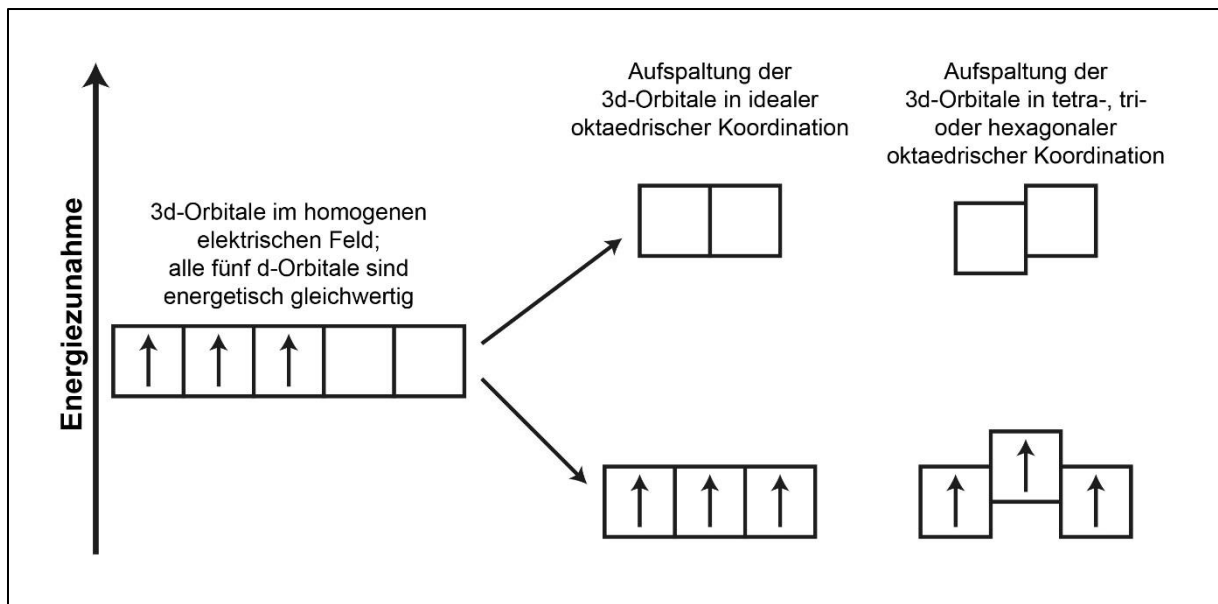


Abbildung 2: Elektronenkonfiguration von Cr^{3+} in oktaedrischen Koordinationen verschiedener Symmetrie [modifiziert nach (Wehrmeister & Häger, 2005)].

2.1.1. Absorptionsspektren von Cr^{3+} in Korund

In den Grundzügen war die Farbursache von natürlichen Rubinen schon relativ früh bekannt. So vermutete man die Ursache schon Anfang des 20. Jahrhunderts in geringen Chromgehalten (Bauer, 1909). Der genaue Farbmechanismus wurde jedoch erst später beschrieben (Grum-Grzhimailo, et al., 1959; Stephens & Drickamer, 1961; McClure, 1962; McClure, 1963; Cronmeyer, 1966; Baltés, et al., 1972).

Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Kristallstruktur wurde von (Pauling & Hendricks, 1925) bestimmt und von (Newnham & De Haan, 1962) verfeinert. Die Sauerstoffatome bilden eine verzerrt hexagonal dichteste Kugelpackung mit Aluminiumatomen auf $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Koordinationspolyeder. Die Aluminiumatome sind leicht aus dem Mittelpunkt der Oktaeder verschoben.

Durch den Einbau von dreiwertigem Chrom auf der Aluminiumposition sind drei spin-erlaubte Absorptionsbanden zu erwarten (Burns, 1993):

$$\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$$

$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$$

In den Absorptionsspektren Cr^{3+} -haltiger Minerale sind zumeist nur ν_1 und ν_2 zu beobachten, ν_3 wird von den OMCT-Banden verdeckt. Zusätzlich treten spin-verbotene Übergänge auf, die auf die Gesamtfarbe lediglich einen geringen Einfluss haben. Durch die Verzerrung des Koordinationspolyeders kommt es zur weiteren Aufspaltung der Energieniveaus, welche in

Abbildung 3 gezeigt sind. Hierin ist auch der Pleochroismus von Rubinen von orange-rot (E || c) zu violett-rot (E ⊥ c) begründet. Die genaue Position der spin-erlaubten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich ist in Tabelle 1 aufgeführt.

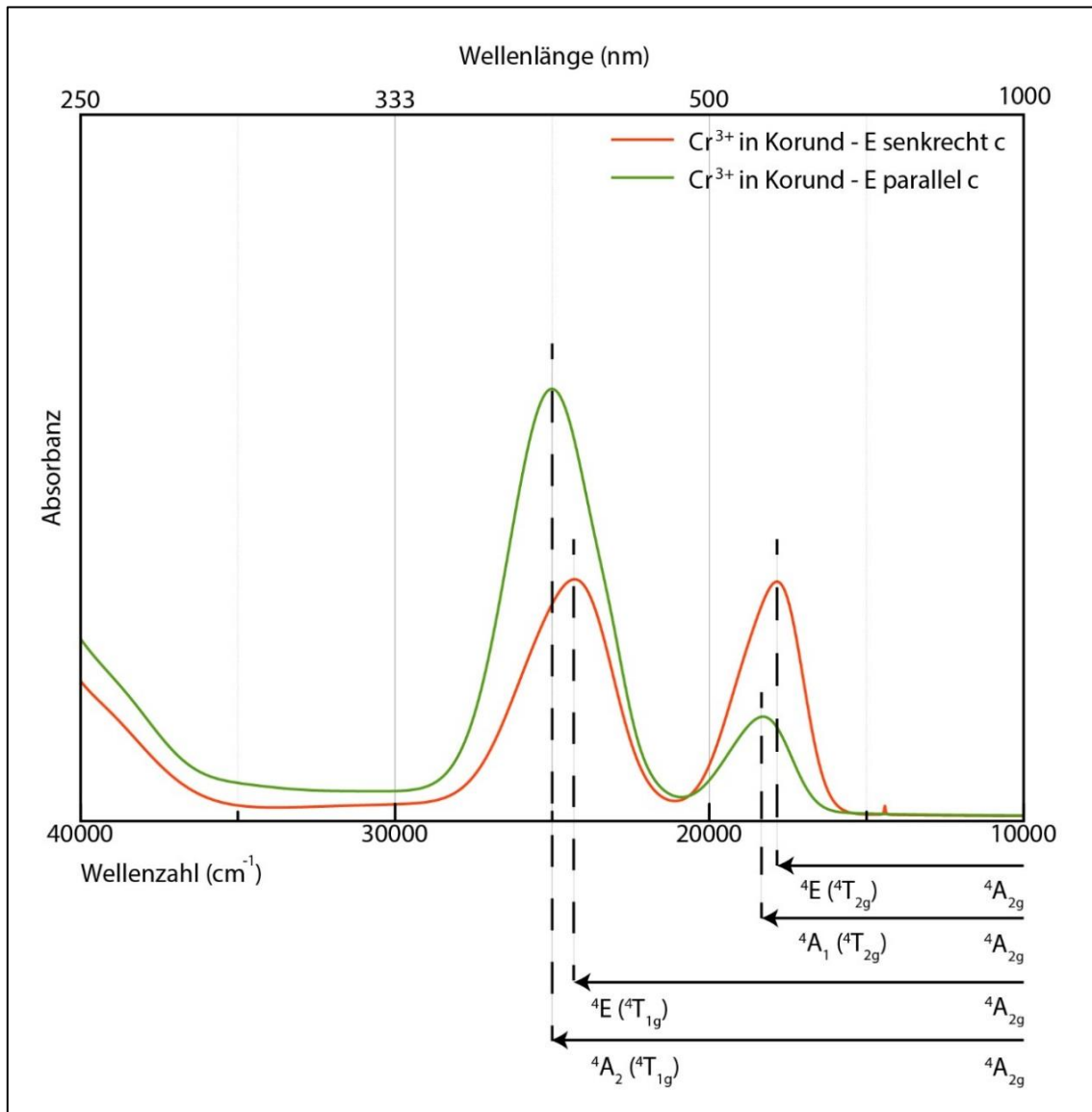


Abbildung 3: Bandenlage von Cr^{3+} in Korund und Aufspaltung der Energieniveaus.

Tabelle 1: Bandenlage der messbaren, spin-erlaubten Übergänge des dreiwertigen Chroms in Rubinen und Smaragden (Wood, 1965; Schmetzer, 1978; Burns, 1993).

Übergang		Rubin	Smaragd
$\nu_1: {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$	E c	18450 cm^{-1} (542 nm)	15860 cm^{-1} (630 nm)
	E ⊥ c	18000 cm^{-1} (555 nm)	16750 cm^{-1} (597 nm)
$\nu_2: {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$	E c	25200 cm^{-1} (397 nm)	24000 cm^{-1} (416 nm)
	E ⊥ c	24400 cm^{-1} (410 nm)	23000 cm^{-1} (435 nm)

2.1.2. Absorptionsspektren von Cr³⁺ in Beryll

Die Beryllstruktur wurde von (Bragg, 1926) bestimmt und von verschiedenen Arbeitsgruppen verfeinert (Belov & Mateeva, 1950; Solov'eva & Bakakin, 1966; Gibbs & Breck, 1968; Bakakin, et al., 1970; Morosin, 1972; Hawthorne & Cerny, 1977). Sechs ringförmig angeordnete SiO₄-Tetraeder bilden Si₆O₁₈-Ringe, welche über AlO₆-Oktaeder und BeO₄-Tetraeder verknüpft sind. Sowohl Cr³⁺ als auch V³⁺ bevorzugen die oktaedrisch koordinierten Positionen.

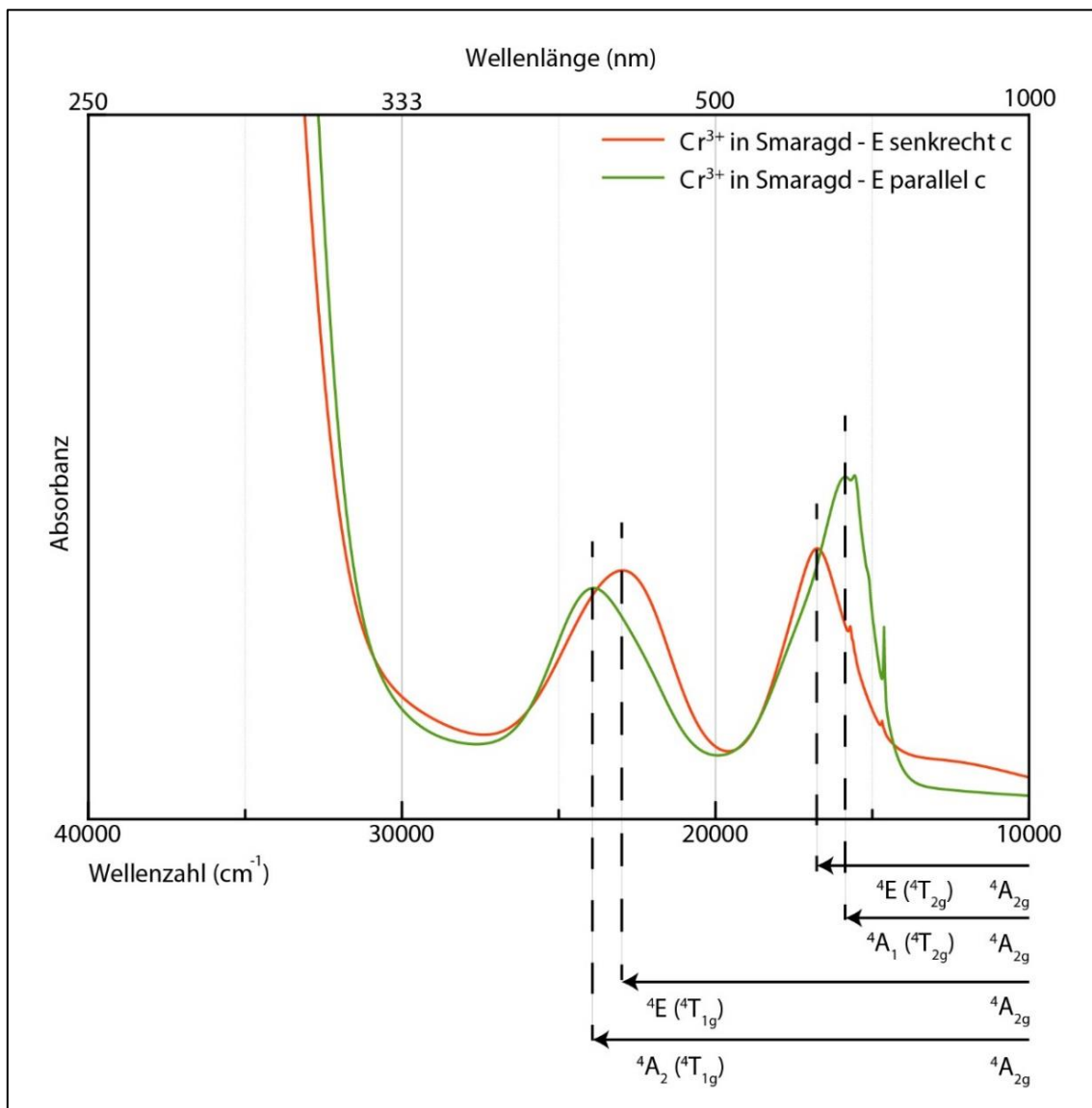


Abbildung 4: Bandenlage von Cr³⁺ in Beryll und Aufspaltung der Energieniveaus.

Die grüne Farbe von Smaragden wird durch Cr³⁺ und V³⁺ verursacht (Neuhaus, 1960; Wood, et al., 1963; Wood, 1965; Wood & Nassau, 1968). Von dreiwertigem Chrom in Beryll sind ebenfalls drei spin-erlaubte Absorptionsbanden zu erwarten, von denen die Dritte von den OMCT-Banden überlagert wird:

$$\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$$

$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$$

In Beryll kommt es aufgrund der Verzerrung des Koordinationspolyeders ebenfalls zur weiteren Aufspaltung der Energieniveaus (siehe Abbildung 4), wodurch der Pleochroismus von bläulich-grün ($E \parallel c$) zu grün ($E \perp c$) verursacht wird. Zusätzlich treten auch spin-verbotene Banden auf. Die Lage der spin-erlaubten Absorptionsbanden ist Tabelle 1 zu entnehmen.

2.2. Absorptionsspektren von V^{3+} in Korund und Beryll

Edelsteine die Chrom einbauen enthalten häufig auch Vanadium. Der Einfluss von V^{3+} auf die Farbe von Rubinen ist geringer (Harder, 1969; Gübelin, 1975; Schmetzer, 1978; Schmetzer, 1982; Fritsch & Rossman, 1988; Stephan, et al., 2018; Stephan, et al., 2019a; Stephan, et al., 2019b), wohingegen die Farbe von Smaragden stärker von V^{3+} beeinflusst wird (Wood & Nassau, 1968; Schmetzer, 1978; Schmetzer, 1982; Fritsch & Rossman, 1988; Stephan, et al., 2019a; Stephan, et al., 2019b). Die spin-erlaubten Absorptionsbanden beider Chromophore überlappen sich deutlich, weshalb eine Unterscheidung speziell bei Mischfarben schwierig ist.

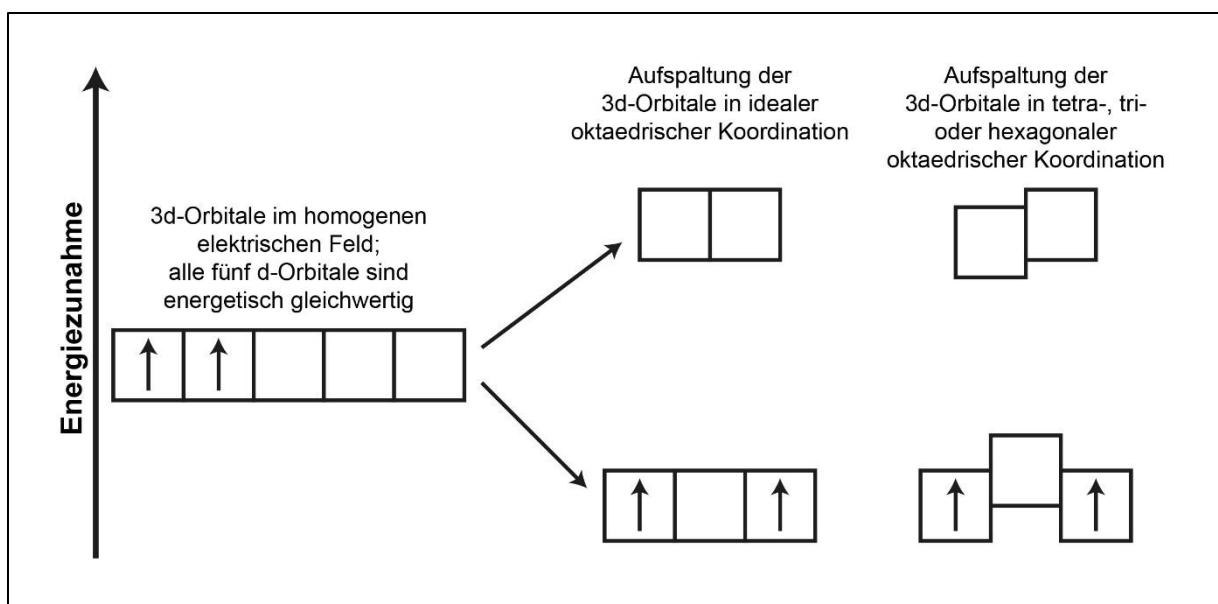


Abbildung 5: Elektronenkonfiguration von V^{3+} in oktaedrischen Koordinationen verschiedener Symmetrie [modifiziert nach (Wehrmeister & Häger, 2005)].

Im Unterschied zu dreiwertigem Chrom besitzt dreiwertiges Vanadium nur zwei freie d-Elektronen. Diese besetzen die zwei d-Orbitale auf niedrigstem Energieniveau (Abbildung 5), weshalb V^{3+} verzerrte Oktaederpositionen bevorzugt.

2.2.1. Absorptionsspektren von V^{3+} in Korund

Durch den Einbau von dreiwertigem Vanadium auf der Aluminiumposition in Korund sind drei spin-erlaubte Absorptionsbanden zu erwarten (Burns, 1993):

$$\nu_1 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} (F)$$

V^{3+} ist für das Changieren (den Farbwechsel unter verschiedenen Beleuchtungsquellen) von natürlichen und synthetischen Korunden verantwortlich. Im verzerrten Koordinationspolyeder der Korundstruktur spalten sich die Orbitale in weitere Energieniveaus auf, welche in Abbildung 6 gezeigt sind. In Tabelle 2 sind die exakten Bandenpositionen aufgeführt.

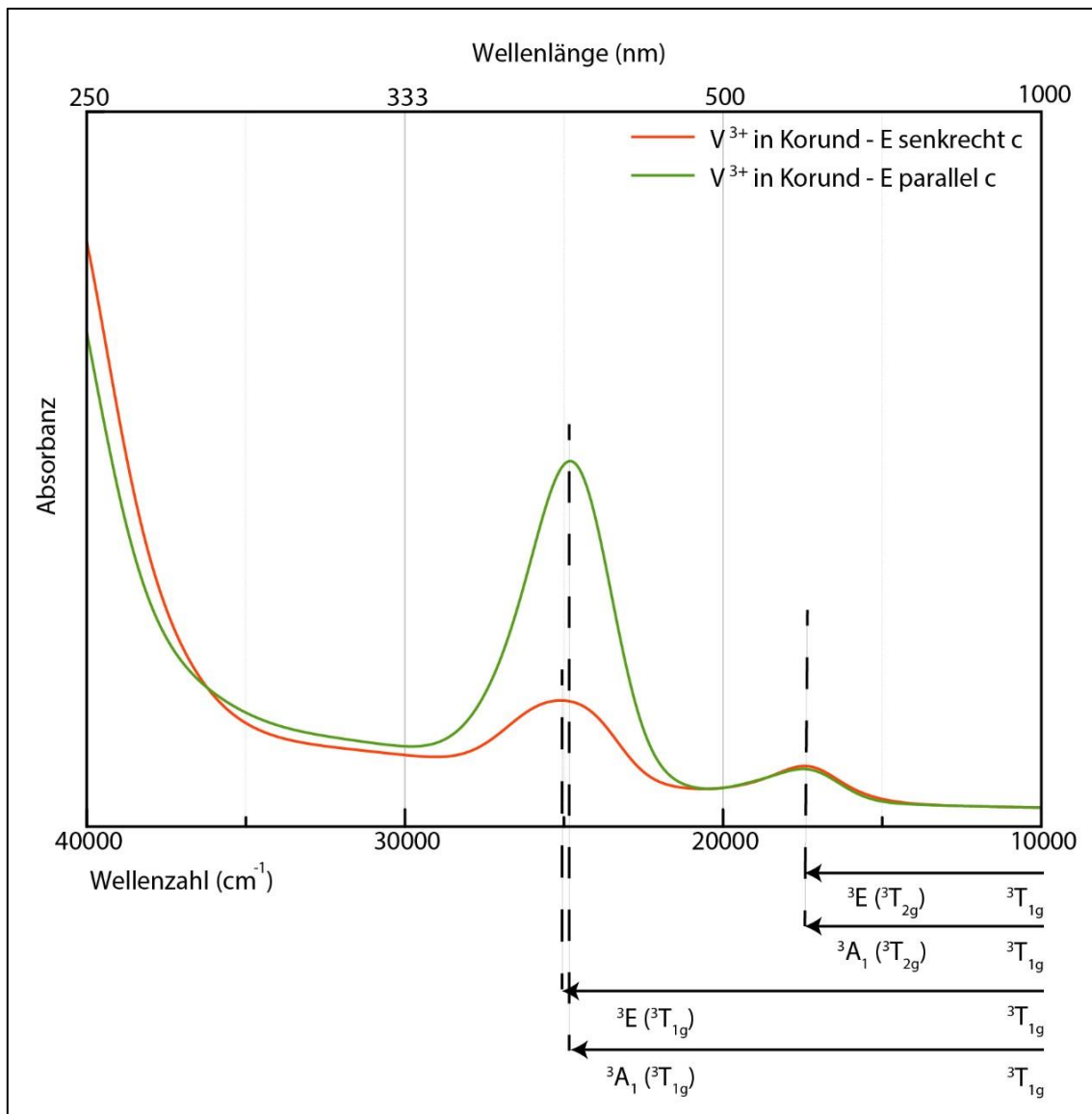


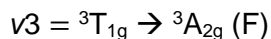
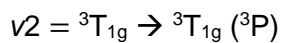
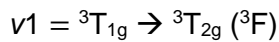
Abbildung 6: Bandenlage von V^{3+} in Korund und Aufspaltung der Energieniveaus.

Tabelle 2 Bandenlage der messbaren, spin-erlaubten Übergänge des dreiwertigen Vanadiums in Korunden und Beryllen (Wood, 1965; Schmetzer, 1978; Burns, 1993).

Übergang		Korund	Beryll
$\nu 1: {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3F)$	E c	17510 cm ⁻¹ (571 nm)	15500 cm ⁻¹ (645 nm)
	E ⊥ c	17420 cm ⁻¹ (574 nm)	16500 cm ⁻¹ (606 nm)
$\nu 2: {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$	E c	24930 cm ⁻¹ (401 nm)	23300 cm ⁻¹ (429 nm)
	E ⊥ c	25310 cm ⁻¹ (395 nm)	23000 cm ⁻¹ (435 nm)

2.2.2. Absorptionsspektren von V³⁺ in Beryll

Auch beim Einbau von dreiwertigem Vanadium auf oktaedrische Koordination in Beryll sind die gleichen spin-erlaubten Übergänge zu erwarten (Burns, 1993):



Die zugehörigen Bandenpositionen zu $\nu 1$ und $\nu 2$ sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund der Verzerrung des Koordinationspolyeders ist Abbildung 7 zu entnehmen. Hierbei fallen weitere Banden bzw. Schultern bei 395 und 680 (E ⊥ c) nm bzw. 25310 und 14706 cm⁻¹ auf.

In der Literatur sind die Absorptionsspektren natürlicher vanadiumhaltiger Berylle aus Brasilien und Kenia beschrieben (Wood & Nassau, 1968; Schmetzer, 1978; Schmetzer, 1982). Diese ähneln den Spektren von synthetischen vanadium- und eisenhaltigen sowie vanadiumhaltigen und eisenfreien Beryllen (Beckwith & Troup, 1973; Solntsev, 1981a; Solntsev, 1981b; Lebedev, et al., 1983; Lebedev, et al., 1986; Rodinov, et al., 1987; Lebedev, et al., 1988).

Die Unterschiede zwischen den Spektren natürlicher und synthetischer vanadiumhaltiger Berylle zwischen 350 - 450 nm bzw. 28571 - 22222 cm⁻¹ werden durch die Überlagerung von Eisenbanden erklärt (Schmetzer, et al., 2006). Die Unterschiede zwischen 600 - 700 nm (16666 - 14286 cm⁻¹), genauer das Vorhandensein der Bande bei 680 nm (14706 cm⁻¹) konnten diese Autoren nicht erklären. Die Banden bei 395 (25310 cm⁻¹), 430 (23300 cm⁻¹), 605 (16500 cm⁻¹) und 645 nm (15500 cm⁻¹) ordnen sie V³⁺ auf oktaedrischer Position zu, in der Bande bei 680 nm (14706 cm⁻¹) vermuten sie Vanadium in anderer Wertigkeit.

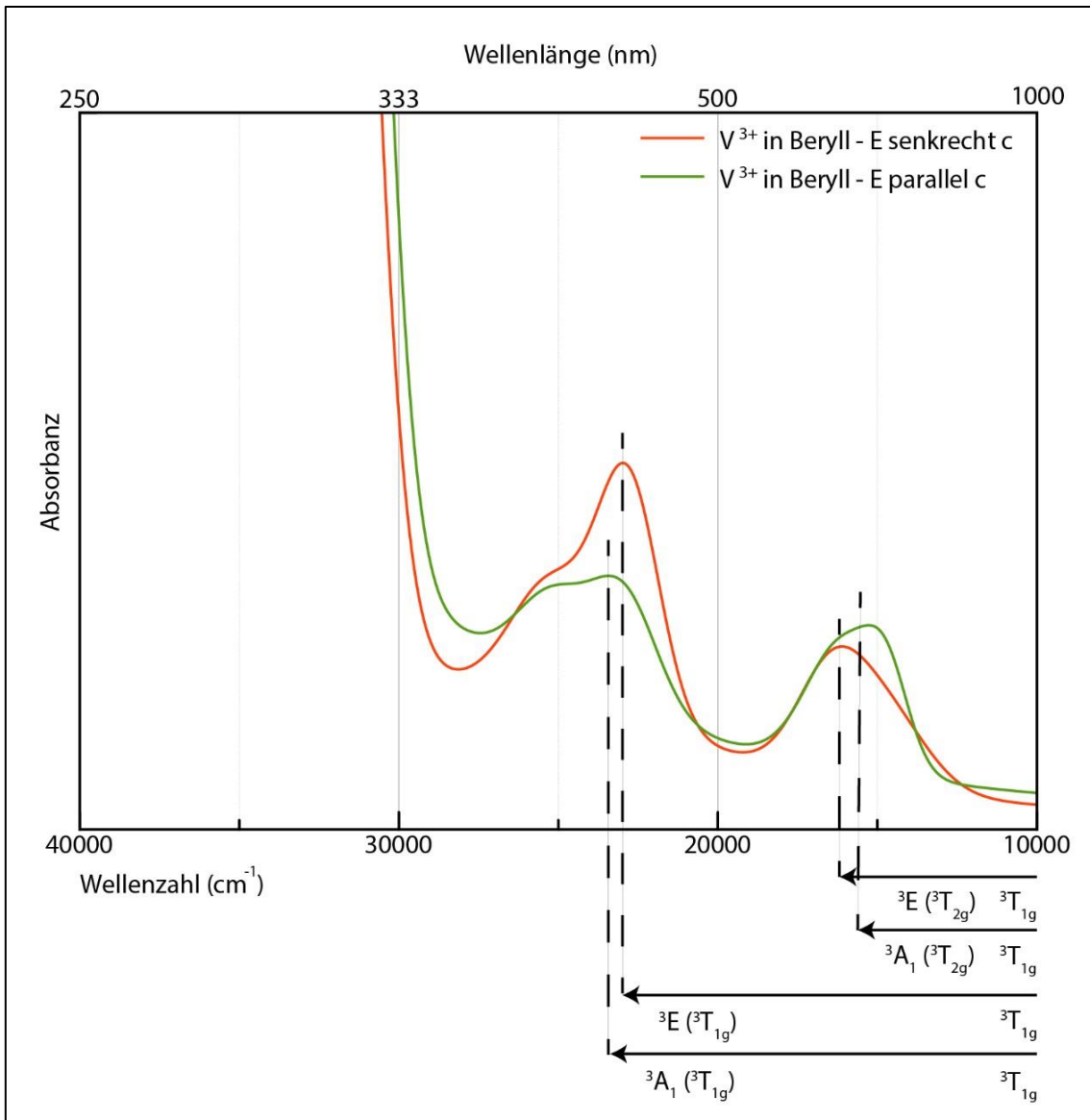


Abbildung 7: Bandenlage von V^{3+} in Beryll und Aufspaltung der Energieniveaus.

3. Probenmaterial und Methodik

Nachfolgend wird das für diese Arbeit ausgewählte Probenmaterial vorgestellt, sowie die eingesetzten Untersuchungsmethoden beschrieben. Die Proben stammen zum Großteil aus den Referenzsammlungen der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft e.V. (DGemG) und der Deutschen Stiftung Edelsteinforschung (DSEF).

Spektroskopische Untersuchungen wurden mit dem UV/Vis/NIR-Spektrometer des Instituts für Edelsteinforschung der JGU Mainz durchgeführt. Die Auswertung der Absorptionsspektren („Spectral Fitting“) erfolgte mit dem Programm *MagicPlot Pro*. Auch die in dieser Arbeit abgebildeten Spektren wurden mit diesem Programm visualisiert, die Doppelskalierung wurde im *Adobe Illustrator* eingefügt.

Die Berechnung der Farbkoordinaten wurde mit dem Programm *panorama Pro* der Firma *LabCognition* durchgeführt. Die Umrechnungen zwischen Wellenzahl und Wellenlänge, sowie Absorbanz und Absorptionskoeffizient erfolgte in *Microsoft Excel*. Hier wurden auch die Farbkoordinaten in x-y-Diagrammen geplottet. Farblich wurden diese Diagramme mit dem *Adobe Illustrator* hinterlegt.

Chemische Analysen wurden mit der ICP-MS („inductively coupled plasma-mass spectrometry“) mit Laserablation (LA) durchgeführt (Punktanalysen). Der zur Auswertung notwendige interne Standard der einzelnen Beryllproben wurde jeweils mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) bestimmt. Zum Vergleich wurden auch chemische Analysen z.T. mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalysesystem (ED-XRF) durchgeführt (Flächenanalysen).

3.1. Probenmaterial

Für die vorliegende Arbeit wurden insgesamt 54 Proben untersucht. Die nachfolgenden Tabellen geben eine Übersicht über die verwendeten Korund- (Tabelle 3) und Beryllproben (Tabelle 4), Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen Makroaufnahmen dieser Proben. Ein Teil der Proben wurde bereits in der Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) untersucht. Im Rahmen dieser Promotionsschrift wurde auf die chemischen Analysen dieser Arbeit zurückgegriffen, die Absorptionsspektren wurden jedoch erneut aufgenommen.

Zur Erstellung der Vanadium-Modelle wurden V-dotierte Verneuil-Synthesen untersucht (v1 - v6). Zusätzlich wurden Proben aus Myanmar (Mogok und Mong Hsu) ausgewählt, da diese Korunde sowohl chrom- als auch vanadiumhaltig sind. In der Literatur werden Rubine aus Myanmar mit sehr hohen V-Gehalten (bis ca. 3000 ppmw) beschrieben (Zaw, et al., 2015; Scarratt, 2017), die in dieser Arbeit untersuchten Proben aus Myanmar wiesen jedoch maximale Gehalte von 450 ppmw Vanadium auf.

Tabelle 3: Tabellarische Übersicht über die verwendeten Korundproben, alphabetisch geordnet nach der Probenbezeichnung.

Anzahl	Bezeichnung	Herkunftsland	zur Verfügung gestellt von
4*	amb1 - amb4	Ambositra, Madagaskar	DGemG
1	cr1	Verneuil-Synthese, Cr-dotiert	AG Geomaterial und Edelsteinforschung, JGU Mainz
8	m1 - m8	Mogok, Myanmar (Burma)	DSEF
3	mh1 - mh4	Mong Hsu, Myanmar (Burma)	mh1: XXXXXXXXXXXXX mh2 - mh4: DGemG
1*	mal1	Malawi	DSEF
4*	man1 - man4	Maninge Nice, Mosambik	DSEF
3*	moro1 - moro3	Morogoro, Tansania	DGemG
2*	mug1 - mug2	Mugloto, Mosambik	DSEF
2*	son1 - son2	Songea, Tansania	DGemG
7*	tund1 - tund7	Tundururu, Tansania	tund1 - tund4: DGemG tund5: DSEF tund6 - tund7: DGemG
6	v1 - v6	Verneuil-Synthesen, V-dotiert	AG Geomaterial und Edelsteinforschung, JGU Mainz

*chemische Analysen wurden der Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) entnommen

Berylle wurden von verschiedensten Herkünften untersucht. Als reines „Cr-Endglied“ wurde eine Flussmittelsynthese (sm11) ausgewählt, als reine „V-Endglieder“ verschiedene vanadiumhaltige Berylle aus Salininhas, Brasilien. Alle natürlichen Smaragde (sm1 - sm10) stellten sich als sowohl chrom- als auch vanadiumhaltig heraus.

Tabelle 4: Tabellarische Übersicht über die verwendeten Beryllproben, alphabetisch geordnet nach der Probenbezeichnung.

Anzahl	Bezeichnung	Herkunftsland	zur Verfügung gestellt von
1	sm1	Gugarkilli, Pakistan	DGemG
1	sm2	Nigeria	DGemG
1	sm3	Eskéshir, Türkei	DGemG
1	sm4	Carnaiba, Brasilien	DGemG
1	sm5	St. Terezinha de Goyas, Brasilien	DGemG
1	sm6	Sambia	DGemG
4	sm7 - sm10	Kolumbien	DGemG
1	sm11	Flussmittelsynthese, Cr-dotiert	DGemG
4	vb1 - vb4	Salininha, Brasilien	DGemG



Abbildung 8: Makroskopische Aufnahmen aller verwendeten Korundproben. Die Fotos wurden unter Verwendung eines Polarisationsfilters aufgenommen. Die obere Reihe repräsentiert die Farbe des Absorptionsspektrums E parallel c , die untere Reihe die Farbe E senkrecht c . Die Fotos sind in Transmission (D65) aufgenommen. Zu beachten ist, dass die Proben nicht im maßstabsgetreuen Größenverhältnis zueinander dargestellt sind. Zudem stellt die Farbe E parallel c oftmals eine Mischfarbe dar, repräsentiert das Spektrum E parallel c also nur bei exakter Orientierung. Wurde bei einer Probe kein Pleochroismus beobachtet, so ist nur die Farbe E senkrecht c gezeigt.



Abbildung 9: Makroskopische Aufnahmen aller verwendeten Beryllproben. Die Fotos wurden unter Verwendung eines Polarisationsfilters aufgenommen. Die obere Reihe repräsentiert die Farbe des Absorptionsspektrums E parallel c , die untere Reihe die Farbe E senkrecht c . Die Fotos sind in Transmission (D65) aufgenommen. Zu beachten ist, dass die Proben nicht im maßstabsgetreuen Größenverhältnis zueinander dargestellt sind. Zudem stellt die Farbe E parallel c oftmals eine Mischfarbe dar, repräsentiert das Spektrum E parallel c also nur bei exakter Orientierung. Wurde bei einer Probe kein Pleochroismus beobachtet, so ist nur die Farbe E senkrecht c gezeigt.

3.2. Probenvorbereitung

Ein Teil der Proben lag im ungeschliffenen Zustand vor, bei einigen Proben waren bereits Flächen poliert. Zur Messvorbereitung wurden an jeder Probe zwei planparallele Flächen angeschliffen und poliert. Wenn möglich wurden die Flächen parallel zur c -Achse orientiert, insbesondere die Korundproben waren jedoch relativ klein, weshalb eine exakte Orientierung nicht immer erreicht werden konnte. Alle Proben wurden auf Diamantsinterscheiben geschliffen und auf einer Kupferscheibe mit Diamantpulver poliert.

3.3. Chemische Analytik

Die bereits in Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) untersuchten Proben wurden sowohl mit der LA-ICP-MS, als auch der EMS und ED-XRF untersucht. An LA-ICP-MS und EMS wurden in dieser Masterarbeit nicht die gleichen Punkte gemessen, auch die für die vorliegende Arbeit gemessenen Absorptionsspektren konnten nicht mit den analysierten Punkten korreliert werden. Zur Auswertung dieser Proben wurde deshalb mit Mittelwerten gearbeitet.

Die für diese Arbeit gemessenen Proben wurden zuerst an der LA-ICP-MS gemessen. Zur Auswertung der Analysen der Berylle sind interne Standards von Nöten, weshalb diese Proben zusätzlich an der EMS gemessen wurden. Hierbei wurden die Messungen direkt neben den Messkratern der LA-ICP-MS durchgeführt. Mit der ED-XRF wurden z.T. zum Vergleich Flächenanalysen gemessen. Die für diese Arbeit verwendeten Cr-, V- und Fe-Konzentrationen

sind dem Anhang zu entnehmen, die restlichen Ergebnisse der chemischen Analytik aus Gründen der Übersicht der beigelegten CD.

3.3.1. Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)

Sowohl die Messungen für diese Promotionsarbeit, als auch die für die Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) wurde an der LA-ICP-MS des Instituts für Geowissenschaften der JGU Mainz unter Betreuung von Frau Dr. Regina Mertz durchgeführt. Beim verwendeten Gerät handelt es sich um ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppelten Plasma und Laserablation vom Typ *Agilent 7500c Quadrupol-IPC-MS*.

Zur Messung wurde ein sehr geringer Teil des Probenmaterials mit einem hochfrequenten Laser (für diese Arbeit 193 nm, 1,12 GW Leistung) aufbereitet. Die Größe der „Messkrater“ wurde auf circa 100 µm eingestellt. Das so entstehende Material wurde mittels eines Trägergases (für diese Arbeit wurde Helium verwendet) in das induktiv erzeugte Plasma (mit Argon erzeugt) eingeleitet, in welchem alle verbleibenden Bindungen aufgebrochen werden (Wehrmeister & Häger, 2005). Anschließend wurde das Gas in das eigentliche Massenspektrometer überführt, nach Massen getrennt und quantifiziert.

An den Proben aus der Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) wurden 5-7 Punkte gemessen, für die neueren Messungen für diese Promotionsschrift hingegen wurden jeweils drei Punkte analysiert. An Probe mh1 wurde eine Linie mit 10 Punkten gemessen um die Zonierung zu erfassen. Analysiert wurden folgende Elemente: Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Ce, Ta, Ir, Pt und Pb.

Um Verunreinigungen auszuschließen, wurden die Vor- und Nachlaufzeiten für jede Messung mit 20 Sekunden einplant. Im Anschluss an die Messungen wurden die Daten mit der Software GLITTER ausgewertet, in Excel überführt und durch den Abgleich mit den mitgemessenen Standards und Referenzmaterialien auf ihre Plausibilität untersucht. Verwendet wurden die analysierten Konzentrationen falls die Abweichungen im Vergleich zu den gewählten Standards und Referenzmaterialien unter 15% lag.

Als externe Standards wurden die NIST-Standards N610 und N612 eingesetzt, sowie der Standard BCR2G. Zur Messung der Korunde wurde als weitere Referenz ein synthetischer Korund („synko“) mit bekannter Zusammensetzung gemessen. Als interner Standard wurde jeweils Aluminium mit einer Konzentration von 529250 ppm, entspricht 99% Al_2O_3 , verwendet. Zur Messung der Beryllproben wurden zusätzlich sowohl der synthetische Korund („synko“) als auch ein natürliches Beryll-Referenzmaterial („berm“) verwand. Als interner Standard wurden jeweils die mittels der EMS gemessenen Aluminiumkonzentrationen verwendet. Zur Driftkorrektur wurden die Standards und Referenzmaterialien nach jeweils circa 30 Messungen erneut gemessen.

3.3.2. Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Zur Messung an der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) wurden die Proben zusätzlich zur Politur speziell vorbereitet werden. Zur Fixierung im Probenhalter wurden die Proben in Technovit eingebettet. Anschließend wurden die so hergestellten Ringe mit Kohlenstoff bedampft, um die polierten Flächen elektrisch leitend zu machen. Im Anschluss wurden die Messpunkte an einem „Pointlogger“-Mikroskop gesetzt. Die Punkte wurden hierbei direkt an die „Messkrater“ der LA-ICP-MS gesetzt. Anschließend wurde der Probenhalter in die Probenkammer der EMS eingebracht und die gesetzten Messpunkte wurden nachfokussiert. Die Messungen für diese Arbeit wurden an der EMS des Instituts für Geowissenschaften der JGU Mainz unter Betreuung von Herrn Dr. Stephan Buhre durchgeführt. Diese EMS ist ein Gerät des Typs *JEOL JXA 8200*, welches mit fünf wellenlängendispersiven Spektrometern ausgestattet ist.

Für die bereits in der Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) untersuchten Proben wurden die Konzentrationen der folgenden Oxide gemessen: Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , FeO und SiO_2 . Für diese Promotionsschrift wurden lediglich die Beryllproben an der EMS untersucht, insbesondere zur Ermittlung der für die LA-ICP-MS benötigten internen Standards. Hierbei wurden die folgenden Konzentrationen der folgenden Oxide ermittelt: Na_2O , SiO_2 , K_2O , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Rb_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Al_2O_3 , Cs_2O und V_2O_3 . Die mit der EMS nicht messbaren Konzentrationen von Wasserstoff und Berylliumoxid wurden mit $\text{H} = 0,85\%$ und $\text{BeO} = 13,6\%$ fixiert. Zur Messung wurde das Programm „Beryll-Mainz“ modifiziert, welches die folgenden Referenzmaterialien verwendet: Albit (Na), Pollucit (Cs), Diopsid (Ca, Mg), künstliches Glas (Rb), Sillimanit (Al, Si), Eskolait (Cr), Orthoklas (K), Perovskit (Mn, Ti) und Eisenoxid (Fe) verwendet. Die genauen Geräteeinstellungen des jeweiligen Messprogrammes sind dem Anhang zu entnehmen.

3.3.3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)

Zum Vergleich wurden für einige Proben weitere chemische Analysen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Diese Messungen wurden an der RFA der Deutschen Stiftung Edelsteinforschung (DSEF) in Idar-Oberstein durchgeführt, wobei es sich um ein energiedispersives Gerät mit der Bezeichnung *Thermo Scientific ARL Quant'X EDXRF* handelt. Hierbei ist anzumerken, dass die in gemmologischen Labors verwendeten Geräte zumeist mit niedrigeren Energien arbeiten, um unerwünschte Farbveränderungen zu vermeiden. Deshalb besitzen diese Geräte eine schlechtere Nachweisgrenze. Vorteil ist, dass die Proben absolut zerstörungsfrei und ohne spezielle Vorbereitungsmaßnahmen schnell analysiert werden können.

3.4. Spektroskopische Methoden und Grundlagen der Farbauswertung

Im Rahmen dieser Promotionsschrift wurden alle Proben mit einem Mikroskopphotometer untersucht. Der Unterschied im Aufbau dieses Gerätes im Vergleich zu UV/Vis/NIR-Spektrometern anderer Bauart wird nachfolgend gezeigt. Im Anschluss sollen die zur Auswertung der Absorptionsspektren verwendeten Programme vorgestellt werden.

3.4.1. UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Mit der UV/Vis/NIR-Spektroskopie wird das Absorptionsverhalten von Materialien im ultravioletten (UV), nah-infraroten (NIR) und sichtbaren (visible / Vis) Spektralbereich untersucht.

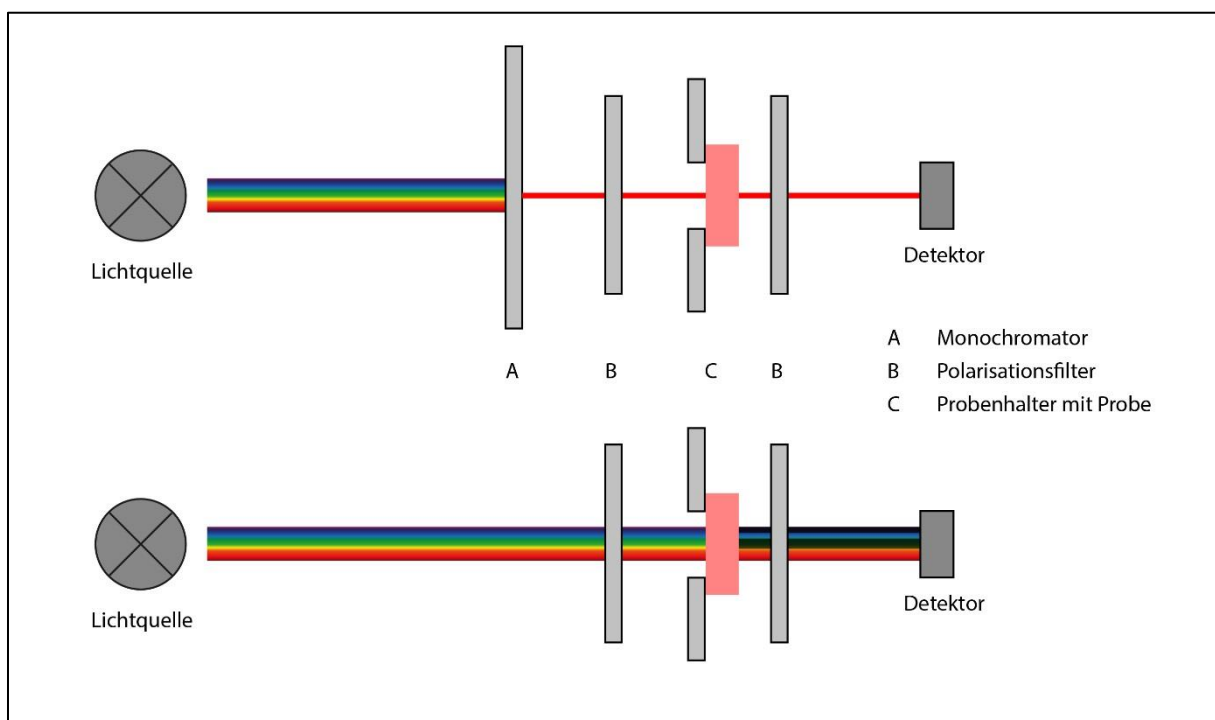


Abbildung 10: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus verschiedener UV/Vis/NIR-Spektrometer [modifiziert nach (Wehrmeister & Häger, 2005)].

Der vereinfachte Aufbau verschiedener UV/Vis/NIR-Spektrometer ist in Abbildung 10 gezeigt. Im einfachsten Fall besteht ein solches Gerät aus einer Lichtquelle, die Licht im gewünschten Spektralbereich aussendet, und einem Detektor, der misst wie viel Licht einer bestimmten Wellenlänge die Probe absorbiert bzw. transmittiert.

Um den Pleochroismus von doppelbrechenden Proben zu erfassen sind zusätzlich ein bzw. (je nach Geräteaufbau) zwei Polarisationsfilter nötig. Weiterhin wird in manchen Geräten ein Monochromator verwendet, der die Messung von einzelnen Wellenlängen ermöglicht.

Für diese Arbeit wurde hauptsächlich das UV/Vis/NIR-Spektrometer der AG Geomaterial- und Edelsteinforschung verwendet. Bei diesem Gerät von der Firma *J&M Analytika AG* deckt eine

Hg-Dampfampe den ultravioletten, eine Xenonlampe den sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich ab. Das Gerät ist an ein Mikroskop gekoppelt, mit dessen Hilfe auf die Probenoberfläche sowie durch die Probe hindurch fokussiert werden kann. Der Aufbau entspricht schematisch der in Abbildung 10 unten gezeigten Variante. Das von der Lichtquelle ausgesendete polychromatische Licht trifft ohne vorgeschalteten Monochromator auf die Probe, welche mit Hilfe eines Polarisationsfilters orientiert werden kann. Das Mikroskop ermöglicht eine genaue Analyse eines gewünschten Punktes. Der Messbereich entsprach circa dem Durchmesser eines LA-ICP-MS-Messkraters. Die Spektren wurden jeweils am entsprechenden LA-ICP-MS-Analysepunkt aufgenommen.

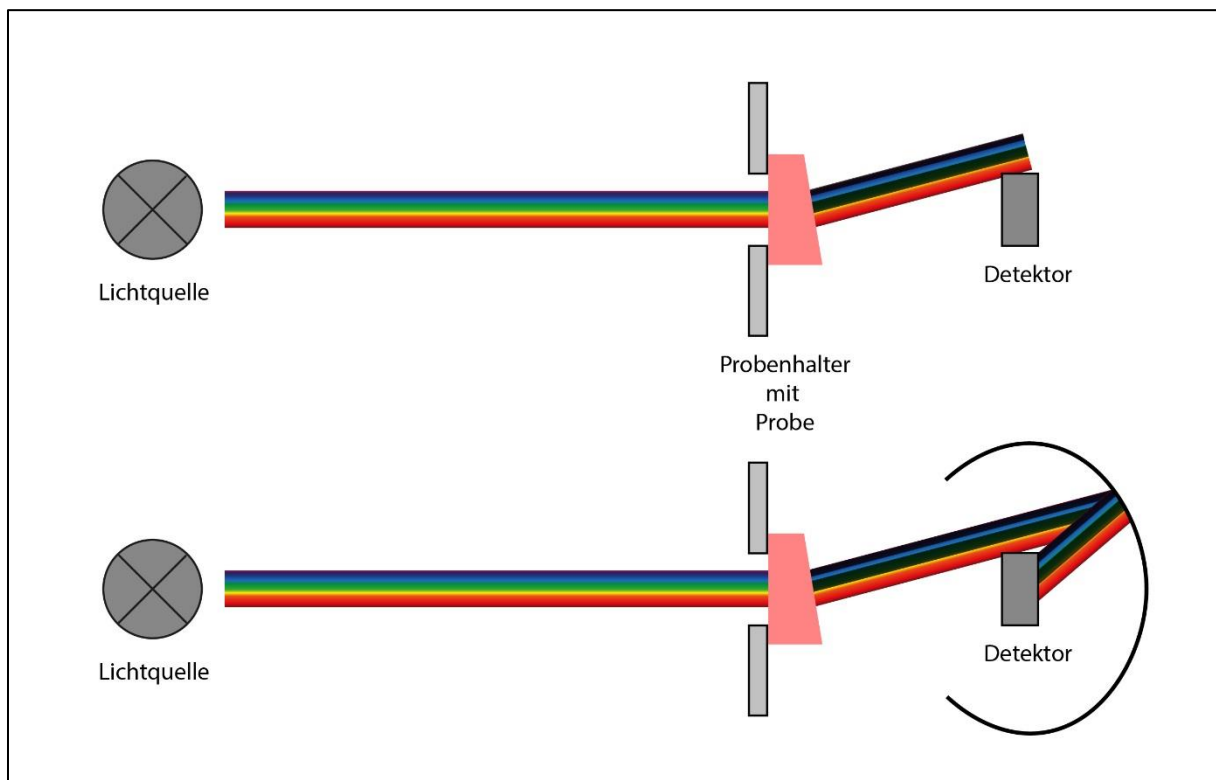


Abbildung 11: Vergleich eines Spektrometers ohne (oben) und mit (unten) Ulbricht-Kugel.

Nach dem Durchgang durch die Probe passiert der Lichtstrahl das Objektiv des Mikroskops und wird an einem Strahlteiler in die Bereiche UV/Vis und NIR aufgeteilt. Das noch immer polychromatische Licht wird nun durch zwei Lichtleiter zu zwei verschiedenen Detektoren zugeleitet, vor welchen sich jeweils ein Spiegelgitter befindet, an dem das Licht spektral aufgespalten wird. Als Detektor für den UV/Vis-Spektralbereich wird eine CCD („Charge Coupled Device) mit 1024 Pixeln eingesetzt, welche eine maximale Auflösung von circa 0,7 nm ermöglicht. Das Licht des NIR-Bereichs wird mit einem „InGaAs“ (Indium-Gallium-Arsenid)-Detektor mit 240 Pixeln analysiert. Hieraus resultiert eine Auflösung von circa 2 nm.

Jede untersuchte Probe wurde so orientiert, dass eine Messung E senkrecht c möglich war. Auch die Orientierung E parallel c wurde gemessen, jedoch konnte das reine Spektrum dieser

Orientierung nur bei exakter Probenorientierung gemessen werden (siehe Abschnitt „3.2. Probenvorbereitung“). Zur Messung wurden die Proben auf einem metallischen Objektträger platziert, der verhindert, dass Licht an der Probe vorbei scheint. Vor jeder Einzelmessung wurden ein Referenzspektrum und ein Darkscan (eine Messung, bei der das Licht durch die Okulare und nicht auf den Detektor geleitet wird) aufgenommen. Gemessen wurde über einen Wellenlängenbereich von 200 - 1600 nm mit einer Messanzahl von 40 Scans je Einzelspektrum.

Alle Absorptionsspektren, die für diese Arbeit gemessen wurden, wurden mit der Probenbezeichnung (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4) benannt. Wurden an einer Probe mehrere Spektren gemessen, so wurden diese analog den Messpunkten der LA-ICP-MS und EMS bezeichnet (z.B. Cr1-1, Cr1-2, etc.). Durch die Kürzel a und b wurden die unterschiedlichen Orientierungen angegeben (z.B. Cr1-1a, Cr1-1b, etc.). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Korundspektren auf der Abszisse im Spektralbereich von 42000 bis 10000 cm^{-1} dargestellt, die Ordinate (Absorptionskoeffizient) wurde zwischen -0,2 und 20 cm^{-1} aufgetragen. Die Beryllspektren wurden aufgrund des früheren Anstiegs zum Ultravioletten im Spektralbereich von 35000 bis 10000 cm^{-1} dargestellt. Die Ordinate (Absorptionskoeffizient) wurde analog der Korunde von -0,2 bis 20 cm^{-1} aufgetragen. Spektren, die zur Farbanalyse verwendet wurden, wurden in Wellenlänge (nm) und Absorbanz dargestellt, jeweils im ausgewerteten Spektralbereich von 380 bis 780 nm.

3.4.2. Auswertung der Absorptionsspektren

Absorptionsspektren werden in der Regel in Wellenlänge (in nm; 1 nm = 10^{-9} m) und Absorbanz A gemessen. Hierbei gilt:

$$A \text{ (dimensionslos)} = \log(I_0 / I) \text{ (I = Intensität mit Probe, } I_0 = \text{Intensität ohne Probe)}$$

Zur Auswertung wurden die Absorptionsspektren in Wellenzahl (in cm^{-1}) gegen den Absorptionskoeffizienten (ebenfalls in cm^{-1}) aufgetragen. Hierbei wurden folgende Umrechnungen verwendet:

$$\text{Wellenzahl} = 10.000.000 / \text{Wellenlänge}$$

$$\text{Absorptionskoeffizient (cm}^{-1}\text{)} = \text{Absorbanz (dimensionslos)} / \text{Schichtdicke d (in cm)}$$

Die Umrechnungen der Absorptionsspektren von Wellenlänge und Absorbanz in Wellenzahl und Absorptionskoeffizient wurde mit dem Programm *Microsoft Excel* durchgeführt. Anschließend wurden die Spektren mit dem Programm *MagicPlot pro* spektral gefittet. Hierbei wurde versucht das Spektrum mit Hilfe vieler Einzelkurven (Gauß- bzw. Lorentzkurven, aber

auch Konstanten) möglichst exakt mathematisch zu beschreiben. Das genaue Vorgehen beim Fitten wird in Abschnitt „4. Erstellung der Modelle und Vorstellung der Fitting-Parameter“ detailliert beschrieben.

3.4.3. Berechnung der Farbkoordinaten im L*a*b*-System

Die Farbauswertung und Berechnung der Farbkoordinaten wurde mit dem Programm *panorama Pro* von *LabCognition Analytical Software GmbH & Co. KG* durchgeführt. Dieses Programm bietet eine Softwareplattform zur Auswertung spektroskopischer Daten. Neben einer Vielzahl von anderen Funktionen bietet *panorama Pro* auch die Möglichkeit mathematischer Berechnungen sowie Farbanalysen und Farbvergleiche.

Da die Farbanalyse nur bei Darstellung Wellenlänge und Absorbanz möglich ist, wurden die mit *MagicPlot pro* in der Darstellung Wellenzahl und Absorptionskoeffizient gefitteten Spektren als .txt-Dateien exportiert, mit *Microsoft Excel* umgerechnet und anschließend zur Farbauswertung in *panorama Pro* überführt. Die errechneten Farbkoordinaten wurden erneut in *Microsoft Excel* überführt und dort in x-y-Diagrammen geplottet. Mit Hilfe des *Adobe Illustrators* wurden diese Diagramme zur Darstellung farblich hinterlegt.

Die Farbauswertung mit *panorama Pro* wird nach den CIE 1976- und DIN/ISO-Normen (DIN 5033, DIN 6164 und DIN 6167) durchgeführt. Das Programm unterstützt verschiedene Farbmodelle zur Farbberechnung: CIE 1976, L*a*b*, L*u*v*, Hunter Lab (siehe <https://www.labcognition.com/en/Color.html>). Die CIE (franz. Commission Internationale de l'Éclairage) ist die Internationale Beleuchtungskommission. Sie wurde Anfang des 20. Jahrhunderts gegründet und ist von der ISO (von griech. isos = gleich; Internationale Organisation für Normung) als Standardisierungskörperschaft anerkannt. Ihre wichtigste Tätigkeit besteht in der Entwicklung des XYZ-Farbraumes (CIE-Normvalenzsystem der wahrnehmbaren Farben) und dessen Weiterentwicklungen (z.B. des L*a*b*-Systems) (siehe <http://cie.co.at/>).

Die Berechnung der Farbkoordinaten und die Farbdarstellung im Rahmen dieser Arbeit wurden nach dem L*a*b*-Farbmodell (auch: CIELAB, CIE L*a*b*, Lab-Farben) durchgeführt. Dieses Farbmodell ging durch eine rechnerische Transformation aus dem Normvalenzsystem hervor, als Annäherung an die empfindungsgemäße Gleichbeständigkeit im dreidimensionalen Farbraum. Zusätzlich bezieht es, im Gegensatz zu anderen Farbmodellen, eine Wahrnehmungskomponente ein (den Normalbetrachter).

Der L*a*b*-Farbraum beschreibt alle wahrnehmbaren Farben in einem dreidimensionalen Farbraum. Hierbei steht der Helligkeitswert L* senkrecht auf der Farbebene (a*, b*). Diese Farbebene wurde in Anwendung der Gegenfarbentheorie konstruiert: Die a*-Achse stellt die grün-rot-Werte dar, die b*-Achse die blau-gelb-Werte. Komplementärfarben stehen sich

jeweils um 180° gegenüber. Negative Werte stehen für Grün bzw. Blau. Durch die Koordinaten L^* , a^* , b^* wird somit ein Farbort für jede wahrnehmbare Farbe angegeben.

Die a^* -Werte erreichen Maximalwerte von circa +100 bis -170, b^* -Werte hingegen von +150 bis -100 (Richter, 1980). Zur Darstellung in dieser Arbeit wurden für a^* und b^* Maximalwerte von +100 bis -100 gewählt (Abbildung 12). Die L^* -Achse, die die Helligkeit beschreibt, nimmt Werte von 0 bis +100 an, mit den Endpunkten Weiß ($L^* = 100$) und Schwarz ($L^* = 0$). Dazwischen sind alle unbunten Farben (Grautöne) enthalten (Richter, 1980; CIE, 2007).

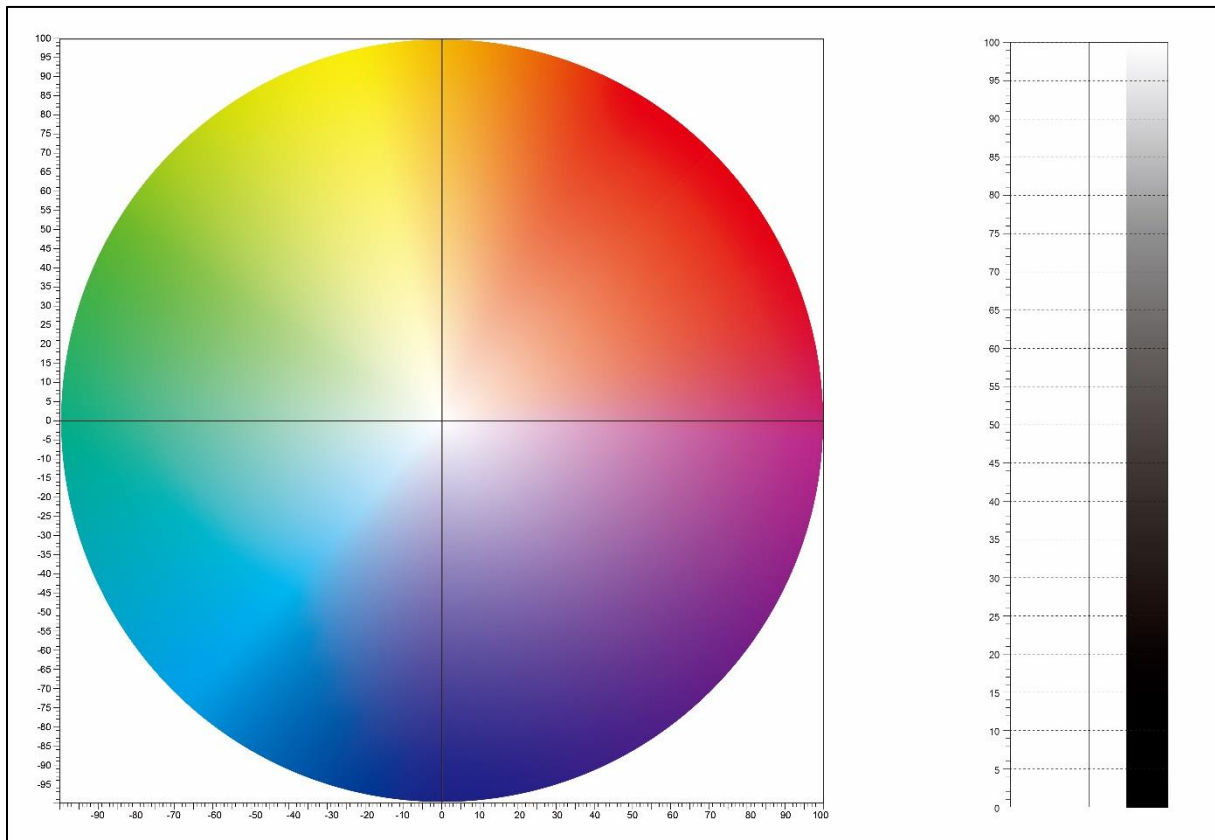


Abbildung 12: Der zur Darstellung der Farbkoordinaten im Rahmen dieser Arbeit verwendete a^*b^* -Farbkreis (links) mit zugehöriger Helligkeitsskalierung (rechts, L^*). a^* und b^* sind jeweils von -100 bis 100 skaliert, die Grauskala L^* von 0 bis 100.

Zur Berechnung der Farbkoordinaten ist zusätzlich die Auswahl einer Beleuchtungsquelle sowie eines Standardbeobachters notwendig:

Standardbeobachter

Da die Farbrezeptoren des menschlichen Auges ungleichmäßig auf der Netzhaut verteilt sind, ist es notwendig anzugeben, welcher Bereich auf der Netzhaut bei gleichbleibendem Licht dem Lichtreiz ausgesetzt ist. Diese Berücksichtigung des veränderten Wahrnehmens der Probe ist durch die Verwendung der 2°- bzw. 10°-Normspektralwertfunktionen gelöst. Diese geben an ob der Lichtreiz auf einer Zone von 2° bzw. 10° um die Sehachse wahrgenommen

wird (Richter, 1980; CIE, 2006b). Alle in dieser Arbeit angegebenen Farbkoordinaten beziehen sich auf den 2°-Standardbeobachter.

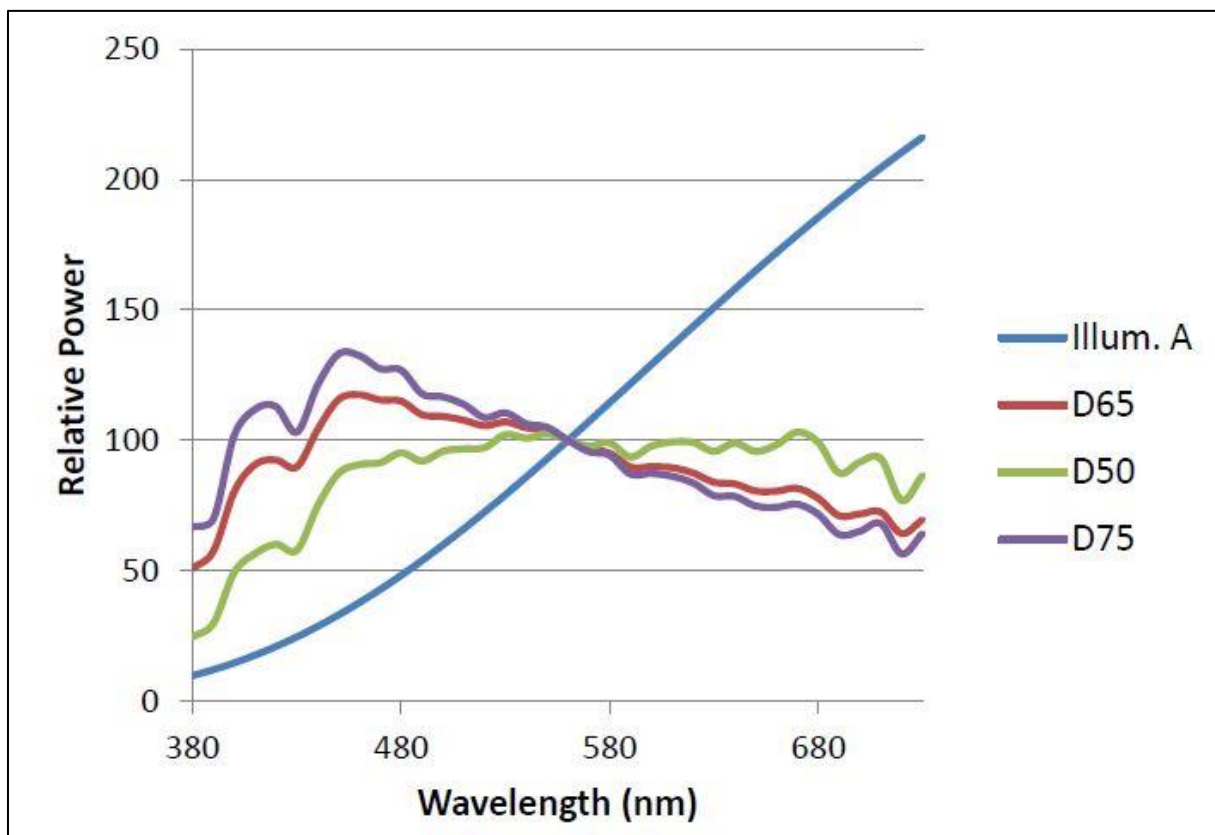


Abbildung 13: Relative spektrale Leistungsverteilung einiger CIE-Normlichtarten (Deshpande, 2015).

Beleuchtungsquelle

Durch die Verwendung von definierten Normlichtarten kann die Berechnung der Farbkoordinaten reproduzierbar wiedergegeben werden. Die CIE hat eine Vielzahl von Standardbeleuchtungen entwickelt, basierend auf ihren relativen spektralen Leistungsverteilungen. Gängige CIE-Normlichtarten sind beispielsweise D65, welches eine Phase des Tageslichts repräsentiert (Farbtemperatur 6500 K), D50 mit einer Farbtemperatur von 5000 K oder Leuchtmittel A (Farbtemperatur 2856 K) (CIE, 2006b). Abbildung 13 zeigt die relative spektrale Leistungsverteilung einiger CIE-Normlichtarten. In dieser Promotionschrift wurde stets die CIE-Normlichtart D65 verwendet.

Zur Berechnung der Farbkoordinaten wurde der Spektralbereich von 380 bis 780 nm gewählt. Die finalen Koordinaten errechnet das Programm aus dem Verhältnis der Absorbanz einer Probe bei der jeweiligen Wellenlänge und der relativen spektralen Leistung der gewählten Beleuchtungsquelle, unter Berücksichtigung des gewählten Standardbeobachters. Auf Einschränkungen und Probleme bei der Farbauswertung wird in Abschnitt „7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung“ eingegangen.

4. Erstellung der Modelle und Vorstellung der Fitting-Parameter

Im ersten Abschnitt des nachfolgenden Kapitels soll die Erstellung der Modelle für Chrom und Vanadium in Korund bzw. Beryll Schritt für Schritt vorgestellt werden. Der zweite Abschnitt stellt die einzelnen Fitting-Parameter vor und diskutiert diese kritisch.

4.1. Erstellung der Modelle für Cr³⁺ in Korund

Nachfolgend wird die Erstellung der Modelle für dreiwertiges Chrom in Korund detailliert vorgestellt, anhand der Orientierung E senkrecht c. Die angesprochenen Parameter werden in Abschnitt „6. Diskussion des Spectral Fittings“ detailliert diskutiert.

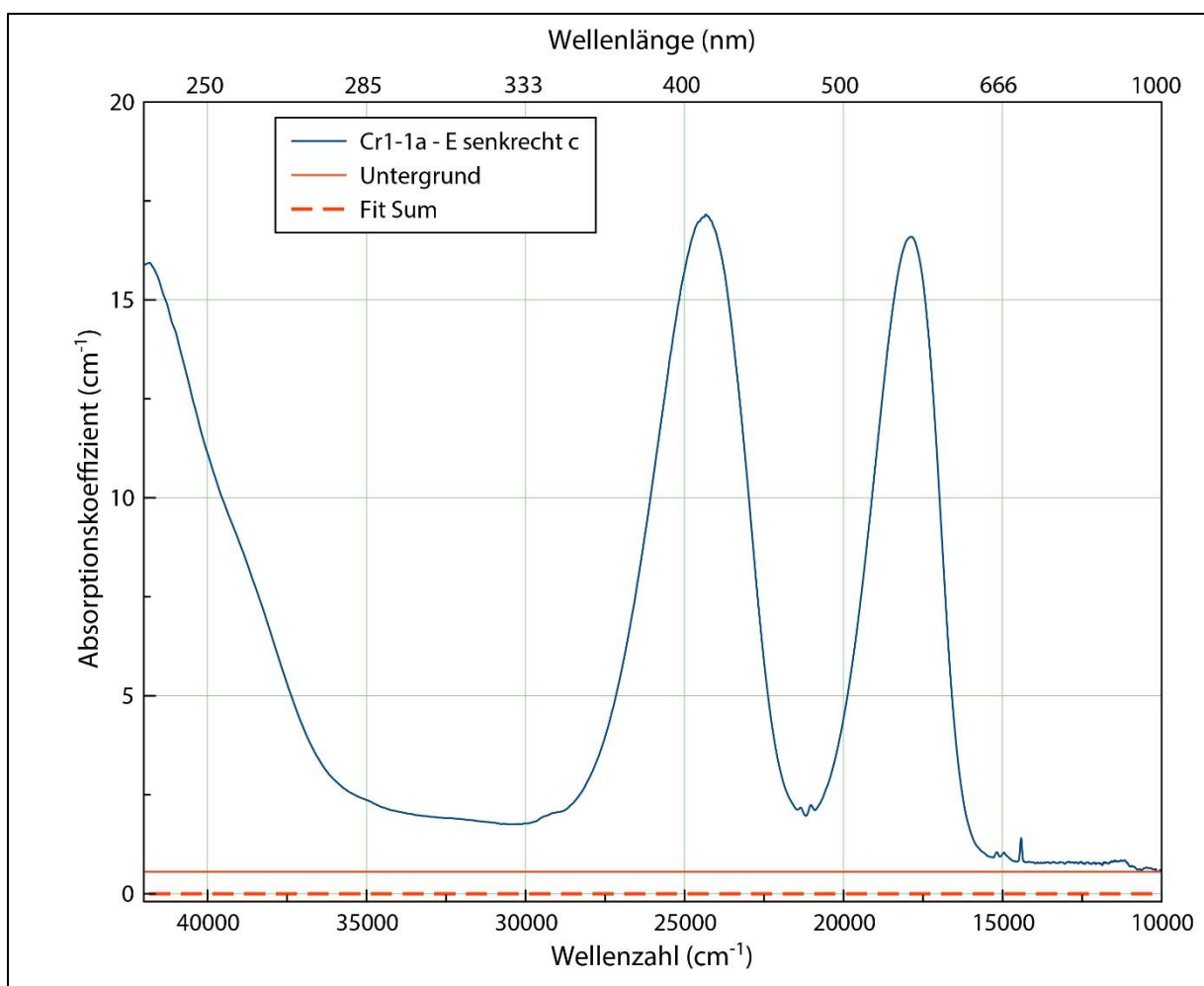


Abbildung 14: Erster Schritt beim spektralen Fitten: Untergrundkorrektur durch Subtraktion einer Konstanten.

Die Modelle für Cr³⁺ in Korund wurden mit Hilfe eines synthetischen Rubins (cr1), der nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt und ausschließlich mit Chrom dotiert wurde, erstellt. Nach Messung der Spektren wurde die Absorbanz wie in Abschnitt „3.4.2. Auswertung der Absorptionsspektren“ beschrieben in den Absorptionskoeffizienten und die Wellenlänge in Wellenzahl umgerechnet.

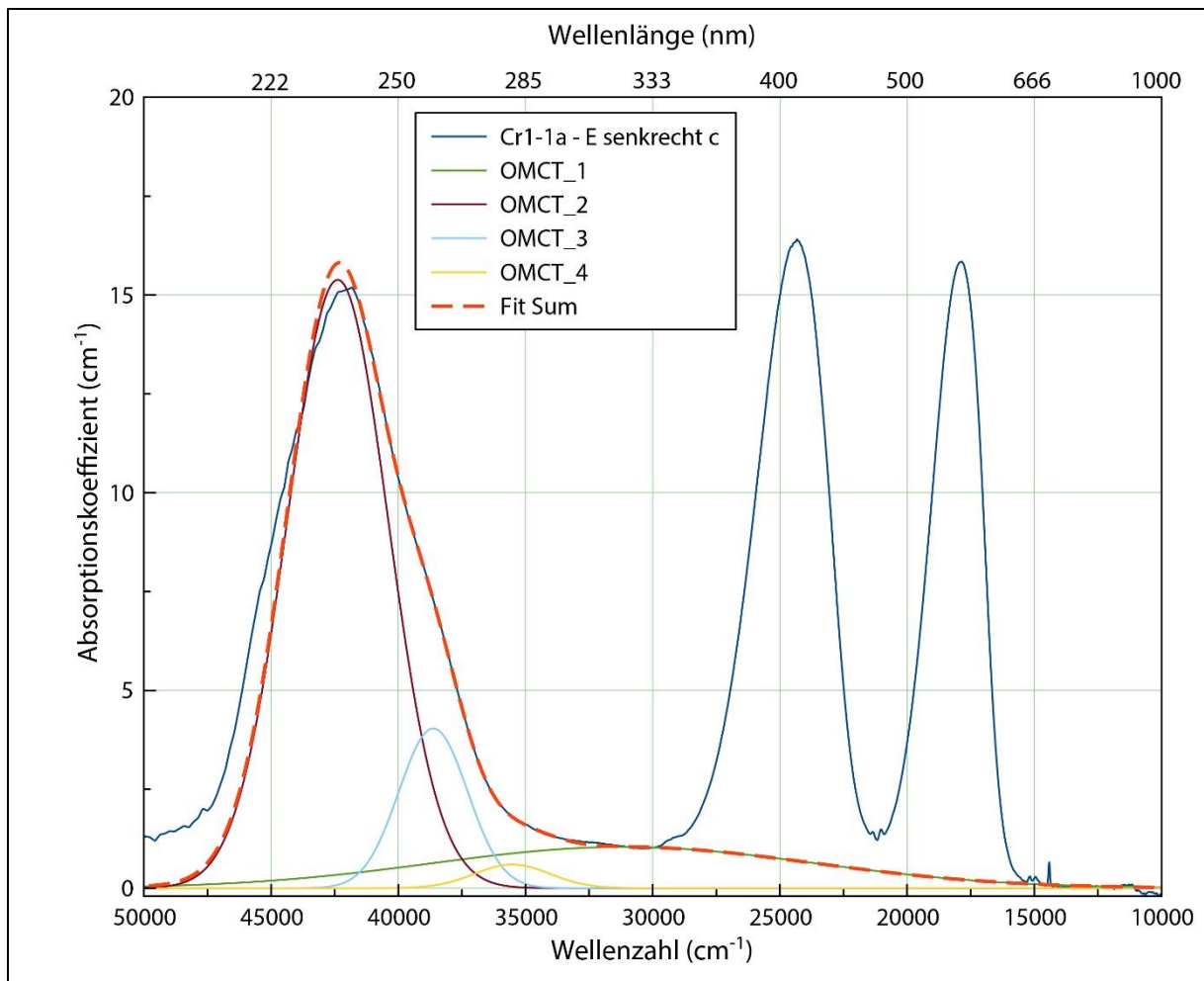


Abbildung 15: Zweiter Schritt beim spektralen Fitten: Modellierung des kontinuierlichen Anstiegs zum UV-Bereich sowie der Absorptionskante. Zu beachten sei, dass die Skalierung der x-Achse im Vergleich zu den anderen Absorptionsspektren geändert wurde.

Anschließend wurden die Spektren (gezeigt am Beispiel der Orientierung E senkrecht c) durch die nachfolgend beschriebenen Schritte gefittet; die einzelnen Parameter werden in Abschnitt „6. Diskussion des Spectral Fittings“ diskutiert:

1. Untergrundbearbeitung

Trotz Aufnahme eines Referenz- und eines Darkscans vor jeder Messung ist ein Untergrund während des Messvorgangs nicht auszuschließen. Hierfür gibt es verschiedene Ursachen (siehe Abschnitt „6.1. Untergrundbearbeitung“), gemeinsames Resultat ist eine erhöhte Gesamtintensität, die vom Gesamtspektrum abgezogen werden muss.

Der Untergrund wurde mittels einer konstanten Gerade an der tiefsten Stelle des Spektrums angelegt und abgezogen (Abbildung 14). Zu beachten ist, dass dieser Untergrund nicht materialspezifisch ist und für jedes Spektrum separat angepasst werden muss.

2. Anstieg zum UV-Bereich sowie Absorptionskante

In den Absorptionsspektren von Mineralen ist in der Regel durch das gesamte Spektrum ein kontinuierlicher Anstieg zum UV-Bereich hin zu beobachten. Bei kurzen Wellenlängen im violetten bis ultravioletten Spektralbereich steigt die Absorbanz bzw. der Absorptionskoeffizient stark an, bis die Probe schließlich so viel Licht absorbiert, dass der Detektor keines mehr detektieren kann. Dieser Punkt wird auch als „Absorptionskante“ bezeichnet, wobei es sich somit um die Durchlässigkeitsgrenze zum UV-Bereich hin handelt (Rossmann, 1988).

In den mit dem Mikroskopphotometer gemessenen Spektren ähnelt die Absorptionskante oftmals einem Peak (Abbildung 15). Die Form ist jedoch gerätebedingt (T. Häger, pers. Komm.) und wird verursacht durch die Kombination aus der Stärke der Lichtquelle, sowie der Durchlässigkeit der Okulare. Aus dem Referenzspektrum ergibt sich hieraus, dass ab circa 225 nm gar kein Licht mehr den Detektor erreicht (Anhang 1).

Gefittet werden kann somit lediglich der Anstieg zum UV hin. Die Absorptionskante der an Probe cr1 gemessenen Absorptionsspektren liegt bei etwa 42000 cm^{-1} . Bei keiner anderen Korundprobe war diese Kante weiter ins UV verschoben, weshalb alle anderen Korundspektren zum Vergleich ab 42000 cm^{-1} dargestellt wurden.

Für die Absorptionsspektren der Probe cr1 wurde der kontinuierliche Anstieg zum UV sowie die Absorptionskante mit vier Gaußkurven gefittet, die mit OMCT_1 bis OMCT_4 (OMCT = Oxygen-Metal-Charge-Transfer) bezeichnet wurden. Zu beachten sei, dass diese vier Kurven im späteren Verlauf der Arbeit nicht als Einzelkurven interpretiert werden, sondern in ihrer Summe als OMCT-Bandensystem (siehe Abschnitt „6.2. Oxygen-Metal-Charge-Transfer-Banden (OMCT-Banden)“). Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass ein weiterer Effekt, der sogenannte Tyndall-Effekt, einen Anstieg zum UV verursachen kann (Wehrmeister & Häger, 2005; Häger, 2018). Für Probe cr1 geht der Tyndall-Effekt im OMCT-Bandensystem unter und ist deshalb nicht separat aufgeführt. Bei manchen Proben ist er jedoch zu kleinerer Wellenzahl verschoben und wird als eigene Kurve behandelt (siehe Abschnitt „6.3. Tyndall-Effekt“).

3. Chrombanden

Im nächsten Schritt wurde der letzte Parameter, die eigentlichen Cr^{3+} -Banden, gefittet (Abbildung 16). Aufgrund der Asymmetrie der spin-erlaubten Chrombanden wurden unter beiden jeweils zwei Gaußkurven platziert. Anschließend wurden die jeweiligen Spektralbereiche gefittet. Das in Abbildung 16 gezeigte Verhältnis zwischen beiden Kurven entspricht der mathematisch besten Lösung für die entsprechende Chrombande. Anzumerken sei auch hier, dass die als Cr1 - Cr4 bezeichneten Kurven

nachfolgend nicht einzeln, sondern in ihrer Summe (Cr1 + Cr2 und Cr3 + Cr4) interpretiert werden (siehe Abschnitt „6.4. Chrom- und Vanadiumbanden“).

Der spin-verbotene Übergang bei 693 nm (14430 cm^{-1}) wurde mit einer Lorentzkurve gefittet (Cr5). Hierbei handelt es sich eigentlich um eine Doppelbande, welche aufgrund der spektralen Auflösung der Absorptionsspektren jedoch nur als einzelner Peak erkennbar sind.

4. Erstellung des Modells

Im letzten Schritt wurde das eigentliche Modell mit Hilfe der Banden Cr1 - Cr5 erstellt. Hierzu wurden die x-Positionen sowie Halbwertsbreiten (HWHM = half width at half maximum) der Kurven fixiert. Anschließend wurde die Fläche der Kurve Cr1 gleich 1 gesetzt, die Flächen der anderen Kurven wurden als Vielfache davon ausgedrückt. Bei Verwendung des Modells zum Fitten von Absorptionsspektren bleibt dem Programm somit lediglich die Möglichkeit, die Amplituden der Kurven zu verändern, da die restlichen Parameter fixiert sind. Somit ändern sich deren Flächen, die Verhältnisse bleiben jedoch gleich. Die zum Erstellen des Cr^{3+} -Modells für Korund in der Orientierung E senkrecht c benötigten x-Positionen, Halbwertsbreiten und Faktoren sind in Tabelle 5 angegeben.

Zur Erstellung des Modells wurden der Anstieg zum UV-Bereich sowie die Absorptionskante anfangs manuell erstellt. Nach der Fertigstellung des Modells wurden alle Parameter der Banden OMCT_1 - OMCT_4 freigegeben und gefittet. Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen die Banden OMCT_1 - OMCT_4 und Cr1 - Cr5 nach diesem finalen Schritt.

Tabelle 5: Notwendige Parameter zur Erstellung des Cr^{3+} -Modells für Korund in der Orientierung E senkrecht c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Flächen verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
Cr1	24883,4971	1608,4006	11,9799	41021,3161	1,0000
Cr2	23750,9040	993,6511	5,7158	12091,3716	0,2948
Cr3	18500,1457	1119,8148	10,7029	25515,8900	0,6220
Cr4	17519,5337	735,6506	8,4330	13207,1460	0,3220
Cr5	14415,6565	23,2832	0,6249	45,7099	0,0011

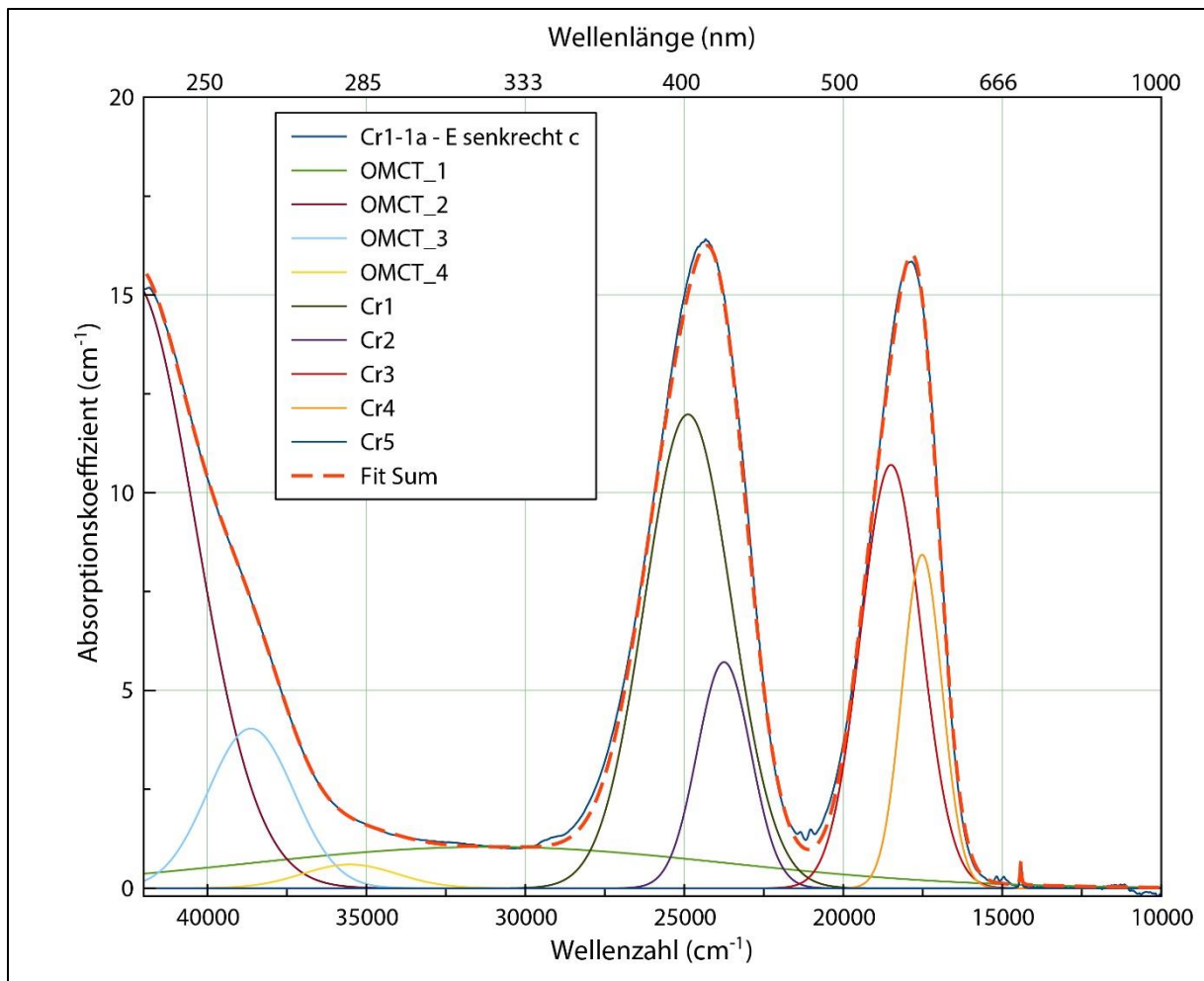


Abbildung 16: Dritter Schritt beim spektralen Fitten: Auswertung der spin-erlaubten und spin-verbotenen Chrombanden.

Zur Erstellung des Cr^{3+} -Modells für Korund in der Orientierung E parallel c wurde analog der oben beschriebenen Schritte vorgegangen. Bei Probe cr1 überstieg jedoch die Absorption der Chrombande bei 397 nm (25200 cm^{-1}) die Detektionsgrenze des Detektors, weshalb das Maximum der Bande verrauscht, d.h. nicht erkennbar war. Zum Fitten wurde deshalb der verrauschte Abschnitt des Spektrums gelöscht (Abbildung 17) und das Modell über die Flanken der Bande erstellt (Stephan, 2016). In der Orientierung E parallel c ist kein prominenter spin-verbotener Übergang sichtbar, weshalb das Modell hier auf die Banden Cr1pc - Cr4pc beschränkt ist (Abbildung 18).

Im Gegensatz zum Modell für die Orientierung E senkrecht c wurden hier die Amplituden der Kurven Cr1pc - Cr4pc miteinander verknüpft. Durch die Fixierung der x-Position und Halbwertsbreite macht dies jedoch keinen Unterschied. Die zur Erstellung des Cr^{3+} -Modells in der Orientierung E parallel c benötigten Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Notwendige Parameter zur Erstellung des Cr^{3+} -Modells in Korund in der Orientierung E parallel c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
Cr1pc	24998,8798	1611,5227	24,5771	84319,6015	1
Cr2pc	23078,7724	548,4374	1,7622	2057,4929	0,0717
Cr3pc	18846,0467	1059,2441	3,6399	8208,1112	0,1481
Cr4pc	17907,0118	807,0592	3,0525	5244,6814	0,1242

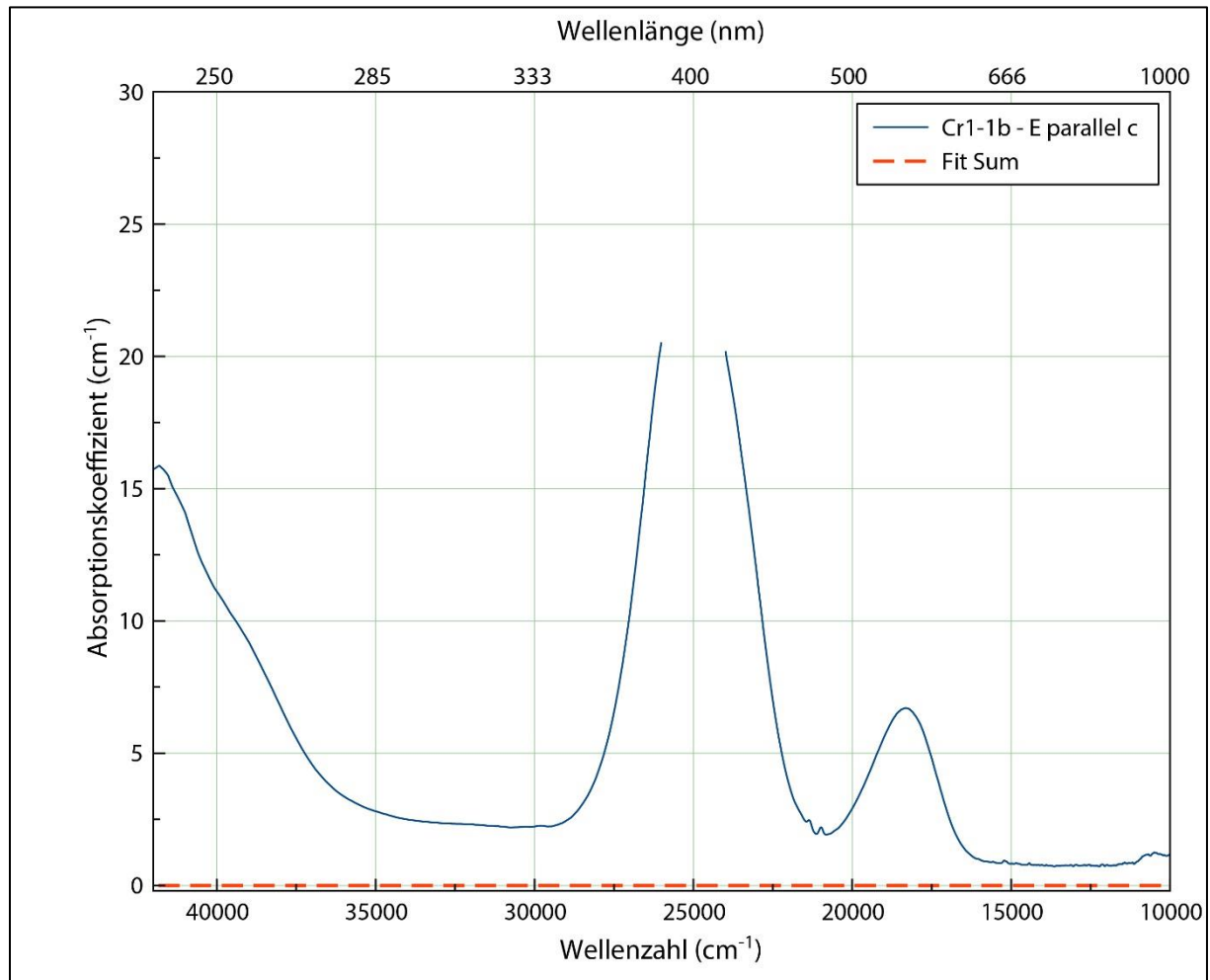


Abbildung 17: Absorptionsspektrum der Probe cr1 (E parallel c) vor der Bearbeitung mit MagicPlot Pro. Das Maximum der Chrombande bei 25200 cm^{-1} wurde gelöscht, da das Spektrum in diesem Bereich verrauscht war. Gefittet wurde über die Flanken der Bande.

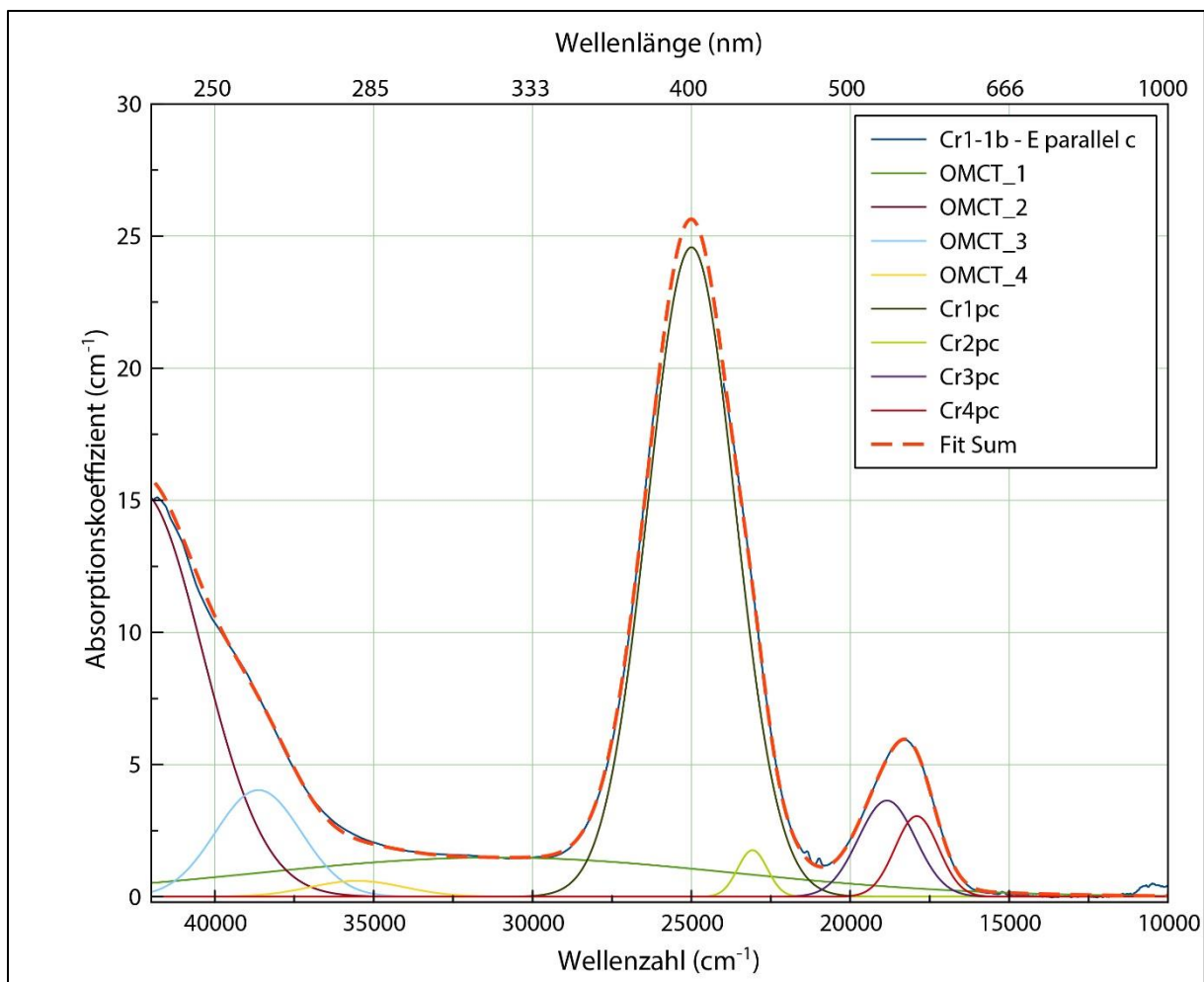


Abbildung 18: Finaler Fit der Probe cr1 (E parallel c). Zu beachten ist, dass die Ordinate bis zu einem Absorptionskoeffizienten von 30 cm^{-1} skaliert ist.

4.2. Erstellung der Modelle für V^{3+} in Korund

Zur Erstellung der Modelle für V^{3+} standen mehrere mit Vanadium dotierte Proben zur Verfügung. Die Modelle wurden anhand der Probe v6 erstellt.

Auch die Modelle für V^{3+} in Korund wurden analog den in Abschnitt „4.1. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Korund“ beschriebenen Schritten erstellt. Ähnlich Cr^{3+} in Korund sind auch die spin-erlaubten Vanadiumbanden asymmetrisch, weshalb auch hier zwei Gaußkurven je Bande verwendet wurden. Prominente spin-verbotene Übergänge wurden nicht beobachtet. Die Banden V1 - V4 sowie V1pc bis V4pc wurden über die Amplitude miteinander verknüpft.

Die Parameter zum Erstellen der Modelle sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 aufgeführt, Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die fertigen Modelle.

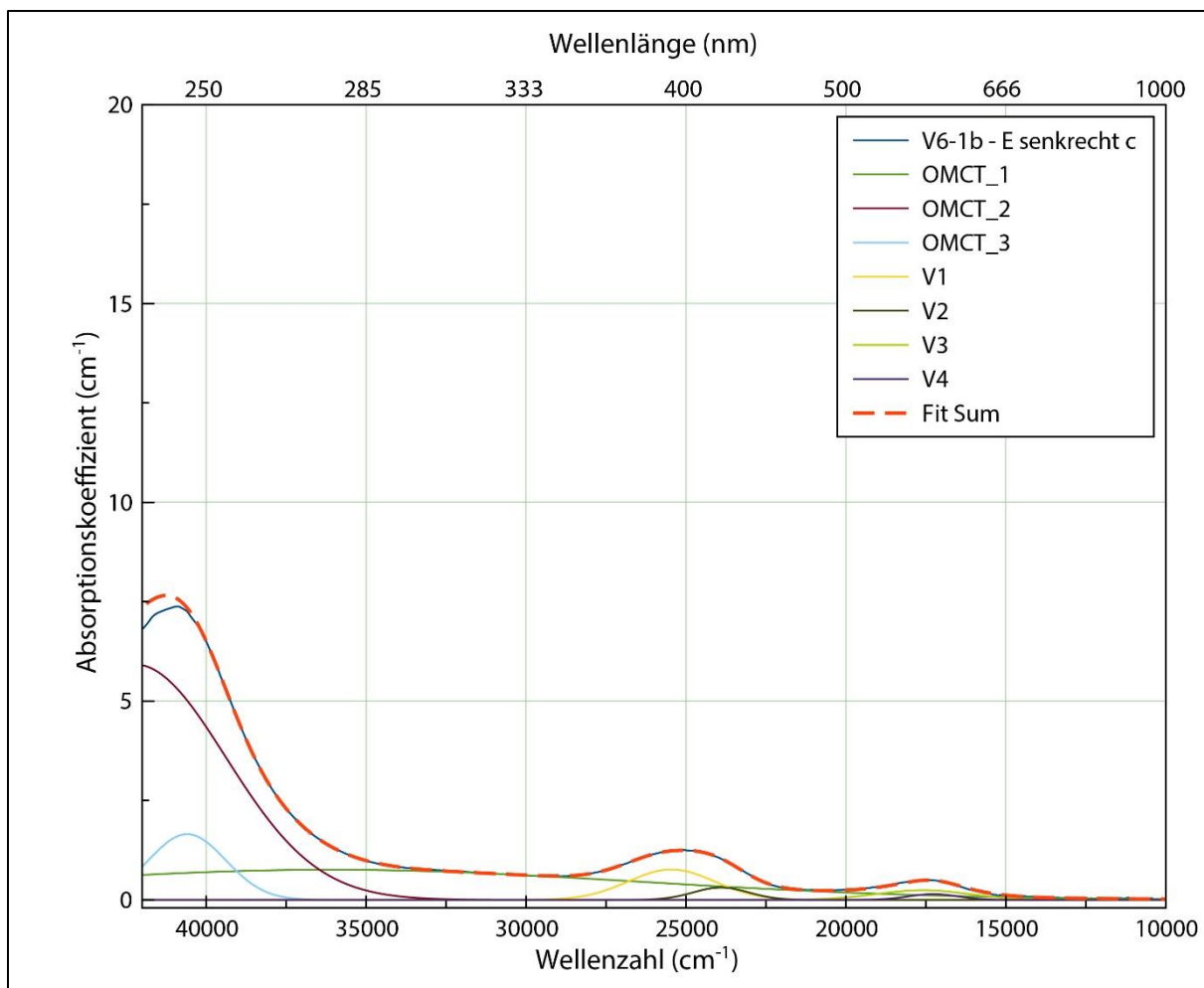


Abbildung 19: Erstellung des V^{3+} -Modells in Korund in der Orientierung E senkrecht c.

Tabelle 7: Notwendige Parameter zur Erstellung des V^{3+} -Modells in Korund in der Orientierung E senkrecht c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
V1	25456,4288	1587,6519	0,7624	2576,9940	1,0000
V2	23906,7865	1016,7885	0,3090	668,8222	0,4052
V3	17591,8201	1693,0730	0,2423	873,4638	0,3178
V4	17268,3807	907,0965	0,1434	276,8356	0,1880

Tabelle 8: Notwendige Parameter zur Erstellung des V^{3+} -Modells in Korund in der Orientierung E parallel c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
V1pc	25917,2984	1657,6565	1,2478	4403,4135	1,0000
V2pc	24532,7385	1338,2651	2,7475	7827,7090	2,2019
V3pc	19052,4227	928,6817	0,0851	168,2466	0,0682
V4pc	17330,0567	1156,1480	0,3347	823,6963	0,2682

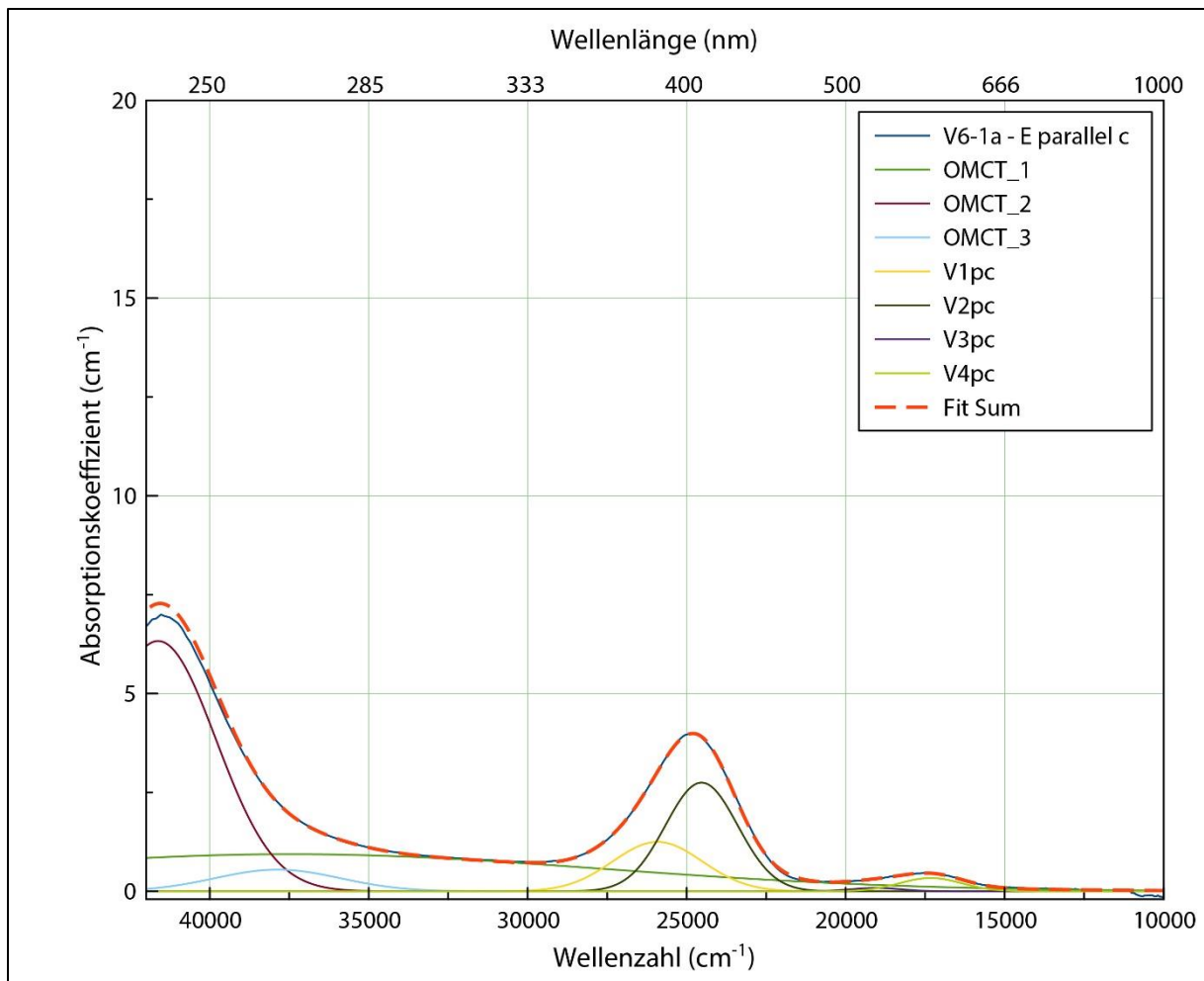


Abbildung 20: Erstellung des V^{3+} -Modells in Korund in der Orientierung E parallel c .

4.3. Erstellung der Modelle für V^{3+} in Beryll

Die Erstellung der Beryll-Modelle gestaltete sich schwieriger. Da kein vanadiumhaltiger, chromfreier synthetischer Beryll zur Verfügung stand, wurden vanadiumhaltige Berylle aus Salininha, Brasilien zur Untersuchung ausgewählt. In der Literatur sind für diese Steine sehr geringe bis keine Chromgehalte beschrieben (Bastos, 1965; Belem, 1965; Sinkankas, 1975). Analysen der vier ausgewählten Proben (vb1 - vb4) ergaben tatsächlich keine bis zu vernachlässigende (max. 10 ppm) Chromgehalte. Zur Erstellung der Modelle wurde, aufgrund der mit Abstand höchsten Vanadiumgehalte (ca. 4860 ppm), Probe vb1 ausgewählt.

Im ersten Schritt wurde, analog des in Abschnitt „4.1. Erstellung der Modelle für Cr³⁺ in Korund“ beschriebenen Vorgehens, der Untergrund, anschließend die OMCT-Banden bearbeitet (Abbildung 21).

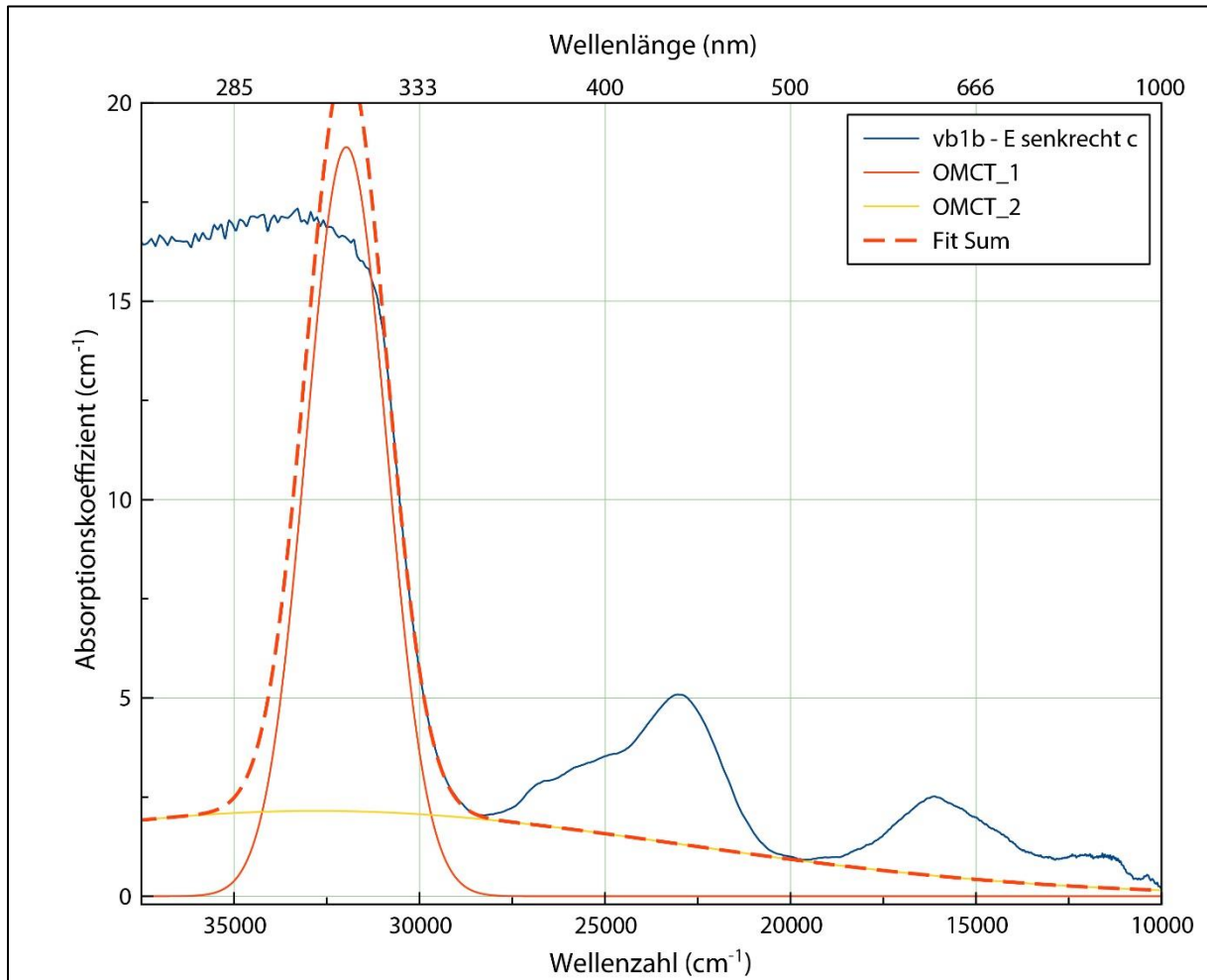


Abbildung 21: Untergrundbearbeitetes Absorptionsspektrum der Probe vb1 in der Orientierung E senkrecht c nach Anpassung der OMCT-Banden.

Da die Proben aus Salininha, Brasilien deutliche Eisengehalte besitzen, mussten die Absorptionsbanden beider Chromophore berücksichtigt werden. Für die Orientierung E senkrecht c wurden deshalb für jede in der Literatur genannte Absorptionsbande die in Tabelle 9 genannten Gaußkurven eingefügt.

Tabelle 9: Die aus der Literatur entnommen Peakpositionen zum Erstellen des V³⁺-Modells in Beryll (E senkrecht c) im Vergleich zu den mit MagicPlot pro gefitteten Peakpositionen.

soll (nm)	Ursache	Literaturstelle(n)	gefittet
371 / 372 nm 26954 / 26882 cm ⁻¹	Fe ³⁺ , spin-verboten	(Taran & Rossman, 2001) (Taran & Vyshnevskyi, 2019)	372,3 nm 26855 cm ⁻¹
428 nm 23364 cm ⁻¹	Fe ³⁺ , spin-verboten	(Taran & Rossman, 2001) (Taran & Vyshnevskyi, 2019)	426,6 nm 23443 cm ⁻¹
830 - 833 nm 12048 - 12004 cm ⁻¹	Fe ²⁺ , spin-erlaubt	(Platonov, et al., 1978) (Taran & Rossman, 2001) (Taran & Vyshnevskyi, 2019)	853,7 nm 11713 cm ⁻¹
395 nm 25316 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	396,4 nm 25225 cm ⁻¹
430 nm 23255 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	438,5 nm 22806 cm ⁻¹
605 nm 16529 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	606,8 nm 16479 cm ⁻¹
680 nm 14706 cm ⁻¹	verm. V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	677,9 nm 14750 cm ⁻¹

Die der Literatur entnommenen Peakpositionen passten z.T. nicht exakt zu den gemessenen Positionen, weshalb die x-Koordinaten der eingefügten Gaußkurven beim Fitten nicht fixiert wurden. Nach dem Platzieren der Kurven wurde das Spektrum im Bereich von 28400 - 11000 cm⁻¹ gefittet. Die in Tabelle 9 genannten Peakpositionen entsprechen dem Ergebnis.

Im nächsten Schritt wurde das Modell erstellt, indem die Amplituden der Vanadiumbanden miteinander verknüpft wurden (Tabelle 9). Die Halbwertsbreiten und x-Positionen der Eisen- und Vanadiumbanden wurden anschließend fixiert, danach wurde das gesamte Spektrum unter Freigabe aller Parameter der OMCT-Banden erneut im Spektralbereich von 31200 - 11000 cm⁻¹ gefittet.

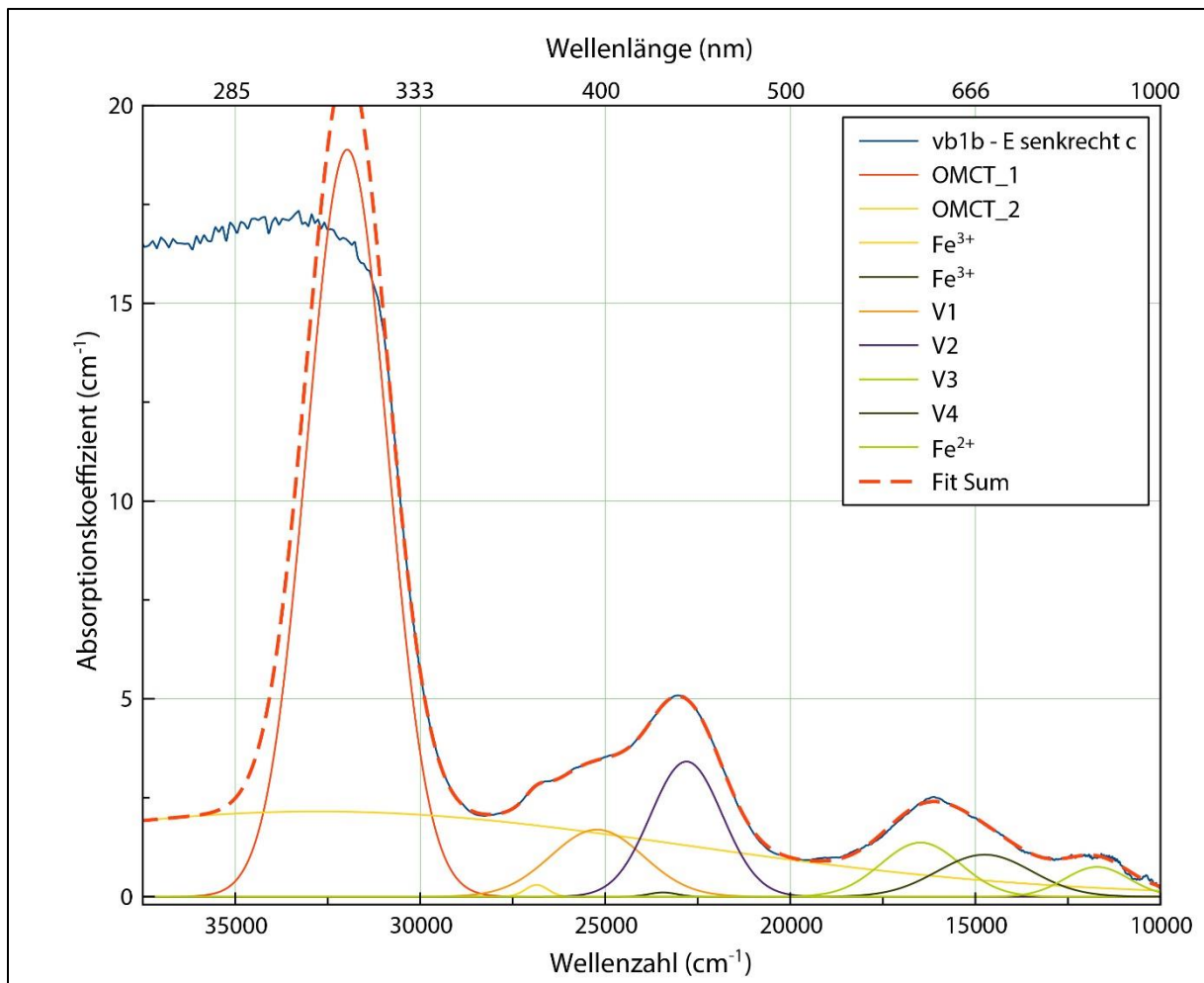


Abbildung 22: Erstellung des V^{3+} -Modells in Beryll in der Orientierung E senkrecht c .

Tabelle 10: Notwendige Parameter zur Erstellung des V^{3+} -Modells in Beryll in der Orientierung E senkrecht c . Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
V1	25225,1942	1472,4871	1,6933	5308,2435	1,0000
V2	22806,9565	1138,3919	3,4141	8274,1889	2,0162
V3	16479,7002	1263,6501	1,3643	3670,3145	0,8057
V4	14750,2608	1500,3516	1,0589	2282,2974	0,6253

Zur Erstellung des Modells für die Orientierung E parallel c wurde gleichermaßen vorgegangen. Die der Literatur entnommenen Peakpositionen sind in Tabelle 11 aufgelistet, wiederum im Vergleich mit den gefitteten Positionen. Die im Rahmen dieser Arbeit gefitteten Eisenbanden wurden auch mit für Aquamarine erstellten Modellen (Anhang 2 und Anhang 3), die zurzeit für ein Gemeinschaftsprojekt von DGemG und DSEF unter maßgeblicher Beteiligung des Autors bearbeitet werden, verglichen. Hierbei fielen zwei Banden auf, die auch in diese Arbeit übernommen wurden, für die aber noch keine Zuordnung in der Literatur gefunden wurde. In Tabelle 11 sind beide Banden mit „?“ gekennzeichnet. Tabelle 12 zeigt die notwendigen Parameter zum Erstellen des Modells E parallel c, Abbildung 23 das gefittete Spektrum dieser Orientierung.

Tabelle 11: Die aus der Literatur entnommen Peakpositionen zum Erstellen des V³⁺-Modells in Beryll (E parallel c) im Vergleich zu den mit MagicPlot pro gefitteten Peakpositionen.

soll (nm)	Ursache	Literaturstelle(n)	gefittet
428 nm 23364 cm ⁻¹	Fe ³⁺ , spin-verboten	(Taran & Rossman, 2001) (Taran & Vyshnevskiy, 2019)	428,1 nm 23360 cm ⁻¹
680 - 689 nm 14705 - 14514 cm ⁻¹	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ , Ladungstransfer	(Taran & Rossman, 2001) (Taran & Vyshnevskiy, 2019)	732,9 nm 13644 cm ⁻¹
?	?	?	853,3 nm 11719 cm ⁻¹
?	?	?	1006,1 nm 9939 cm ⁻¹
395 nm 25316 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	396,7 nm 25211 cm ⁻¹
430 nm 23255 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	435,5 nm 22962 cm ⁻¹
645 nm 15504 cm ⁻¹	V ³⁺ , spin-erlaubt	(Schmetzer, et al., 2006)	aufgrund der Asymmetrie mit zwei Gaußkurven gefittet

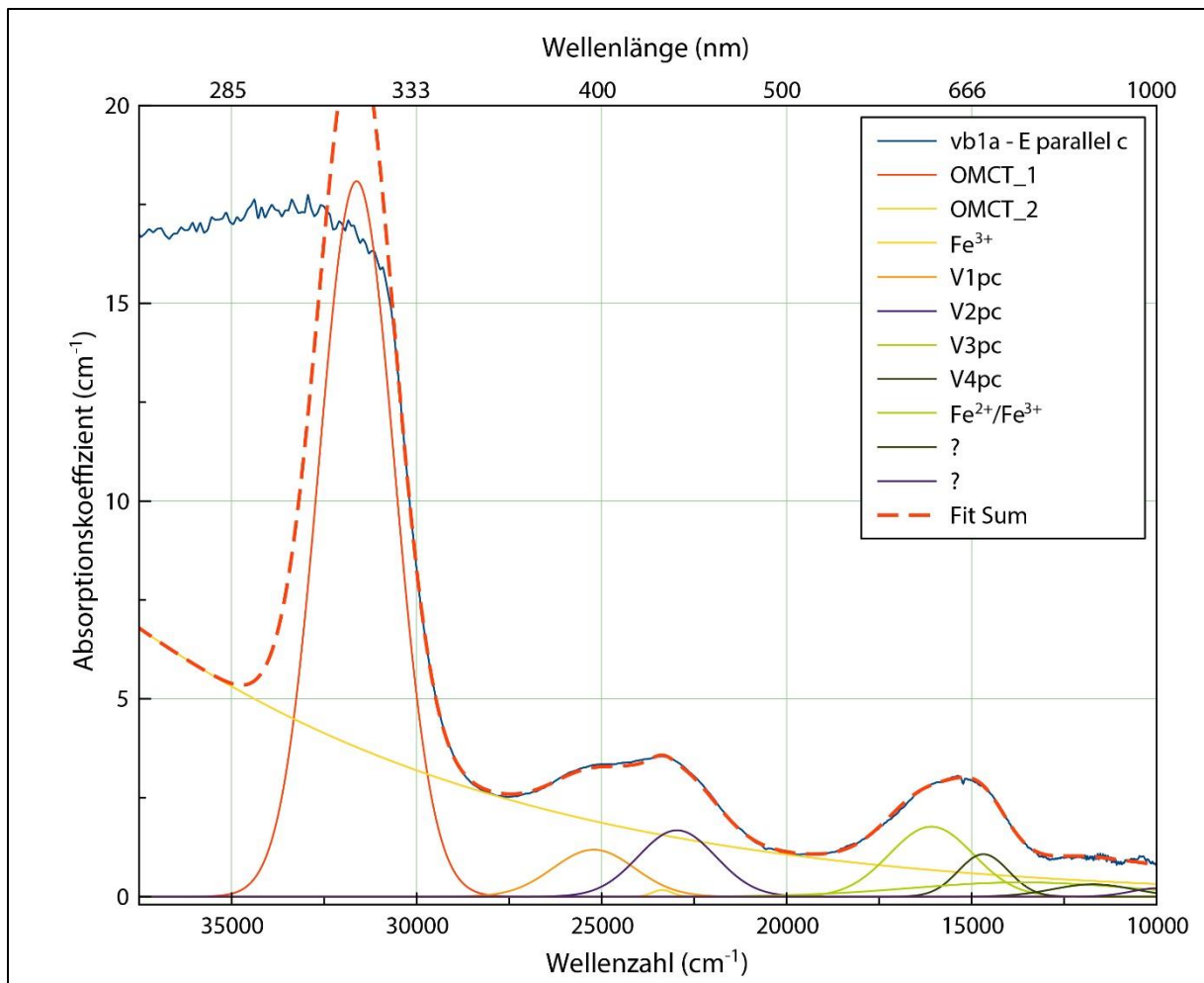


Abbildung 23: Erstellung des V^{3+} -Modells in Beryll in der Orientierung E parallel c.

Tabelle 12: Notwendige Parameter zur Erstellung des V^{3+} -Modells in Beryll in der Orientierung E parallel c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
V1pc	25225,1942	1472,4871	1,6933	5308,2435	1,0000
V2pc	22806,9565	1138,3919	3,4141	8274,1889	2,0162
V3pc	16479,7002	1263,6501	1,3643	3670,3145	0,8057
V4pc	14750,2608	1500,3516	1,0589	2282,2974	0,6253

4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll

Zur Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll wurde eine vanadiumfreie Flussmittelsynthese ausgewählt (sm11). Die Modelle für die Orientierungen E senkrecht und parallel c wurden analog dem in Abschnitt „4.1. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Korund“ für Cr^{3+} in Korund beschriebenen Vorgehen erstellt. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die beiden Modelle, in Tabelle 13 und Tabelle 14 sind die zum Erstellen der Modelle benötigten Parameter aufgeführt.

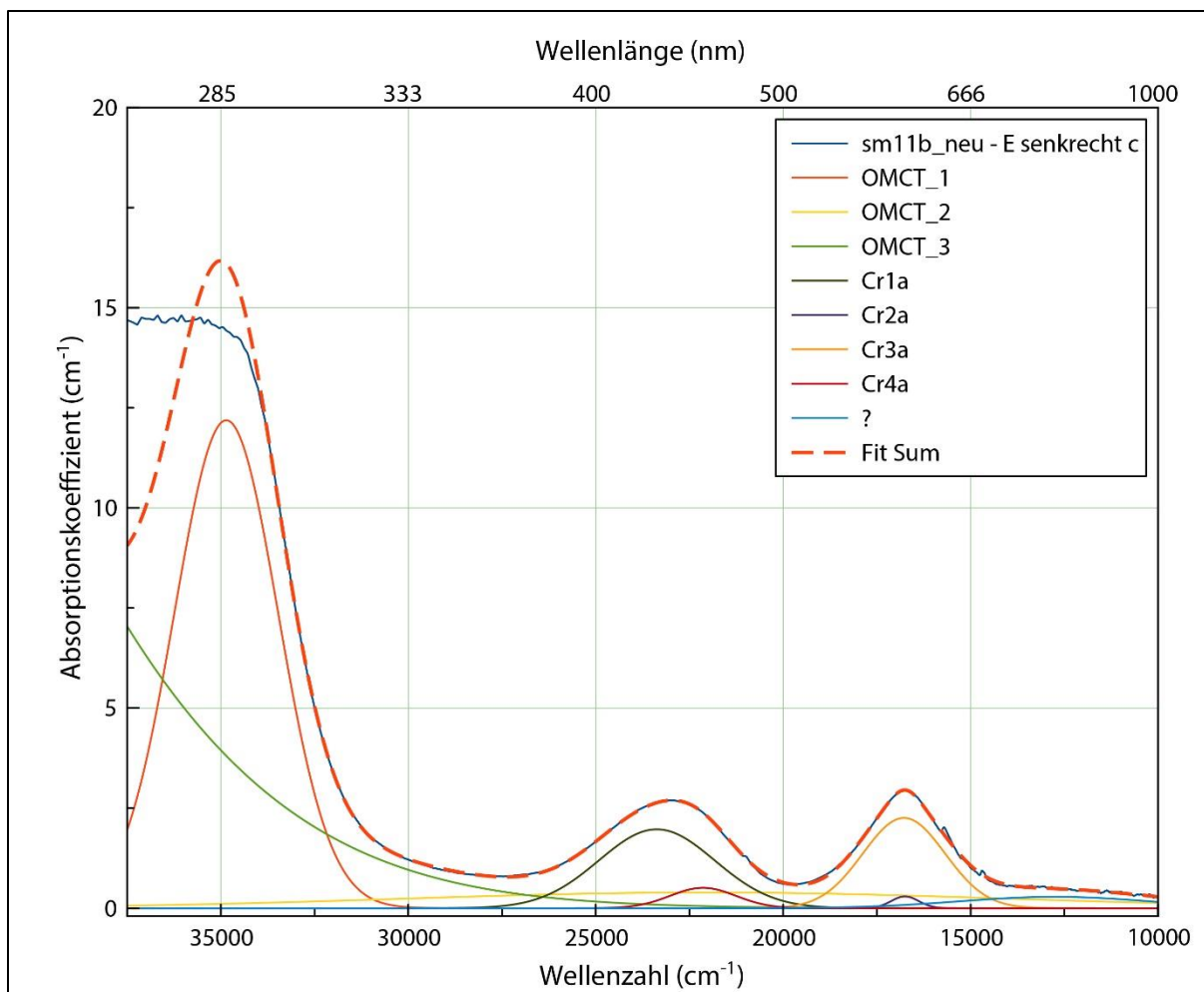


Abbildung 24: Erstellung des Cr³⁺a-Modells in Smaragd in der Orientierung E senkrecht c.

Tabelle 13: Notwendige Parameter zur Erstellung des Cr³⁺a-Modells in Beryll in der Orientierung E senkrecht c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
Cr1a	23371,4842	1816,9192	4,1391	16010,5761	1,0000
Cr2a	22138,6759	1035,9362	1,0682	2355,8874	0,2581
Cr3a	16777,6136	1291,0764	4,7348	13014,0889	1,1439
Cr4a	16751,0796	431,3909	0,6173	566,8892	0,1491

Tabelle 14: Notwendige Parameter zur Erstellung des Cr³⁺a-Modells in Beryll in der Orientierung E parallel c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
Cr1a_pc	23951,7285	1393,5038	1,8399	5458,4306	1,000
Cr2a_pc	22070,6223	932,9282	0,4577	909,0263	0,2488
Cr3a_pc	16936,2551	1280,4156	1,7675	4818,1888	0,9607
Cr4a_pc	15665,3133	802,3591	2,5248	4312,7665	1,3722

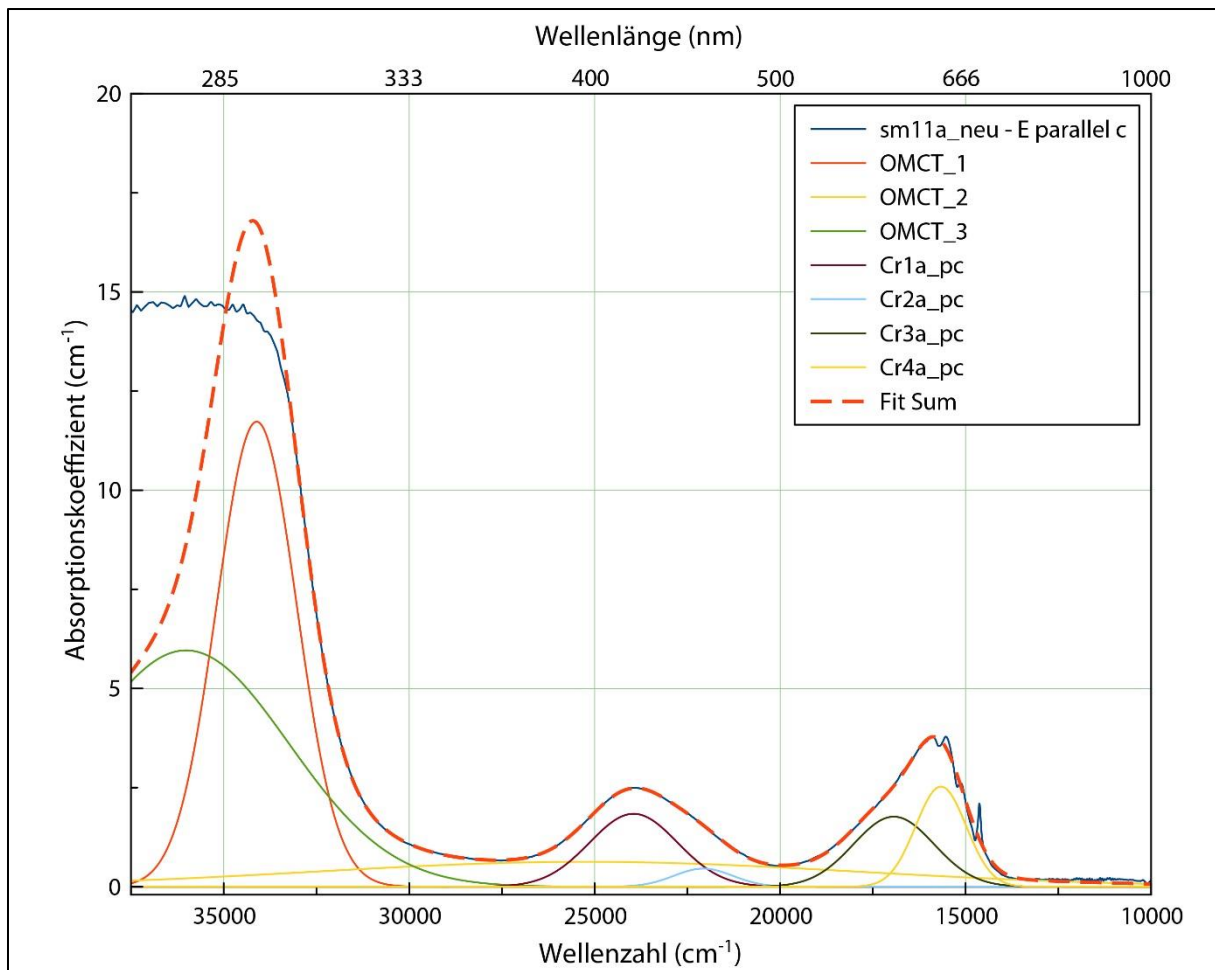


Abbildung 25: Erstellung des Cr³⁺a-Modells in Smaragd in der Orientierung E parallel c.

Bei der Anwendung der erstellten Cr³⁺-Modelle wurde festgestellt, dass bei einer der Proben (sm1) die Maxima der spin-erlaubten Chrombanden um circa 400 cm⁻¹ verschoben sind. Eine einfache Verschiebung der Banden des mittels der Flussmittelsynthese erstellten Modells unter Beibehaltung der restlichen Parameter reichte jedoch zum Fitten nicht aus, da auch die Symmetrie der Banden eine andere war. Aus diesem Grund wurde das mit der Flussmittelsynthese erstellte Modell Cr³⁺a genannt und wie folgt ein zweites Modell (Cr³⁺b) erstellt.

Das alternative Modell wurde mit Hilfe der Probe sm1 erstellt. Untergrund und OMCT-Banden wurden wie gehabt angepasst. Im Anschluss wurden die in Abschnitt „4.3. Erstellung der Modelle für V³⁺ in Beryll“ beschriebenen Eisenbanden eingefügt. Da die Probe, wie alle anderen ausgewählten natürlichen Smaragdproben, auch Vanadiumgehalte besitzt, wurde zudem auch das V³⁺-Modell in den entsprechenden Orientierungen eingefügt. Über die für Vanadium in Beryll erstellte Regressionsgerade zur Quantifizierung der Spektren („5.2. Test und Quantifizierung der Modelle für Beryll“) wurde dann die Amplitude der Kurve V1 errechnet (somit auch die Amplituden der anderen Vanadiumkurven). Abschließend wurden die „Reste“

der Spektren mit Hilfe von vier Gaußkurven gefittet und das alternative Cr³⁺-Modell für Beryll durch Verknüpfung der Amplituden der Kurven erstellt (Abbildung 26, sowie Tabelle 15). Aufgrund der geringen Probengröße konnten an Probe sm1 keine Flächen präpariert werden, die eine Messung E parallel c erlaubt hätten. Somit konnte kein alternatives Modell für die Orientierung E parallel c erstellt werden.

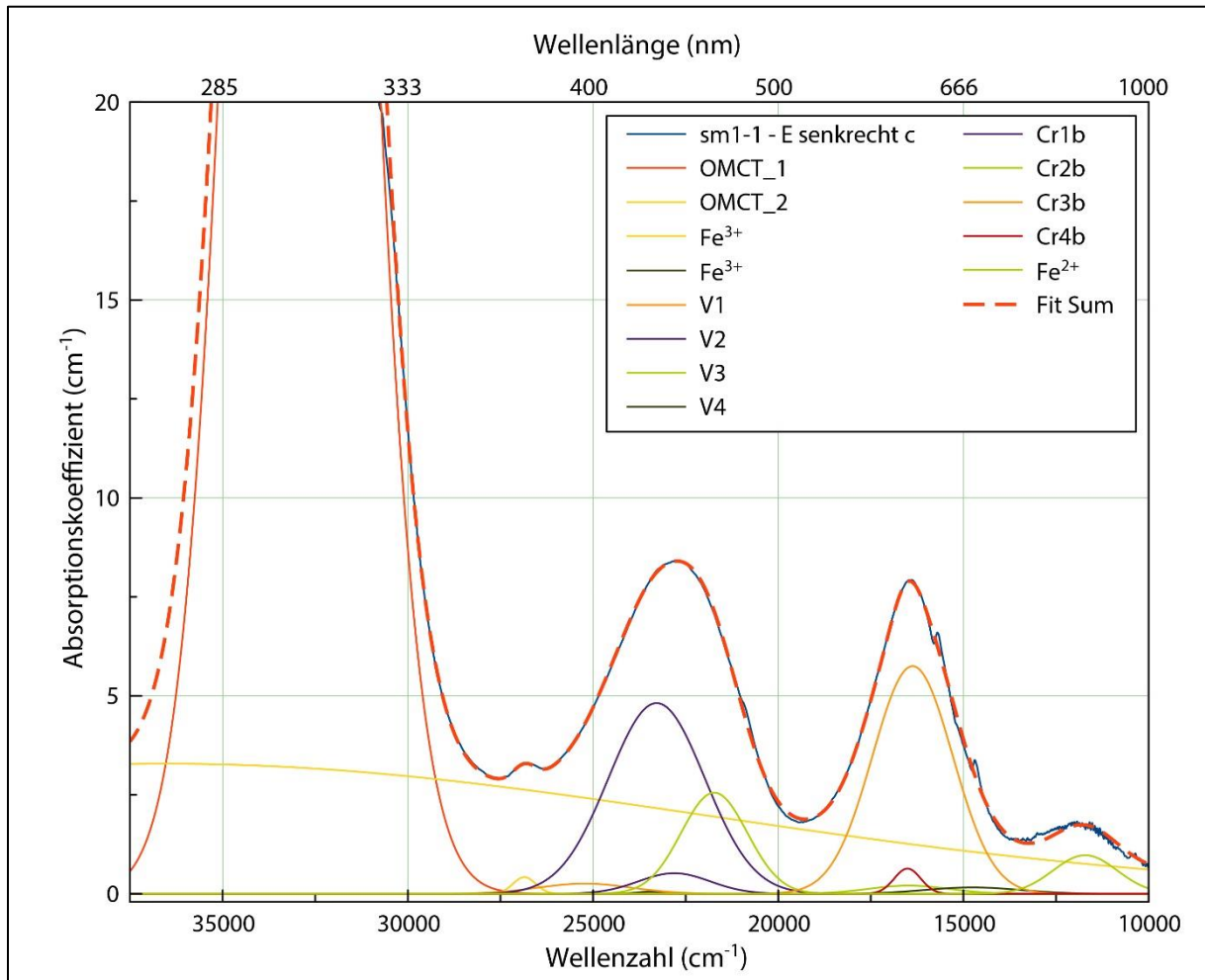


Abbildung 26: Erstellung des Cr³⁺b-Modells in Smaragd in der Orientierung E senkrecht c.

Tabelle 15: Notwendige Parameter zur Erstellung des Cr³⁺b-Modells in Beryll in der Orientierung E senkrecht c. Grau hinterlegt sind die zu fixierenden Parameter. Die Kurven wurden über die Amplitude verknüpft.

	x-Position	HWHM	Amplitude	Fläche	Faktor
Cr1b	23283,5548	1531,5071	4,8166	15704,2821	1,0000
Cr2b	21728,3850	1047,8327	2,5540	5697,4560	0,5303
Cr3b	16372,1840	1275,0197	5,7498	15607,4482	1,1938
Cr4b	16510,4294	420,2406	0,6268	569,6914	0,1322

5. Test und Quantifizierung der Modelle

Unter Zuhilfenahme der erstellten Modelle wurden die Absorptionsspektren diverser natürlicher und synthetischer Berylle und Korunde gefittet. Die Ergebnisse der Fits wurden anschließend mit den Chrom- bzw. Vanadiumkonzentrationen verglichen um die Anwendbarkeit der Modelle zu überprüfen.

Zum Fitten wurde jeweils, ähnlich wie bei der Erstellung der Modelle, wie folgt vorgegangen: Der Untergrund wurde bearbeitet, anschließend wurden die OMCT-Banden angeglichen und bei Bedarf eine weitere Gaußkurve für den Tyndall-Effekt hinzugefügt. Im nächsten Schritt wurden die entsprechenden Modelle eingefügt und gegebenenfalls die vorangehend angesprochenen Eisenbanden. Das Intervall, in dem gefittet werden soll, wurde jeweils kurz vor der Absorptionskante gestartet, anschließend wurde das Spektrum vom Programm gefittet. Hierbei wurden alle Parameter der OMCT-Banden (und ggf. des Tyndall-Effekts) freigegeben, sowie die Amplituden der Modelle. Zur Quantifizierung der Absorptionsspektren wurde insbesondere die Orientierung E senkrecht c berücksichtigt, da diese bei jeder Probe messbar ist, unabhängig von der Lage der optischen Achse. Die Ergebnisse aller Fits sind aus Übersichtsgründen der beigelegten CD zu entnehmen.

5.1. Test und Quantifizierung der Modelle für Korund

Zum Test der Cr^{3+} -Modelle in Korund wurden die Absorptionsspektren verschiedenster vanadiumfreier Korunde gefittet. Da Cr^{3+} in Korund ein sehr starkes Chromophor ist (siehe hierzu auch Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“), trat häufig das Problem auf, dass die Absorbanz der spin-erlaubten Chrombanden zu stark war, wodurch das Spektrum an entsprechender Stelle verrauscht war. In diesen Fällen wurde das Spektrum im verrauschten Spektralbereich gelöscht und über die Peakflanken gefittet (Stephan, 2016). Zur Quantifizierung der Modelle wurde jeweils die Chromkonzentration am entsprechenden Messpunkt gegen die Amplitude der Bande Cr1 aufgetragen (Abbildung 27, rote Punkte). Für die bereits in der Masterarbeit des Autors (Stephan, 2016) untersuchten Proben wurde die durchschnittliche Chromkonzentration verwendet. Bei sehr geringer Transparenz der Probe am jeweiligen Messpunkt wurde dieser ausgelassen.

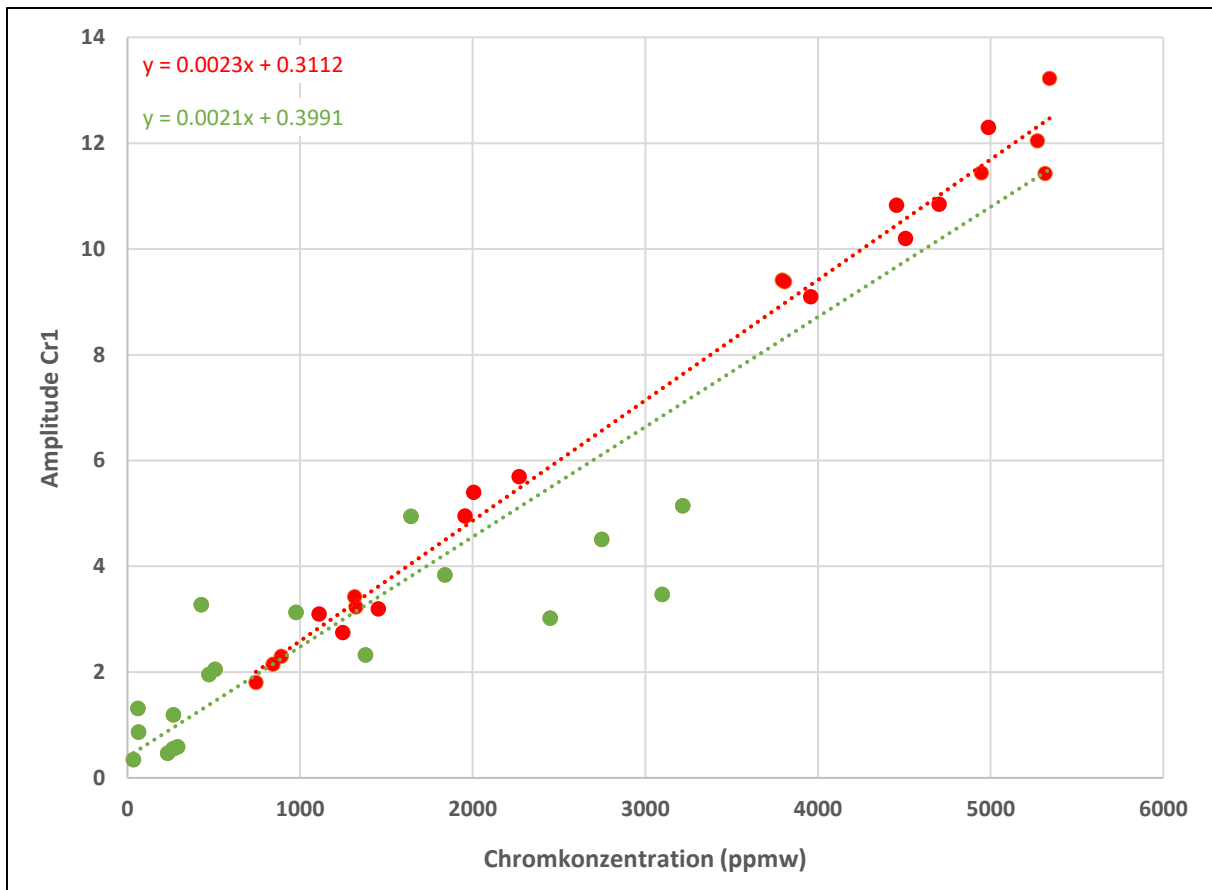


Abbildung 27: Chromkonzentration der Korunde, im Vergleich zur Amplitude der Kurve Cr1. Rote Punkte stellen vanadiumfreie, grüne Punkte chrom- und vanadiumhaltige Proben dar. Die rote Regressionsgerade bezieht sich auf die roten, die grüne auf die grünen und roten Punkte. Gleiches gilt für die Geradengleichungen.

Chromfreie, aber vanadiumhaltige natürliche Korunde standen für eine Untersuchung nicht zur Verfügung, weshalb die Modelle mit Hilfe von synthetischen, vanadiumdotierten Korunden (v1 - v6) überprüft wurden. Auch hier wurde die Vanadiumkonzentration am entsprechenden Messpunkt gegen die Amplitude der Kurve V1 aufgetragen (Abbildung 28, blaue Punkte). Beide Diagramme zeigen, dass eine lineare Abhängigkeit ohne große Streuung besteht. Für die Orientierung E parallel c resultieren die Diagramme beider Chromophore ebenfalls in einer linearen Regression. Hier wurden jedoch weniger Proben gefittet, da die reinen Modelle für diese Orientierung nur bei exakter Probenorientierung anwendbar sind. Beide Diagramme sind im Anhang aufgeführt (Anhang 4 und Anhang 5).

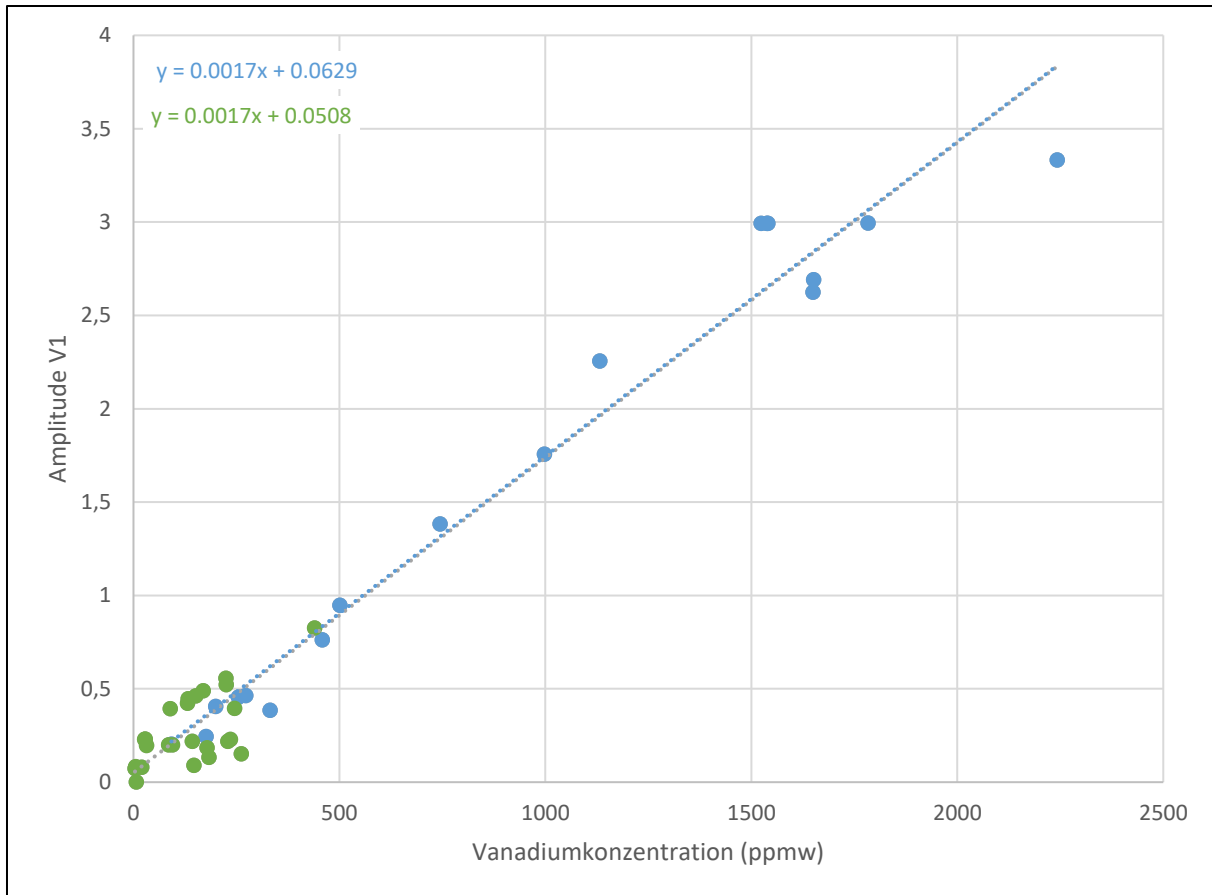


Abbildung 28: Vanadiumkonzentration der Korunde, im Vergleich zur Amplitude der Kurve V1. Blaue Punkte stellen vanadiumfreie, grüne Punkte chrom- und vanadiumhaltige Proben dar. Die blaue Regressionsgerade bezieht sich auf die blauen, die grüne auf die grünen und blauen Punkte. Gleiches gilt für die Geradengleichungen.

Zum Test ob die Cr^{3+} - und V^{3+} -Modelle simultan verwendet werden können, wurden die Absorptionsspektren von chrom- und vanadiumhaltigen Korunden aus Myanmar und Vietnam ausgewertet. Zum Fitten der Absorptionsspektren dieser Proben wurden sowohl die Cr^{3+} - als auch V^{3+} -Modelle der entsprechenden Orientierung eingefügt und jeweils lediglich die Amplitude freigegeben. Ansonsten wurden die Spektren wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben gefittet. In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die chrom- und vanadiumhaltigen Proben in grün dargestellt. Die grünen Regressionsgeraden und Geradengleichungen beziehen sich auf alle Proben. Auch hier bleibt die lineare Abhängigkeit bestehen, jedoch ist die Streuung für die chrom- und vanadiumhaltigen Proben in Abbildung 27 deutlich größer.

5.2. Test und Quantifizierung der Modelle für Beryll

Zum Test der V^{3+} -Modelle für Beryll standen weitere Proben aus Salininha, Brasilien zur Verfügung (vb1 - vb4). Die Proben hatten z.T. eine geringe Transparenz, weshalb nicht für jede Probe drei Absorptionsspektren gemessen werden konnten. Auch hier wurde die Vanadiumkonzentration gegen die Amplitude der Kurve V1 aufgetragen (Abbildung 29, rote Punkte). Zusätzlich wurden in dieser Abbildung auch die Ergebnisse für die Kurve V1 der chrom- und vanadiumhaltigen Proben eingetragen (grüne Punkte).

Da die lineare Regression in Abbildung 29 sehr gut ist, wurde die Geradengleichung verwendet, um die Amplitude der Kurve V1 im Absorptionsspektrum sm1-1 zu errechnen (siehe Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“), als Grundlage zur Erstellung des Modells Cr^{3+b} in Beryll.

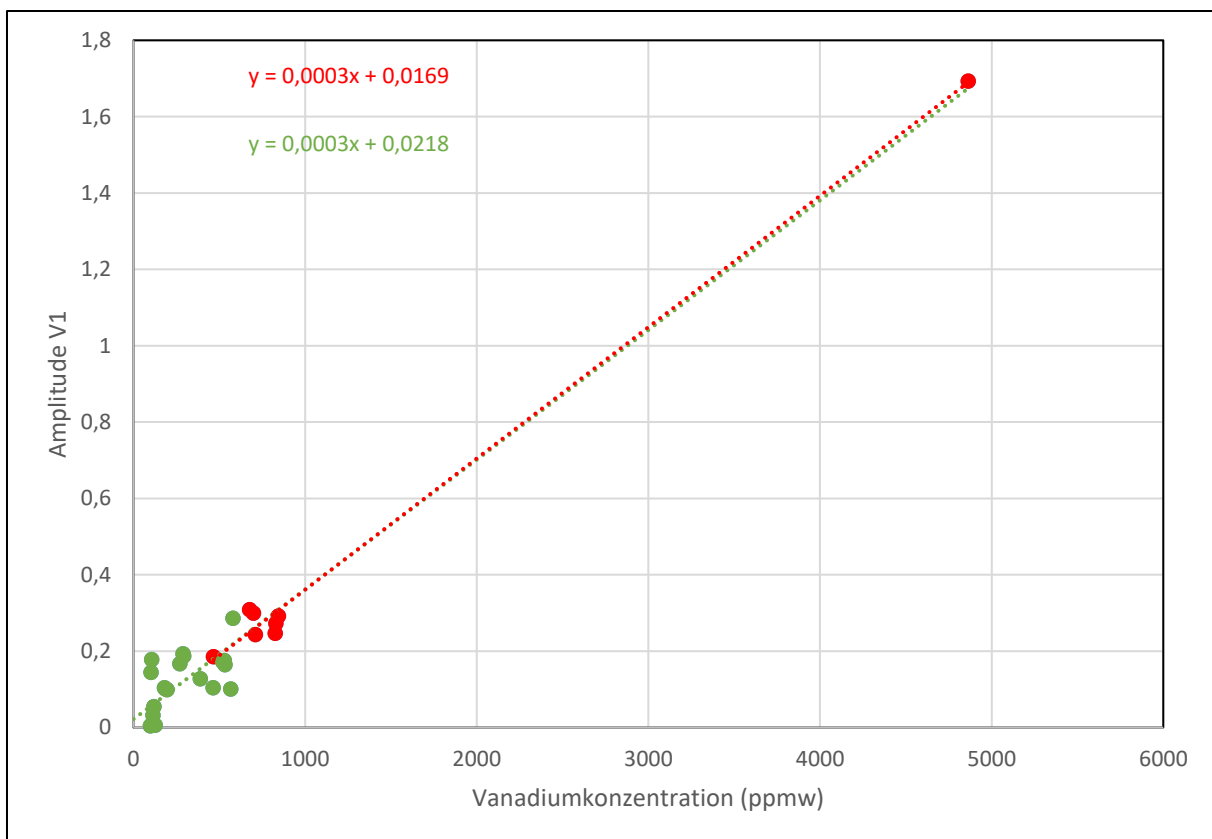


Abbildung 29: Vanadiumkonzentration der Berylle, im Vergleich zur Amplitude der Kurve V1. Rote Punkte stellen chromfreie, grüne Punkte chrom- und vanadiumhaltige Proben dar. Die rote Regressionsgerade bezieht sich auf die roten, die grüne auf die grünen und roten Punkte. Gleiches gilt für die Geradengleichungen.

Das mittels der Flussmittelsynthese (sm11) erstellte Modell (Cr^{3+a}) wurde mit eben dieser auf Plausibilität getestet. Wie gehabt wurde die Amplitude der Kurve Cr1a gegen die Chromkonzentration am entsprechenden Messpunkt aufgetragen. Hierbei ist zu beachten, dass die Flussmittelsynthese die einzige vanadiumfreie Beryllprobe war, die

Regressionsgerade somit lediglich auf drei vanadiumfreien Messpunkten beruht (Abbildung 30, rote Punkte).

Weiterhin sind in der Abbildung die Cr1a-Amplituden aller chrom- und/oder vanadiumhaltigen Beryllproben, auf die das Modell anwendbar war, gegen ihre entsprechende Chromkonzentration aufgetragen (Abbildung 30, grüne Punkte). Die violetten Punkte sind die der Probe sm1, auf welche das Cr³⁺b-Modell angewandt wurde. Ersichtlich ist, dass die grüne und violette Regressionsgerade die besten Ergebnisse liefert. Zu beachten ist jedoch, dass die Modelle Cr³⁺a und Cr³⁺b nicht direkt vergleichbar sind, die grüne Gerade somit die verlässlichere darstellt.

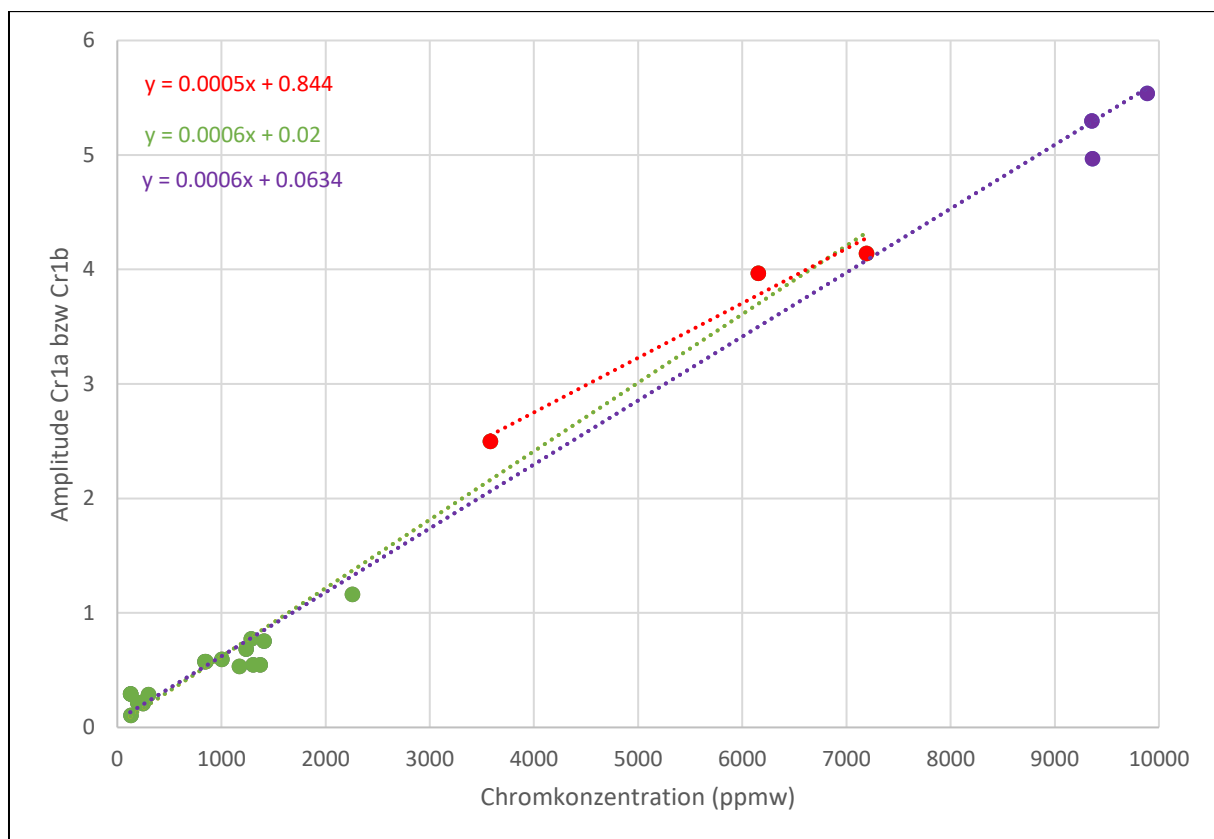


Abbildung 30: Chromkonzentration der Berylle, im Vergleich zur Amplitude der Kurve Cr1a bzw. Cr1b. Rote Punkte stellen chromfreie, grüne Punkte chrom- und vanadiumhaltige Proben dar. In violett wurden die mit dem Cr1b-Modell gefitteten Proben dargestellt. Die rote Regressionsgerade bezieht sich auf die roten, die grüne auf die grünen und roten Punkte, die violette auf die violetten, grünen und roten Punkte. Gleiches gilt für die Geradengleichungen.

Die Modelle für die Orientierungen E parallel c wurden auf die gleiche Weise überprüft. Die zugehörigen Diagramme (Anhang 6 und Anhang 7) sind im Anhang aufgeführt.

6. Diskussion des Spectral Fittings

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse und die Anwendbarkeit des Spectral Fittings diskutiert. Zuerst werden die einzelnen Parameter, die zum Erstellen der Modelle und zur weiteren Auswertung eingefügt wurden, betrachtet. Zum Abschluss werden die Methode im Allgemeinen, sowie ihre Anwendbarkeit besprochen.

6.1. Untergrundbearbeitung

Trotz Aufnahme eines Referenz- und eines Dunkelscans vor der eigentlichen Messung der Probe ist ein Untergrund zu erwarten. Gründe hierfür können unter anderem Reflektionen an der Probenoberfläche oder dem Probenhalter, schwankende Lichtverhältnisse im Raum und/oder (falls vorhanden) der Probenkammer oder auch schwankende Stärken der verwendeten Lichtquellen, sowie an Einschlüssen, Kratzern oder Polierstreifen gestreutes Licht sein. Weiterhin schwanken auch die elektronischen Bauteile in ihrer Leistung. Somit werden durch die Untergrundbearbeitung Umgebungseffekte subtrahiert, zu welchen im entferntesten Sinne auch Absorptionen durch Luftfeuchtigkeit, CO₂-Gehalt der Luft oder auch Temperaturschwankungen gehören.

Die vorangehend beschriebenen Effekte könnten zum Teil beispielsweise durch Platzieren eines farblosen, hochreinen synthetischen Berylls bzw. Korunds im Referenzstrahl minimiert werden. Hierdurch würden die Reflektionen an der Probenoberfläche erfasst werden, die ansonsten als zusätzliche Absorption erfasst werden würden. Dieser Effekt könnte auch herausgerechnet werden (Sun, et al., 2015; Emmett, et al., 2017).

Im Rahmen dieser Promotionsschrift wurden diese Effekte mittels Untergrundbearbeitung sowie der als „OMCT-Banden“ bezeichneten Kurven erfasst. Auf Einschränkungen hierbei wird in den Abschnitten „6.5. Diskussion des Spectral Fittings im Allgemeinen“ und „7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung“ eingegangen.

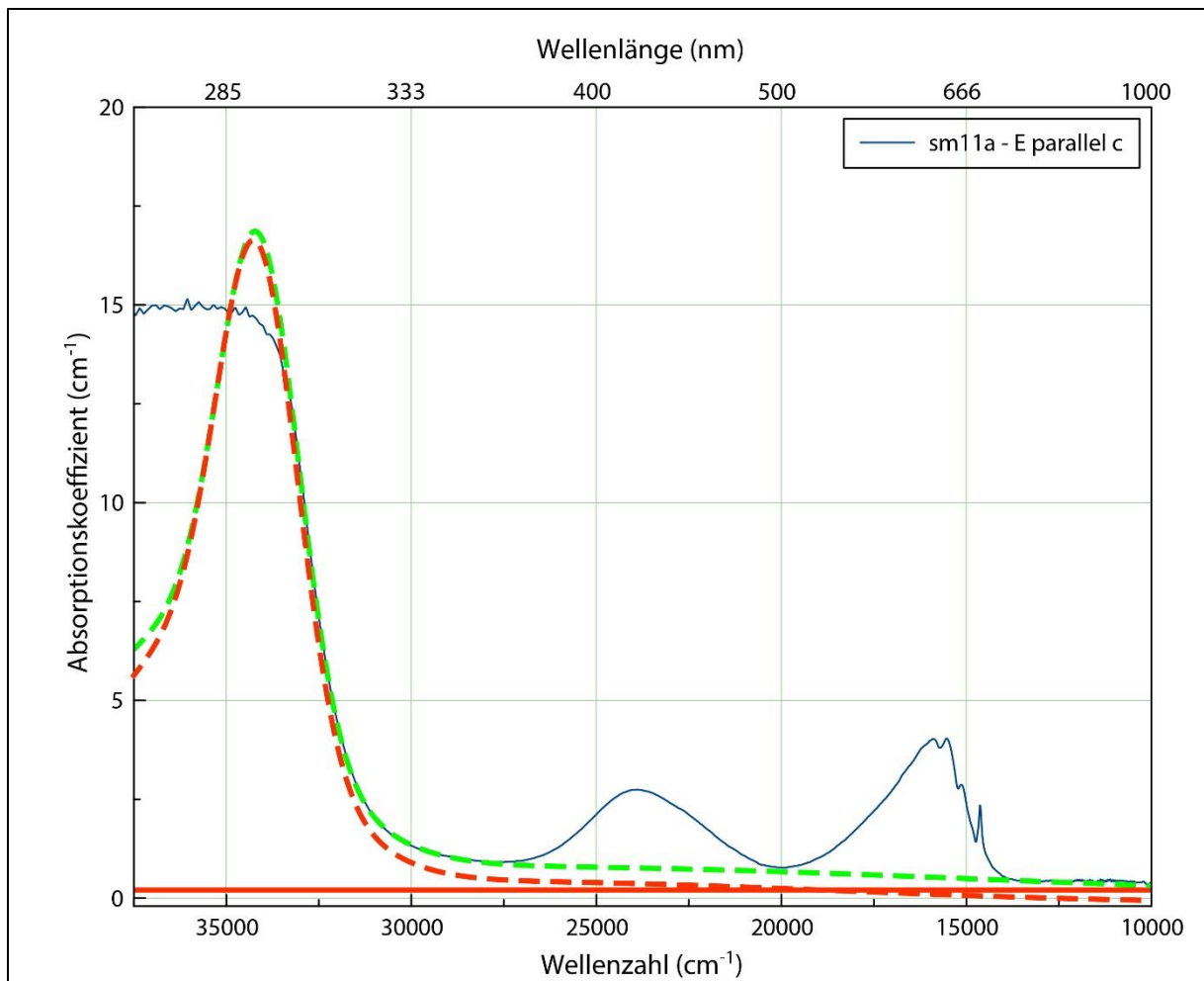


Abbildung 31: Untergrundbearbeitung am Beispiel des Spektrums sm11a. Der Untergrund und der Anstieg zum UV-Bereich hin können gleichermaßen durch die grüne gestrichelte Linie (erstellt mit drei Gaußkurven) oder aber mit der roten gestrichelten Linie (ebenfalls erstellt mit drei Gaußkurven) plus der Konstanten (rote Linie) beschrieben werden.

Zur Untergrundbearbeitung wurde angenommen, dass die tiefste Stelle des Spektrums die Nulllinie ist. Diese Methode macht die Auswertung reproduzierbar und soll die Vergleichbarkeit zwischen den Spektren gewährleisten.

Der Schritt der Untergrundbearbeitung hätte alternativ auch durch die OMCT-Banden erfasst werden könnte (Abbildung 31). Dies hätte keinen Einfluss auf die Quantifizierung der Spektren, da die Chrom- und/oder Vanadiumbanden auf den OMCT-Banden und dem Untergrund aufliegen, egal ob beide gemeinsam oder einzeln betrachtet werden. Wird der Untergrund auf die hier beschriebene Weise bearbeitet, hat dies jedoch Einfluss auf die Farbauswertung (siehe Abschnitt „7.1. Farbeinfluss der Untergrundbearbeitung“), da die abgezogene Intensität zu Lasten der Sättigung geht.

6.2. Oxygen-Metal-Charge-Transfer-Banden (OMCT-Banden)

OMCT steht für Oxygen-Metal-Charge-Transfer (Sauerstoff-Metall-Ladungstransfer), somit für Elektronenübergänge zwischen Metallionen (Kationen) und Sauerstoffatomen (Anionen). Hierbei handelt es sich nicht um eine einzelne Absorptionsbande sondern um Bandensysteme. Der am häufigsten vorkommende Ladungstransfer bei Mineralen ist der Übergang eines gefüllten Sauerstofforbitals zu einem teilweise gefüllten Fe^{3+} -Orbital. Diese Übergänge benötigen höhere Energien als Kristallfeldübergänge und produzieren Absorptionsbanden mit Maximum im UV-Bereich. Für Ionen in höheren Oxidationszuständen, wie beispielsweise Fe^{3+} und Cr^{6+} , reicht die Flanke dieses Bandensystems in den sichtbaren Bereich hinein und verursacht stärkere Absorption im violetten Spektralbereich, welche zum Rot hin abnimmt. In Bezug auf die OMCT-Bandensysteme wurden wenige Experimente durchgeführt, da es schwierig ist Proben zu präparieren, die dünn genug sind um die starke Absorbanz dieses Bandensystems genügend aufgelöst messen zu können (Rossmann, 1988).

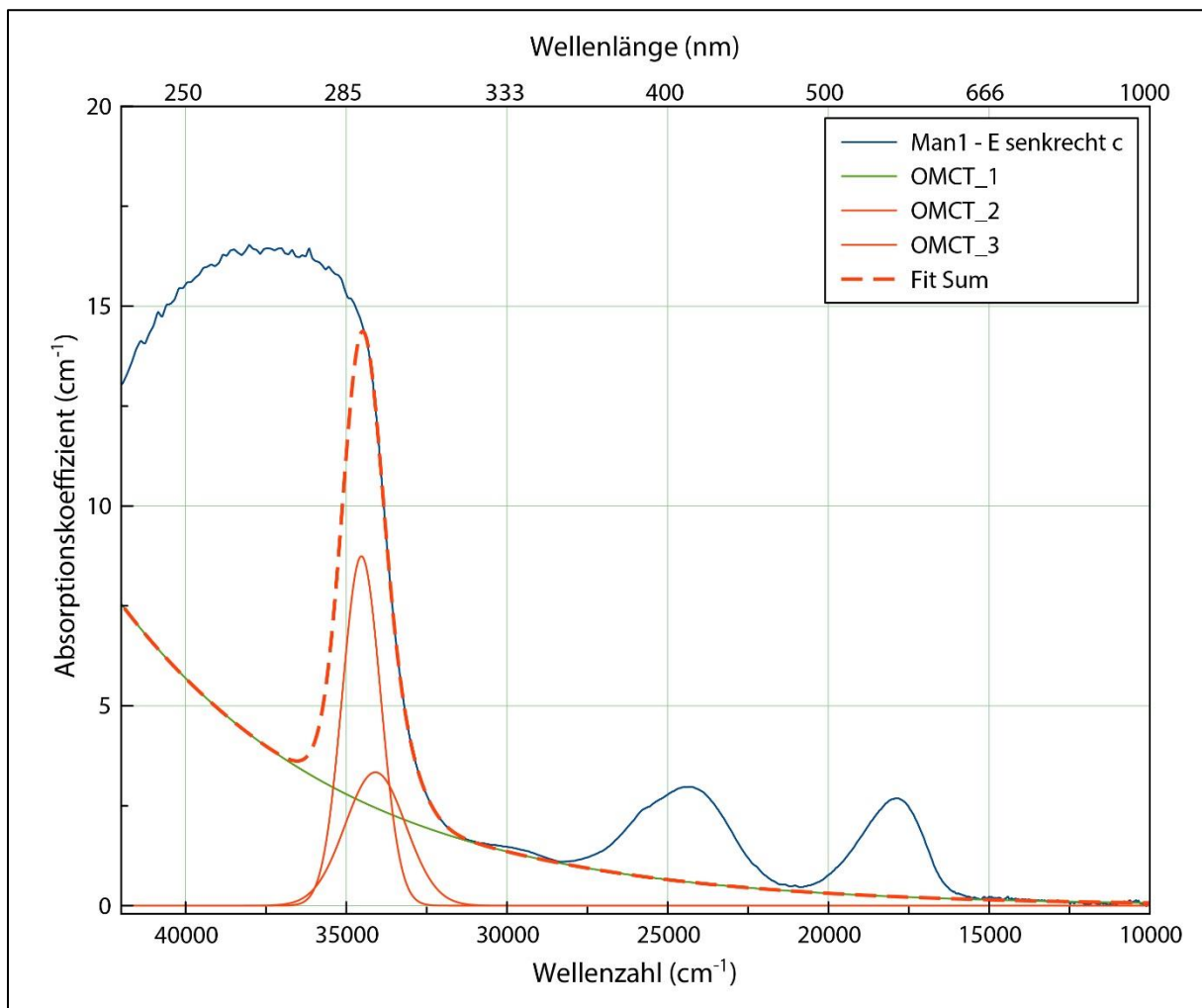


Abbildung 32: Anpassung des OMCT-Bandensystems am Beispiel der Probe man1.

Die Auswertung dieser Bandensysteme stellt die größte Unsicherheit beim Fitten in dieser Arbeit dar, da hiervon lediglich die langwelligen Flanken gemessen werden konnten. Zudem mussten aufgrund des zum UV hin limitierten Messbereichs auch mehrere Parameter unter der Bezeichnung OMCT-Banden zusammengefasst werden:

1. Elektronenübergänge zwischen Metallionen und Sauerstoffatomen.
2. Ein dritter spin-erlaubter Übergang des Cr^{3+} (siehe Abschnitt „2.1.1. Absorptionsspektren von Cr^{3+} in Korund“), der von den eigentlichen OMCT-Banden überlagert wird.
3. Lichtstreuung an kleinen Partikeln sowie Molekülen, falls das Maximum dieser Bande im UV-Bereich lokalisiert ist. Die genaue Lage und Form dieser Bande ist abhängig von der Partikelgröße (vgl. hierzu auch Abschnitt „6.3. Tyndall-Effekt“).
4. An der Probenoberfläche reflektiertes Licht.

Im Verlauf dieser Arbeit hat sich erfahrungsgemäß ergeben, den Anstieg zum UV-Bereich mit zwei bis drei Gaußkurven zu fitten. Diese Kurven sollten zum einen den starken Anstieg zur Absorptionskante abdecken (Abbildung 32, rote Kurven), sowie auch den allmählichen Anstieg zum UV, der durch den gesamten sichtbaren Spektralbereich verläuft (Abbildung 32, grüne Kurve).

Zu Beginn der Arbeit wurde der Anstieg zum UV-Bereich jeweils durch manuelles Variieren der Kurven angepasst. Ziel war es durch zwei bis drei Gaußkurven eine komplexere Funktion zu simulieren, die in ihrer Summe eine Kurve ergibt, auf der alle anderen Absorptionsbanden „aufliegen“. Durch die Verwendung der erstellten Modelle konnten die Freiheitsgrade des Programmes beim Fitten jedoch soweit eingeschränkt werden, dass die als OMCT-Banden bezeichneten Kurven nicht mehr manuell angepasst werden mussten, sondern das Programm den gewünschten Verlauf bei einem Großteil der Spektren errechnen konnte. Lediglich für wenige Proben war die Kurve, die den allmählichen Anstieg zum UV-Bereich abdecken soll zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung wurde nicht manuell korrigiert, da auch der vorangehend angesprochene Tyndall-Effekt eine solche Verschiebung verursachen könnte (siehe Abschnitt „6.3. Tyndall-Effekt“) und dessen Einfluss als Ursache für die Verschiebung nicht auszuschließen ist.

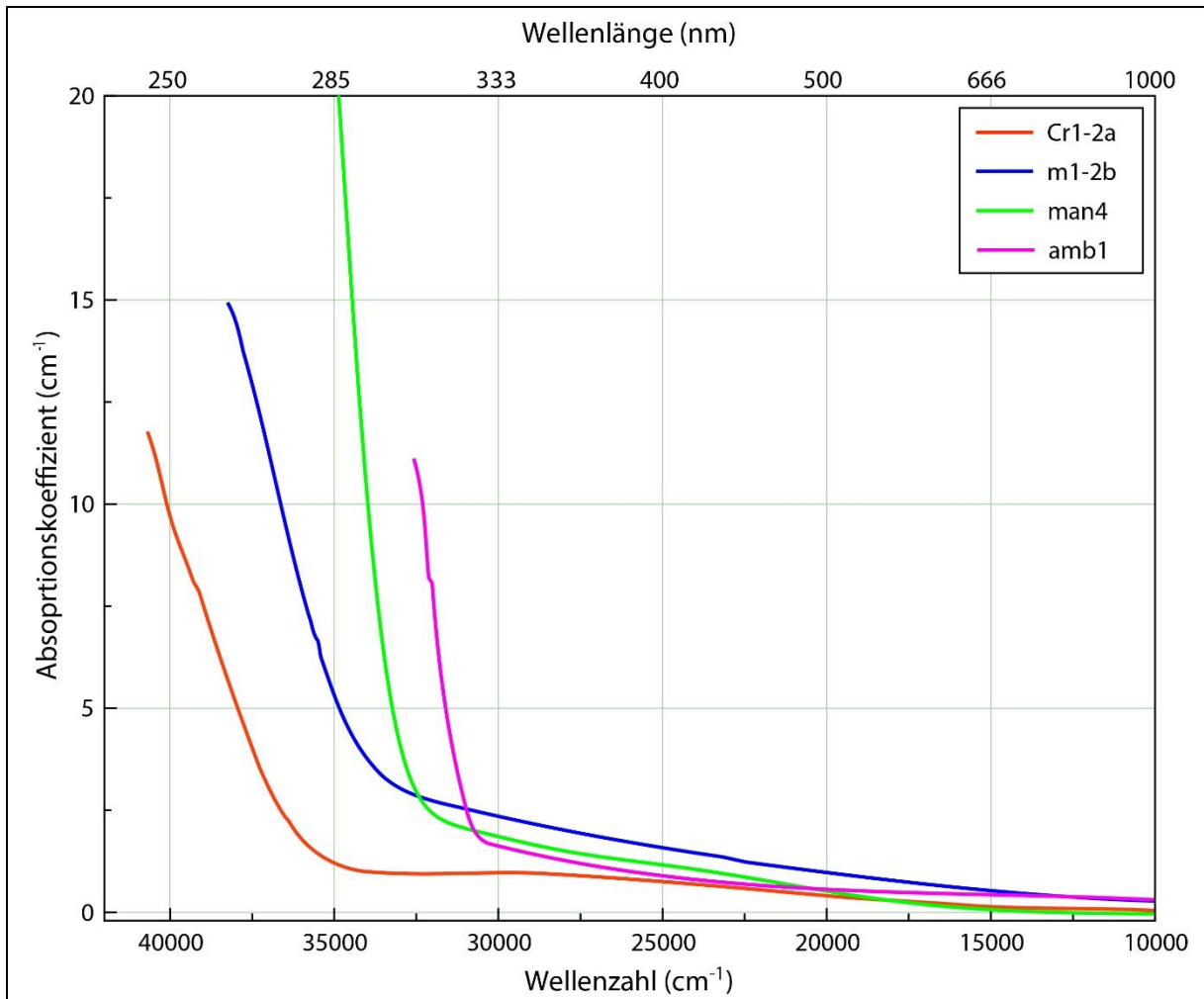


Abbildung 33: Beispiele für die Modellierung des Anstiegs zum UV-Bereich hin für einige Korundproben (Orientierung jeweils E senkrecht c). Da die Spektren lediglich bis zur Absorptionskante gefittet wurden sind die Spektren auch nur bis zu diesem Punkt dargestellt.

In Abbildung 33 ist der für einige Rubine berechnete Anstieg zum UV-Bereich dargestellt. Ebenfalls berücksichtigt ist das Spektrum einer Probe (cr1-2a), bei der die Kurve, die den allmählichen Anstieg zum UV-Bereich abdecken soll, zu kürzeren Wellenzahlen verschoben ist. Abbildung 34 zeigt selbiges für einige Smaragdproben. Auch hier ist die Verschiebung der Kurve, die den allmählichen Anstieg zum UV-Bereich abdecken soll, im Spektrum sm3-1a zu beobachten.

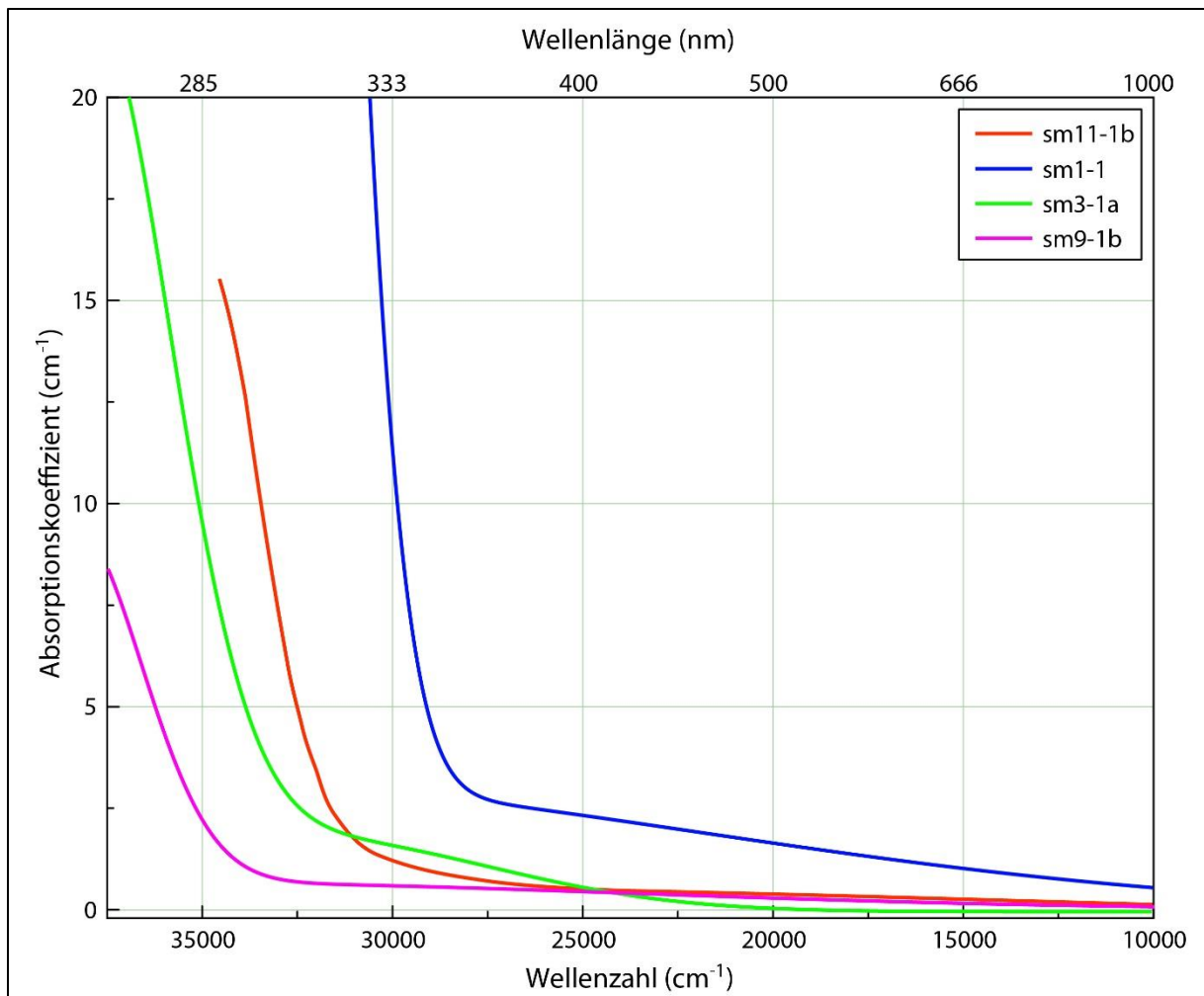


Abbildung 34: Beispiele für die Modellierung des Anstiegs zum UV-Bereich hin für einige Smaragde (Orientierung jeweils E senkrecht c). Da die Spektren lediglich bis zur Absorptionskante gefittet wurden sind die Spektren auch nur bis zu diesem Punkt dargestellt.

Um die OMCT-Banden besser aufzulösen wurde die zum Erstellen der Cr^{3+} -Modelle für Korund verwendete Verneuil-Synthese (Probe cr1) schrittweise dünner geschliffen. Zwischen diesen Schritten wurden jeweils Absorptionsspektren aufgenommen.

Von diesem Versuch wurde erwartet, dass die Amplitude dieses Bandensystem mit sinkender Schichtdicke abnimmt und sich die Absorptionskante zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Aus Abbildung 35 ist jedoch ersichtlich, dass der gegenteilige Fall eintrat: Mit sinkender Schichtdicke nahm die Amplitude des OMCT-Bandensystems zu, die Absorptionskante verschob sich jedoch wie erwartet zunehmend in den UV-Bereich.

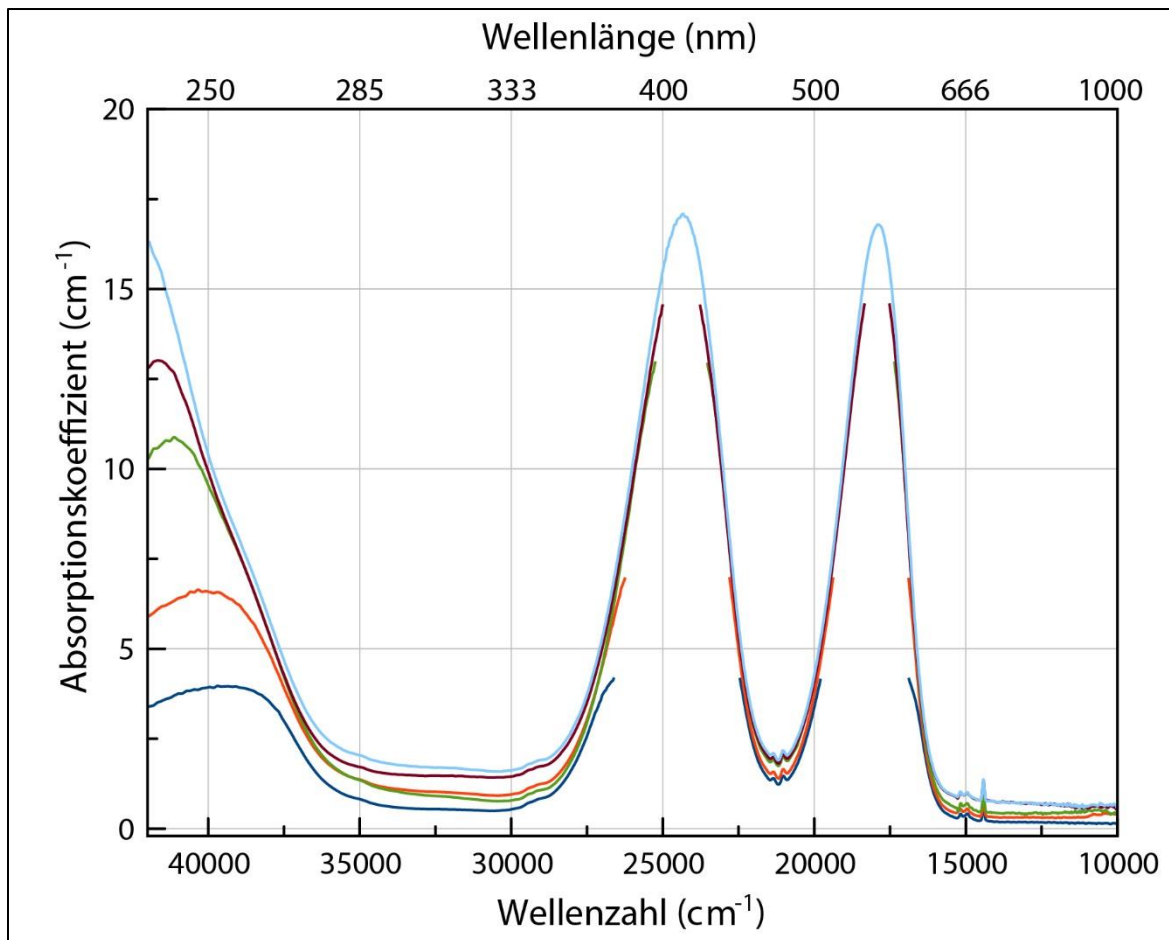


Abbildung 35: Absorptionsspektren der Probe cr1, aufgenommen bei folgenden Schichtdicken: dunkelblau = 0,640 cm, rot = 0,370 cm, grün = 0,201 cm, violett = 0,155 cm, hellblau = 0,107 cm.

Dieser Umstand kann im Abgleich mit einem Referenzspektrum, das die Intensität der Lichtquellen darstellt, erklärt werden: Im UV-Bereich zwischen $50000 - 33333 \text{ cm}^{-1}$ besitzt die im Gerät zur Anregung verwendete Xenon-Lampe nur eine geringe Intensität (Anhang 1). Bei größerer Schichtdicke wird das Detektionslimit sehr früh überschritten, sodass fast kein Licht den Detektor erreicht. Das Gerät misst also sehr früh „nichts“ mehr, weshalb die Amplitude des Bandensystems sehr gering ist.

Mit sinkender Schichtdicke kann nach und nach mehr Licht die Probe passieren. Hierdurch verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Wellenzahlen, sodass das Gerät weiter in den UV-Bereich misst bevor die Detektionsgrenze überschritten wird. Somit steigt die Amplitude an, bis das Spektrum nach Erreichen der Absorptionskante abrupt abfällt. Dieser Bereich ist nicht auswertbar, da hier kein Licht mehr den Detektor erreicht. Der abrupte Abfall nach Überschreiten des Detektionslimit sowie die Form dieser Bande, die an einen Peak erinnert (siehe Abbildung 15), stützt somit die Aussage von T. Häger (pers. Komm.), dass es sich um ein Geräteartefakt handelt.

Der Versuch verdeutlicht also, dass es sich beim OMCT-Bandensystem um sehr starke Absorptionsbanden handeln muss, mit Maximum im ultravioletten Spektralbereich. Mit abnehmender Schichtdicke wird zudem eine Schulter in der langwelligen Flanke des OMCT-Bandensystems sichtbar. Beim Fitten wurde das Maximum der zugehörigen Gaußkurve mit Lage bei circa 38760 cm^{-1} berechnet, was der Position des dritten spin-erlaubten Übergangs von Cr^{3+} entspricht, der in den meisten Fällen von den OMCT-Banden überlagert wird. Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass es sich bei der Absorptionskante zum UV-Bereich hin, welche in dieser Arbeit mit den als OMCT-Banden bezeichneten Kurven gefittet wurde, nicht ausschließlich um Sauerstoff-Metall-Ladungsübergänge handelt, sondern hierunter eine Vielzahl von verschiedenen Phänomenen zusammengefasst wird. Die Lage und Form des dritten spin-erlaubten Übergangs von Cr^{3+} würde sich durch weiteres Verringern der Schichtdicke von Probe cr1 oder durch Verwendung eines anderen Spektrometers genauer erfassen lassen. Zudem könnten zum Vergleich andere Methoden zum Anpassen des Untergrunds im Allgemeinen verwendet werden, z.B. die Rubberband-Correction (Beleites, 2015).

Da von den anderen Phänomenen jeweils lediglich die langwellige Flanke gemessen werden können, welche sich weiterhin auch überlagern, können diese zurzeit nicht genauer charakterisiert und erklärt werden. Die Anpassung des Untergrundes und der OMCT-Banden bleibt somit die anspruchsvollste Aufgabe beim Fitten und erfordert viel Erfahrung. Die linearen Regressionen der Diagramme in Abschnitt „5. Test und Quantifizierung der Modelle“ deuten zwar darauf hin, dass eine sinnvolle Annäherung für diese Bandensysteme gewählt wurde, der in dieser Arbeit verwendete Ansatz kann jedoch nicht allgemein verwendet werden.

6.3. Tyndall-Effekt

Unter dem Tyndall-Effekt versteht man die Streuung des Lichts an Partikeln, sofern diese kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind. Bei entsprechender Partikeldichte kann dieser Effekt farbwirksam sein (Wehrmeister & Häger, 2005; Häger, 2018).

Lichtstreuung wird von dem verwendeten Mikroskopphotometer als zusätzliche Absorption wahrgenommen, da das gestreute Licht das Okular und somit auch den Detektor nicht erreicht. Die Lage dieser zusätzlichen Absorption verschiebt sich mit der vorherrschenden Partikelgröße. Bei Lage im UV-Bereich wurde dieser Parameter nicht mit einer eigenen Bande gefittet, sondern geht in das als „OMCT“ bezeichnete Bandensystem ein. Bei manchen Proben wurde jedoch auch eine zusätzliche Absorptionsbande im UV-Bereich beobachtet, die mit Hilfe des Tyndall-Effekts erklärt werden kann.

Gemeinsamkeit aller entsprechenden Proben war eine sichtbare Trübung aufgrund von Einschlüssen, beispielsweise Rutilentmischungen in den Rubinen aus Myanmar. Bei Absorptionsspektren, die an trüben Proben am Mikroskopphotometer gemessen wurden,

muss somit mit einer zusätzlichen Bande im sichtbaren Bereich gerechnet werden, die vermutlich auf den Tyndall-Effekt zurückzuführen ist (siehe auch Abschnitt „6.2. Oxygen-Metal-Charge-Transfer-Banden (OMCT-Banden)“).

6.4. Chrom- und Vanadiumbanden

Die spin-erlaubten und -verbotenen Übergänge von Cr^{3+} und V^{3+} im oktaedrischen Kristallfeld sowie ihre Bandenpositionen lassen sich aus den Tanabe-Sugano-Diagrammen ableiten und sind in der Literatur ausführlich beschrieben (siehe Abschnitt „2. Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+} “).

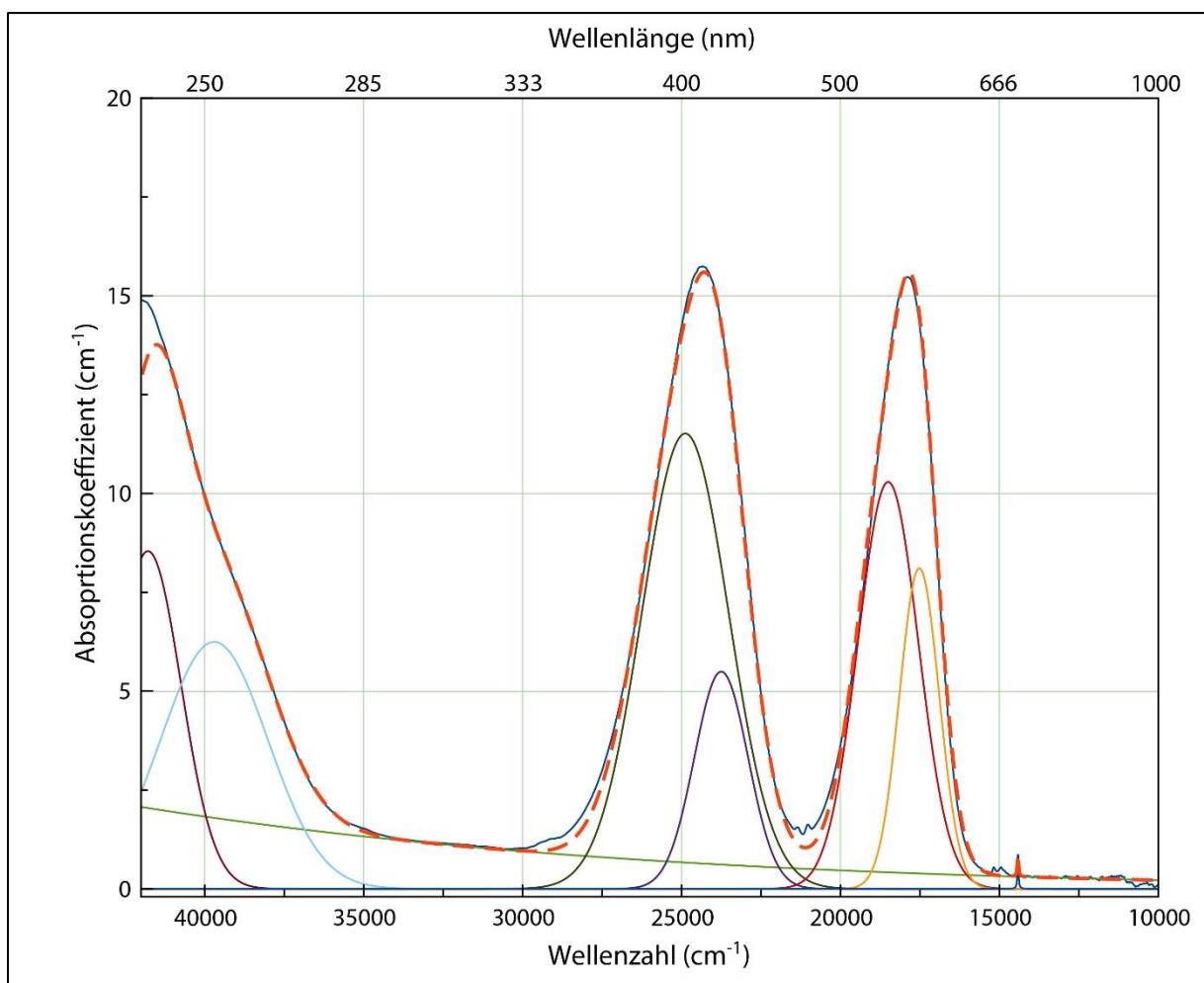


Abbildung 36: Absorptionsspektrum der Probe cr1, gefittet mit zwei Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang von Cr^{3+} in Korund.

Sowohl in der Korund- als auch der Beryllstruktur sind die Koordinationsoktaeder jedoch verzerrt, weshalb die in den Tanabe-Sugano-Diagrammen angegebenen Energieniveaus in weitere Zwischenniveaus aufgespalten werden. Hieraus ergibt sich die Asymmetrie der spin-erlaubten Chrom- und Vanadiumbanden.

Weiterhin ist auch der Einfluss der nächsten, übernächsten, etc. Nachbarn von Bedeutung. Diese haben einen Einfluss auf die Stärke des Kristallfelds und somit auch auf die Form der Absorptionsbanden. Im Extremfall ergibt sich hieraus sogar eine Verschiebung der Bandenpositionen, womit vermutlich auch die unterschiedlichen Cr^{3+} -Modelle für Beryll erklärt werden können (siehe Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“).

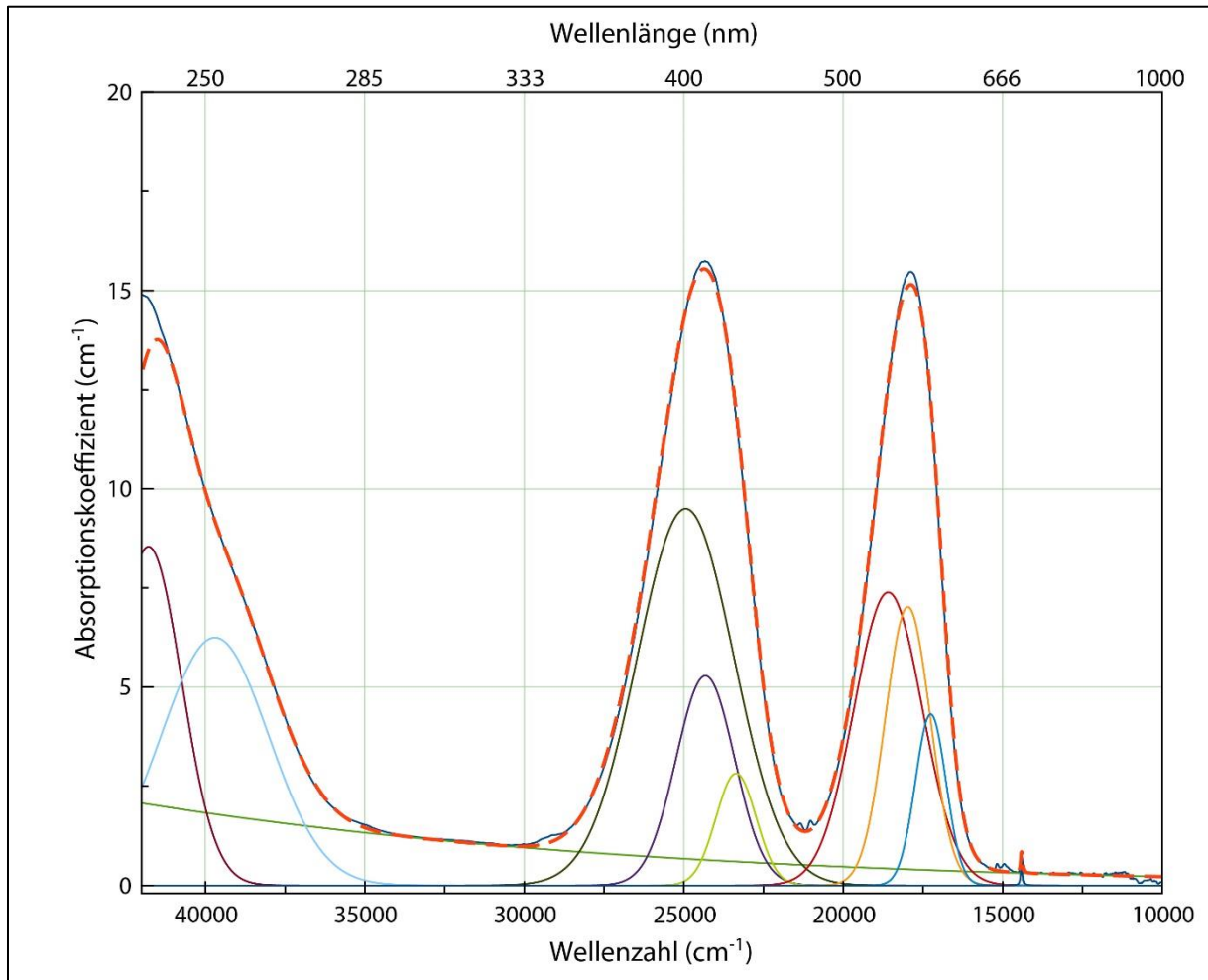


Abbildung 37: Absorptionsspektrum der Probe cr1, gefittet mit drei Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang von Cr^{3+} in Korund.

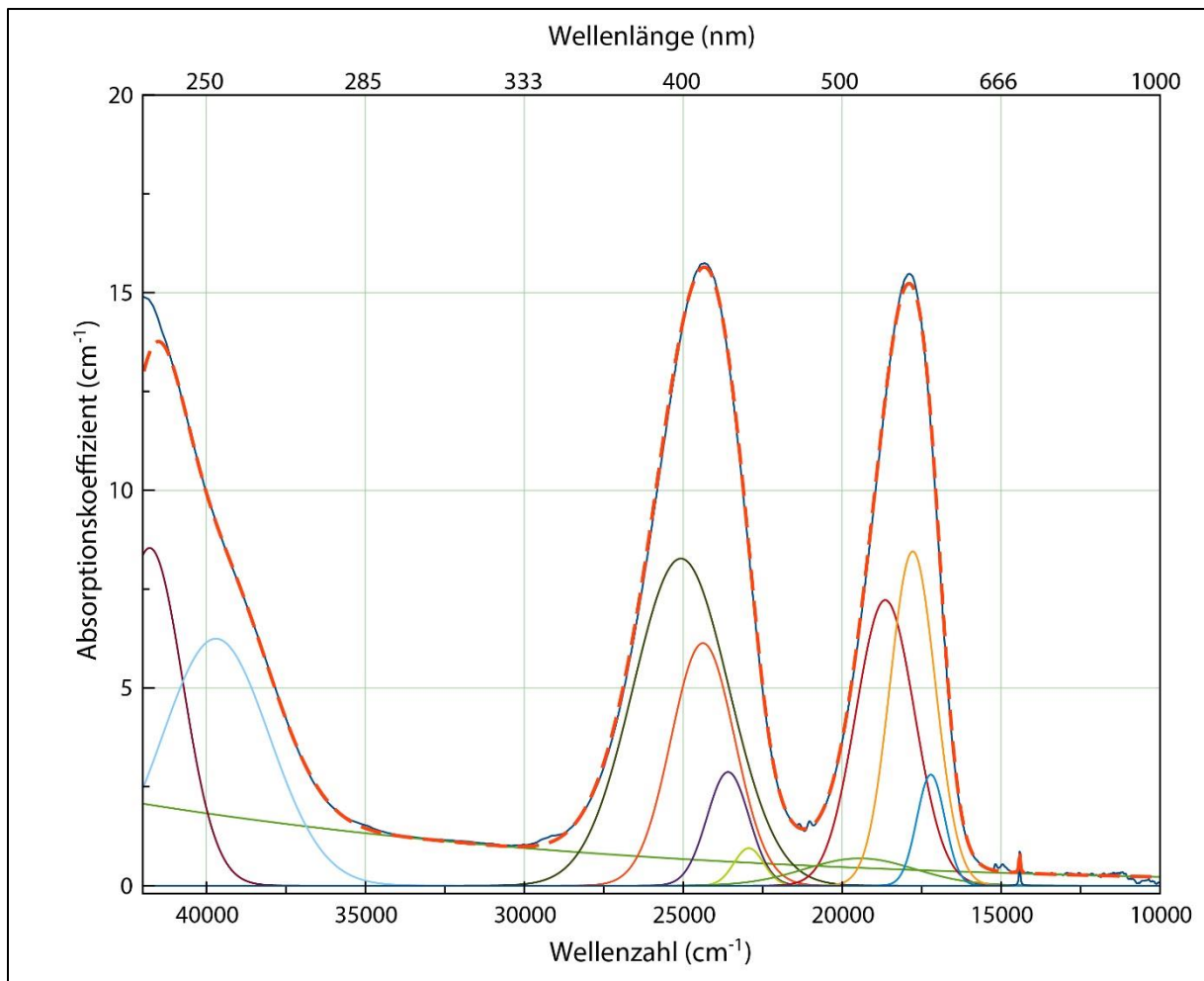


Abbildung 38: Absorptionsspektrum der Probe cr1, gefittet mit vier Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang von Cr³⁺ in Korund.

Die genaue Lage der durch die Verzerrung der Koordinationsoktaeder bedingten Zwischenniveaus sowie der Einfluss der Nachbarschaft ist nicht genau zu erfassen. Die hieraus resultierenden asymmetrischen spin-erlaubten Übergänge mussten deshalb mit jeweils zwei symmetrischen Gaußkurven gefittet werden. Diese fangen in Kombination die Asymmetrie auf und repräsentieren die mathematisch beste Lösung für den jeweiligen Übergang.

Ihre Peakpositionen stellen jedoch nicht die Lage der Zwischenniveaus dar. So könnten die spin-erlaubten Cr³⁺- und V³⁺-Banden in Beryll und Korund auch durch eine Vielzahl von anderen Kombinationen der Gaußkurven gefittet werden. Zudem könnten die Banden auch mit mehr als zwei Gaußkurven gefittet werden. Dies wird in Abbildung 36, Abbildung 37 und Abbildung 38 gezeigt, für welche das Spektrum Cr1-1a mit jeweils zwei, drei und vier Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang gefittet wurde. Die Fits gehen mit geringen Abweichungen auf, und erwartungsgemäß verringert sich das Residuum mit steigender Bandenzahl. Wie vorangehend beschrieben wurden alle Kurven verknüpft. Die so erstellten Modelle wurden verwendet, um die Absorptionsspektren aller ausschließlich chromhaltigen

Korunde zu fitten. Anschließend wurden die Ergebnisse mit den chemischen Analysen verglichen (Abbildung 39).

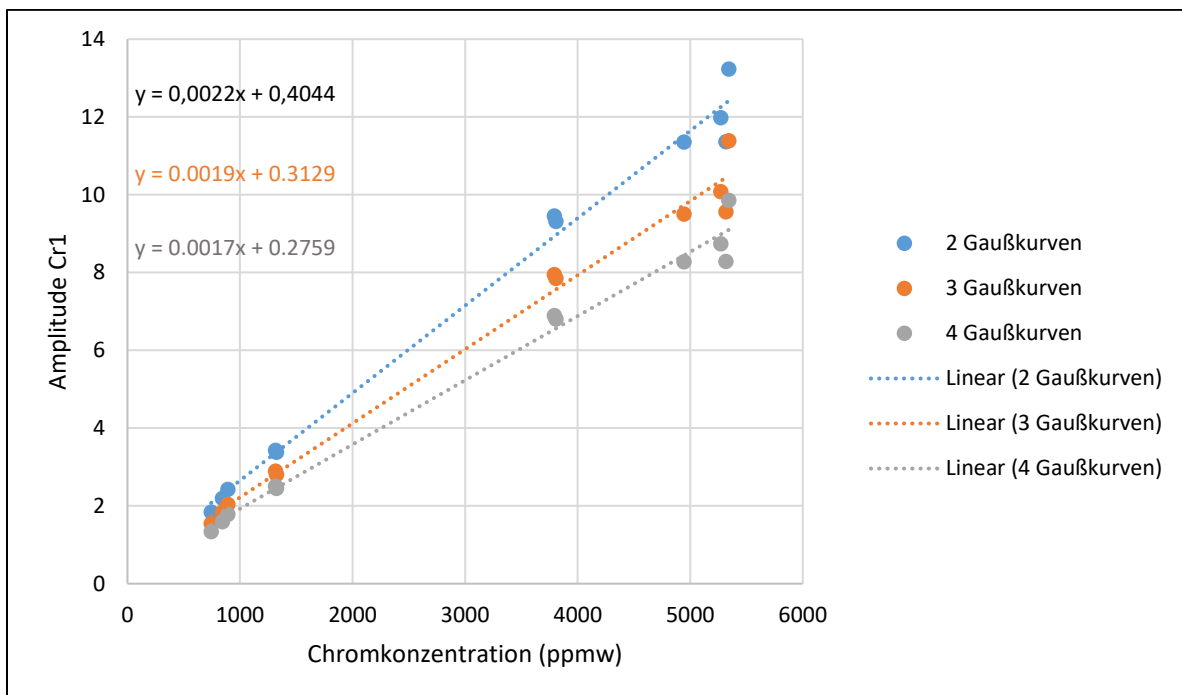


Abbildung 39: Für Cr^{3+} in Korund wurden Modelle mit steigender Bandenzahl erstellt. Von jedem so erstellten Modell wurde für dieses Diagramm die Amplitude der Kurve Cr1 gegen die Chromkonzentration am jeweiligen Punkt aufgetragen. Gefittet wurden Absorptionsspektren verschiedener natürlicher und synthetischer vanadiumfreier Korunde.

Tabelle 16: Mittels der Regressionsgeraden aus Abbildung 39 und der Amplitude der Kurve Cr1 der Modelle, die mit steigender Bandenzahl erstellt wurden, wurden die Chromkonzentrationen für Probe cr1 berechnet und mit den mit der LA-ICP-MS gemessenen Daten verglichen (alle angegebenen Konzentrationen in ppmw).

Spektrum	gemessen	errechnet (2 Gaußkurven)	errechnet (3 Gaußkurven)	errechnet (4 Gaußkurven)
Cr1-1a	5270,42	5261,59	5173,84	4977,41
Cr1-2a	4944,54	5051,23	4833,53	4683,00
Cr1-3a	5315,22	4981,59	4866,31	4711,88

In Abbildung 39 fällt auf, dass die Steigung der Regressionsgeraden bei steigender Bandenzahl abnimmt. Zur Überprüfung, welches Modell die realistischsten Ergebnisse liefert, wurde die Chromkonzentration für die an Probe cr1 aufgenommenen Spektren mittels der Amplitude von Kurve Cr1 der entsprechenden Modelle sowie den angegebenen Geradengleichungen errechnet (siehe Tabelle 16). Die errechneten Konzentrationen wurden mit den mittels LA-ICP-MS gemessenen Konzentrationen verglichen. Hierbei fällt auf, dass die Abweichung mit steigender Bandenzahl deutlich zunimmt, das Modell mit zwei Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang somit die besten Ergebnisse liefert.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass es sich bei den verwendeten Gaußkurven um rein mathematische Beschreibungen handelt, die zwar zweifelsohne Informationen beinhalten, welche sich aber nach derzeitigem Stand nicht genauer auswerten lassen. Da das Modell mit zwei Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang die besten Ergebnisse liefert, wurden auch die anderen Modelle dementsprechend erstellt.

6.5. Diskussion des Spectral Fittings im Allgemeinen

Die lineare Regression der Diagramme in Abschnitt „5. Test und Quantifizierung der Modelle“ deutet darauf hin, dass sich die erstellten Modelle dazu eignen, die Absorptionsspektren von chrom- und/oder vanadiumgefärbten Korunden und Beryllen zu beschreiben und dass auch ein Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung möglich ist.

Hierbei haben sich die Modelle insbesondere für Proben bewährt, die lediglich durch ein Chromophor gefärbt sind. Dass das Fitten bei Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Chromophore schwieriger wird, fiel schon in der Masterarbeit des Autors (Stephan, 2016) auf. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch am Beispiel der beinahe vollständigen Überlagerung der Absorptionsbanden von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll gezeigt werden, dass unter Verwendung entsprechender Modelle eine Trennung beider Chromophore möglich ist. Die größere Streuung bei Proben, die durch beide Chromophore gefärbt sind, ist zum einen auf die deutliche Überlagerung der Absorptionsbanden zurückzuführen, zum anderen besaßen jedoch insbesondere die natürlichen Korundproben, bei denen die Streuung am größten ist (Abbildung 27), auch nur sehr geringe Vanadiumgehalte. Bei höheren Konzentrationen würde das Spektrum stärker von Vanadium beeinflusst werden, was das Fitten vereinfachen würde. Die stärksten Abweichungen wurden für die Chromgehalte der Rubine aus Myanmar und Vietnam beobachtet. Bei diesen kommt erschwerend hinzu, dass sie deutliche Farbzonierungen (und somit auch chemische Zonierungen) aufweisen (Abbildung 8), wodurch die Spektren nicht hundertprozentig mit den gemessenen Chromkonzentrationen vergleichbar sind.

Verstärkt werden die Abweichungen durch Probleme beim Anpassen der als „OMCT-Banden“ bezeichneten Kurven. Diese stellen das größte Problem bei der Anwendung der Modelle dar. Ihre Anpassung erfordert viel Erfahrung und muss bei „aufwendigen“ Spektren, bei denen sich viele Chromophore überlagern, z.T. von Hand angepasst werden. Dieser Umstand verdeutlicht umso stärker die Bedeutung von Proben, die lediglich durch ein einzelnes Chromophor bzw. eine einzelne Farbumsäche gefärbt sind. Somit würden die Unsicherheiten beim Fitten und Abweichungen bei der Quantifizierung reduziert werden.

Für Minerale, die günstig synthetisch herstellbar sind, ist dies in der Regel kein Problem. Schwieriger wird es im Falle von aufwendigeren bzw. teureren Synthesen oder bei Einschränkungen der Möglichkeiten in der Herstellung. Hierzu sei auf Smaragde verwiesen

(siehe Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“), bei denen es zu einer Verschiebung der Peakmaxima mancher Proben kommt, oder auch auf synthetische gelbe Sapphire, bei denen der Einbau von Eisen limitiert ist (Emmett, et al., 2017). Als weitere Möglichkeit wurde die Methode vorgestellt, die Einflüsse quantifizierbarer Chromophore vorab herauszurechnen (siehe Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“). So können „reine“ Absorptionsspektren errechnet und mit Hilfe derer dann Modelle erstellt werden, wodurch sich natürlich ebenfalls die Unsicherheit beim Fitten erhöht.

Nichtsdestotrotz ergeben sich aus den positiven Tests der erstellten Modelle verschiedene Anwendungsmöglichkeiten:

1. Wie bereits in der Masterarbeit des Autoren (Stephan, 2016) gezeigt, können zu starke Absorptionsbanden, d.h. aufgrund von großer Probendicke und/oder hoher Konzentration des farbgebenden Elements verrauschte Teile des Spektrums, gelöscht und über ihre Flanken gefittet werden (siehe Abbildung 17). Hierdurch können die „realen“ Spektren errechnet werden.
2. Die Diagramme in Abschnitt „5. Test und Quantifizierung der Modelle“ deuten darauf hin, dass eine Quantifizierung von Absorptionsspektren, zumindest für die Chromophore Cr^{3+} und V^{3+} , möglich ist. Hierbei ist jedoch die Fehleranfälligkeit dieser Anwendung zu beachten, insbesondere bei Farbzonierungen und deutlicher Überlagerung der Absorptionsbanden verschiedener Chromophore. Zudem ist ein Übertrag auf facettierte Steine aufgrund fehlender Kenntnis der Schichtdicke nur schwer möglich. Die Quantifizierung ist somit natürlich nicht so akkurat wie eine chemische Analyse und wird diese nicht ersetzen können.
3. Bei bekannter Chrom- und/oder Vanadiumkonzentration können die Amplituden der spin-erlaubten Absorptionsbanden beider Proben errechnet werden. So kann festgestellt werden, ob noch unentdeckte Absorptionsbanden überlagert werden. Diese Anwendung entspricht dem Vorgehen in Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“. Hierdurch kann die Beschreibung und Auswertung von Absorptionsspektren verbessert werden. Besonders wichtig ist dies bei Mischspektren mit Chromophoren, die nicht quantifizierbar sind, wie z.B. Eisen, welches in verschiedenen Wertigkeiten vorkommen kann, sowie in nächster Nachbarschaft mit anderen Chromophoren, mit denen es Ladungstransfers eingeht.

4. Neben der Detektion „fehlender“ Anteile im Absorptionsspektrum kann der Einfluss eines Chromophors auf die Farbe des Steins verdeutlicht werden, indem die Amplituden der Modelle beliebig erhöht oder vermindert werden, auch wenn der Stein durch mehrere Chromophore gefärbt ist. Bei Verwendung der Modelle kann somit mit Farben „gespielt“ werden (siehe „7. Farbauswertung“).

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass die Ergebnisse trotz einiger offenen Fragen darauf hindeuten, dass Absorptionsspektren durch die Verwendung von entsprechenden Modellen besser und nachvollziehbarer beschrieben werden können. Zudem ist, unter Beachtung der Fehlerquellen, eine Quantifizierung von Absorptionsspektren möglich und die Modelle können zur Farbauswertung verwendet werden.

Offene Fragen, die nach derzeitigem Forschungsstand noch nicht zu klären sind, ergeben sich aus folgenden Punkten (siehe hierzu auch Abschnitt „8. Abschlussdiskussion und Ausblick“):

1. Über die OMCT-Banden konnten weitere Informationen gewonnen und ihr Verlauf relativ gut angepasst werden, sie sind jedoch bei weitem noch nicht genau erfasst. Insbesondere die Überlagerung der „eigentlichen“ Sauerstoff-Metall-Ladungstransfers, sowie dem reflektierten und gestreuten Licht sollte genauer untersucht werden. Die hier vorgestellte Herangehensweise hat somit zwar für diese Arbeit gute Ergebnisse geliefert, ist jedoch nicht allgemeingültig anwendbar.
2. Es konnten zwar erste Aussagen über die Asymmetrie der spin-erlaubten Chrom- und Vanadiumbanden sowie die Anzahl der benötigten Absorptionsbanden zum Fitten derer getroffen werden (siehe Abbildung 39 und Tabelle 16), jedoch konnte nicht weiter geklärt werden, warum die Modelle mit zwei Gaußkurven je spin-erlaubtem Übergang besser mit den chemischen Analysen zu korrelieren sind, als dies bei einer höheren Anzahl an Gaußkurven der Fall ist.

7. Farbauswertung

Das Vorgehen bei der Farbauswertung mit dem Programm *panorama Pro* von *LabCognition* ist in Abschnitt „3.4.3. Berechnung der Farbkoordinaten im L*a*b*-System“ dargestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Farbauswertung besprochen. Hierbei wird anfangs der Einfluss jedes gefitteten Parameters im Einzelnen besprochen, abschließend werden die Parameter in Kombination betrachtet. Zu beachten ist, dass ausnahmslos alle Farbberechnungen unter Verwendung der CIE-Normlichtart D65 sowie dem 2°-Standardbeobachter im Spektralbereich von 380 bis 780 nm durchgeführt wurden.

7.1. Farbeinfluss der Untergrundbearbeitung

Wie in Abschnitt „4.1. Erstellung der Modelle für Cr³⁺ in Korund“ besprochen, wurde in dieser Arbeit im ersten Schritt des Fittens eine Konstante an der niedrigsten Stelle des Spektrums abgezogen. In Abschnitt „6.1. Untergrundbearbeitung“ wurde gezeigt, dass diese Konstante auch mit den OMCT-Banden erfasst werden könnte.

Bei der Farbauswertung beeinflusst das unterschiedliche Vorgehen insbesondere die Helligkeit (L*). Je höher die abgezogene Konstante, desto „dunkler“ wäre die errechnete Farbe beim alternativen Vorgehen ohne Abziehen des Untergrunds. Gezeigt wird dies am Beispiel der in Abbildung 31 gezeigten Spektren. Die aus diesen Spektren errechneten Farbkoordinaten sind in Tabelle 17 aufgeführt und grafisch in Abbildung 40 dargestellt.

Deutlich ersichtlich ist, dass die errechneten Koordinaten für die a*-b*-Ebene fast identisch sind. Hier ist eine leichte Drift in Richtung des roten Spektralbereichs zu beobachten, was jedoch daran liegt, dass in den Spektren aus Abbildung 31 auch die OMCT-Banden mit einbezogen wurden. Ohne diese würde die zur Untergrundbearbeitung verwendete Konstante ausschließlich die Sättigung beeinflussen.

*Tabelle 17: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 31 gezeigten Spektren. Die Lage der Koordinaten im L*a*b*-System ist in Abbildung 40 grafisch dargestellt.*

	L*	a*	b*
Konstante als Untergrund	94.3782	0.8506	4.2904
Untergrund mit OMCT-Banden erfasst	90.8768	0.8336	4.1543

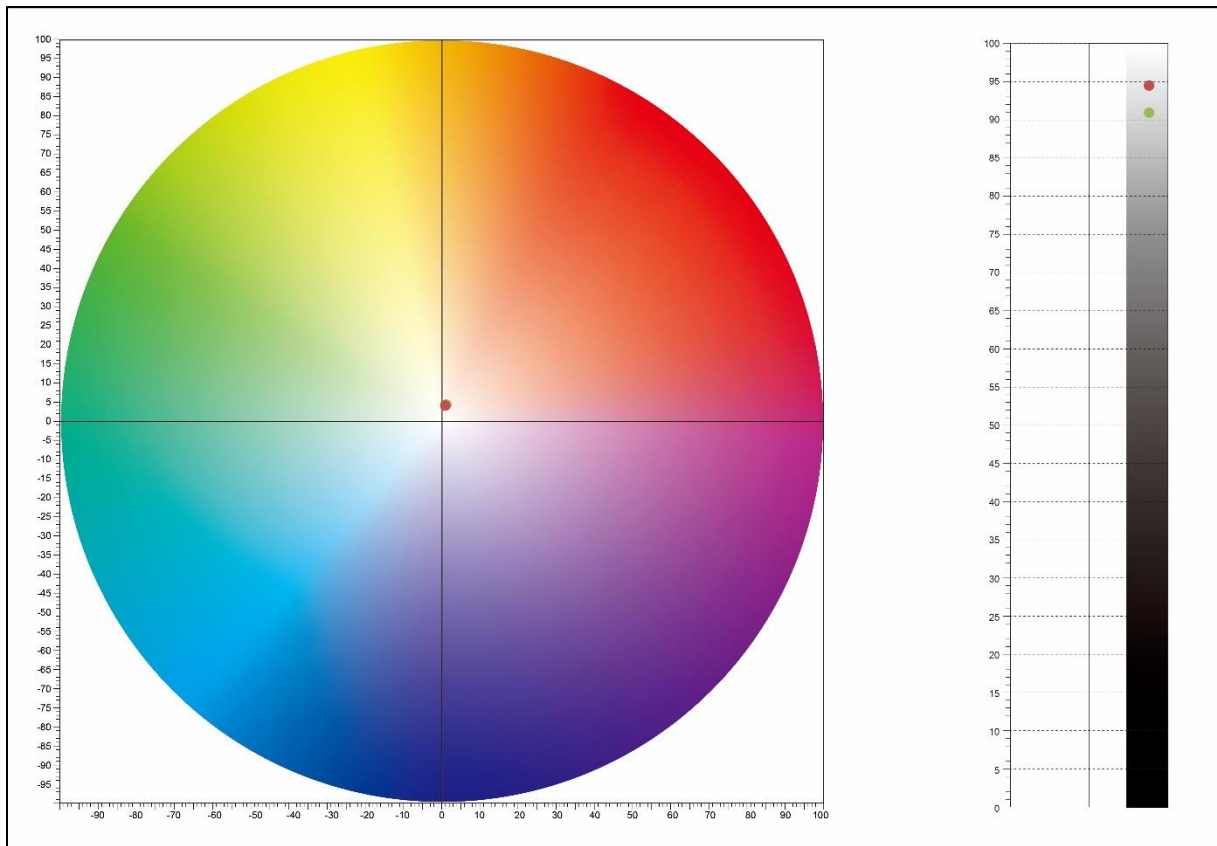


Abbildung 40: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 17) der in Abbildung 31 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitskala (rechts). Die roten Punkte repräsentieren das Spektrum, bei dem der Untergrund vorab mit einer Konstanten abgezogen wurde, die grünen Punkte das Spektrum, bei dem dies mittels der OMCT-Banden erfasst wurde.

7.2. Farbwirksamkeit der OMCT-Bandensysteme

Der Einfluss der OMCT-Bandensysteme auf die Gesamtfarbe einer Probe wurde anhand der Spektren in Abbildung 33 und Abbildung 34 gezeigt. Die zugehörigen Farbkoordinaten sind Tabelle 18 und Tabelle 19 zu entnehmen, grafisch sind die Koordinaten in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Zur Verdeutlichung des durch die OMCT-Bandensysteme verursachten farblichen Trends wurden die gefitteten OMCT-Banden der Proben man4 und sm1-1 manuell durch Vervielfachung der Fläche dieser Kurven verstärkt.

Tabelle 18: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 33 gezeigten Spektren (geordnet nach ansteigenden b^* -Werten). Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist in Abbildung 41 grafisch dargestellt.

	L^*	a^*	b^*
cr1-2a	96.1865	0.0411	2.1490
m1-2b	89.5425	0.3173	7.7645
amb1	92.4524	-0.0327	9.3731
man4	94.4110	0.0550	12.4772
man4 - verstärkt1	88.4033	1.4504	24.4629
man4 - verstärkt2	73.4237	6.0803	41.012

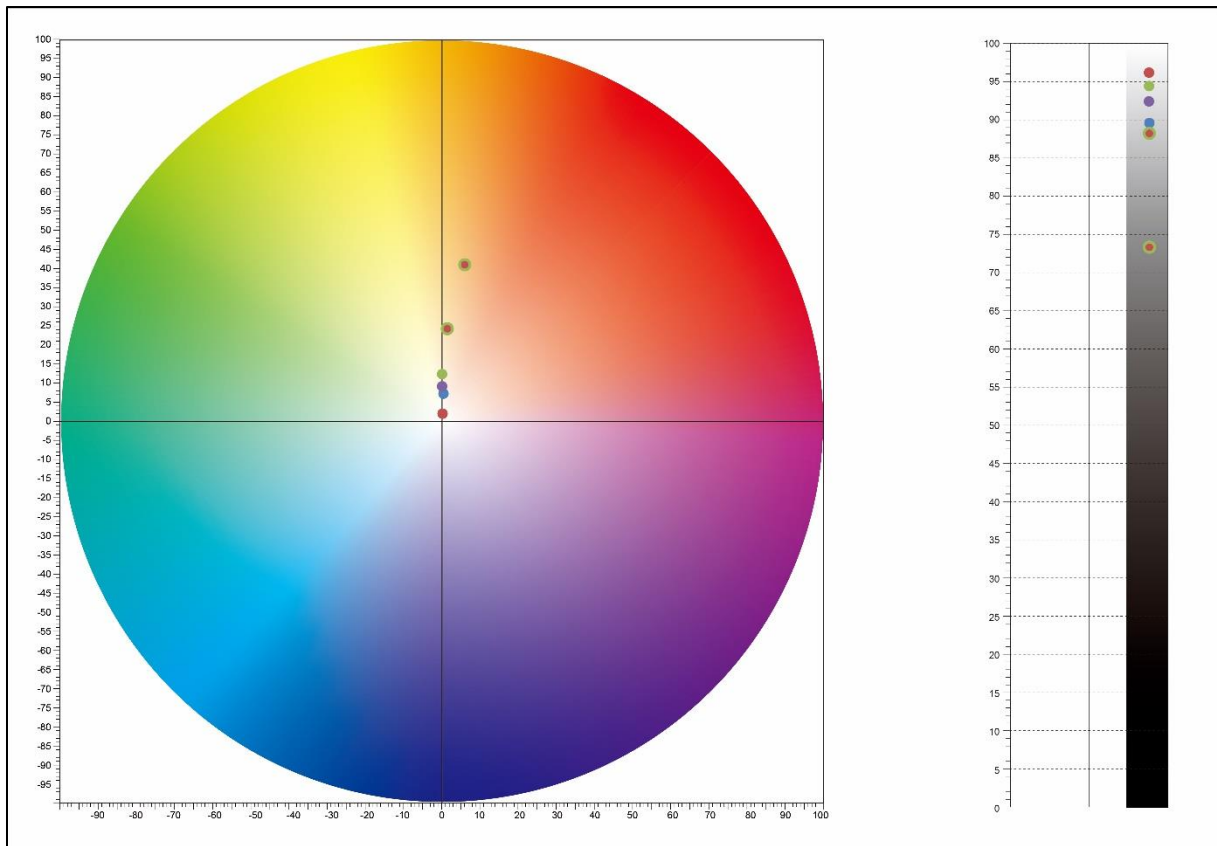


Abbildung 41: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 18) der in Abbildung 33 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Der zu beobachtende Trend repräsentiert den Einfluss der OMCT-Banden auf die Farbe von Korunden.

Tabelle 19: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 34 gezeigten Spektren (geordnet nach ansteigenden b^* -Werten). Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist in Abbildung 42 grafisch dargestellt.

	L^*	a^*	b^*
sm11b	94.8524	0.4073	2.1865
sm9-1b	95.5683	0.2215	3.8714
sm3-1a	99.4535	-1.2373	4.4694
sm1-1	85.4294	0.8871	8.3020
sm1-1 - verstärkt1	78.7238	1.4773	11.5859
sm1-1 - verstärkt2	69.6620	2.4205	15.4461

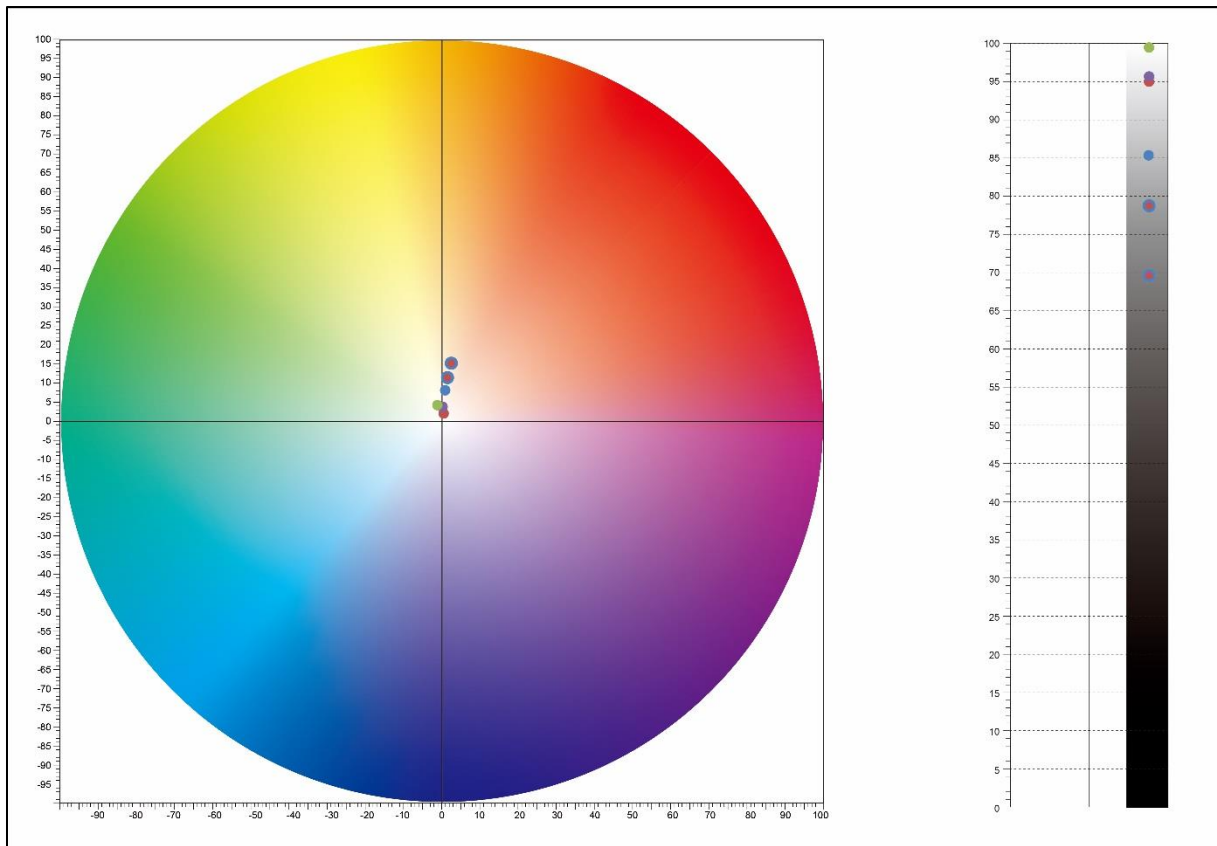


Abbildung 42: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 19) der in Abbildung 34 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Der zu beobachtende Trend repräsentiert den Einfluss der OMCT-Banden auf die Farbe von Smaragden.

Bei der Auswertung des Farbeinflusses der als OMCT-Banden benannten Parametern sei, wie bereits in Abschnitt „6.2. Oxygen-Metal-Charge-Transfer-Banden (OMCT-Banden)“ beschrieben, darauf hingewiesen, dass es sich bei diesem Bandensystem nicht ausschließlich um OMCT-Banden handelt, sondern dass hierin auch andere Parameter erfasst sind, insbesondere das an der Probenoberfläche reflektierte Licht, sowie das an Einschlüssen gestreute Licht. Diese Parameter werden sowohl bei der Spektrenaufnahme als auch bei der Farbauswertung fälschlicherweise als absorbiertes Licht detektiert.

Somit können zwar Trends für den Farbeinfluss abgeleitet werden, die Koordinaten stellen aber nicht ausschließlich den durch die OMCT-Banden absorbierten Anteil dar. Zudem werden die OMCT-Banden in der „Realität“ normalerweise nicht einzeln beobachtet, sondern verändern sich in Kombination mit der Konzentration eines oder mehrerer Chromophore.

Aus Abbildung 41 und Abbildung 42 geht hervor, dass die OMCT-Banden bei geringer Stärke anfangs einen Trend zu gelben Farben verursachen. Die für die Proben man4 und sm1-1 gefitteten OMCT-Banden wurden verstärkt, um den Farbtrend ins orange-Rote bei zunehmender Stärke dieses Bandensystems zu verdeutlichen. Da die OMCT-Banden im Rahmen dieser Arbeit nicht in einem Modell gefasst werden konnten, wurde die Verstärkung durch einfaches Vervielfachen der Fläche der zum Fitten verwendeten Gaußkurven

durchgeführt. Dies entspricht nicht zwangsläufig dem „realen“ Verhalten bei Zunahme der Sauerstoff-Metall-Ladungsübergänge. Zudem ist der Verlauf der OMCT-Banden auch abhängig von der Orientierung, was jedoch mangels passender Modelle ebenfalls nicht berücksichtigt werden konnte.

Die Farbwirksamkeit der OMCT-Banden lässt sich unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen wie folgt erklären: Bei den OMCT-Banden handelt es sich um ein sehr starkes Bandensystem mit Maximum im UV-Bereich. Ein geringer Einfluss bzw. eine geringe Stärke dieses Parameters bedeutet, dass lediglich die langwellige Flanke in den sichtbaren Spektralbereich reicht. Hierdurch wird insbesondere das violette Licht absorbiert, was in einer gelben Farbe resultiert, da der menschliche Sinnesapparat am stärksten die Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlängen wahrnimmt. Bei zunehmender „Stärke“ der OMCT-Banden verschiebt sich deren langwellige Flanke über den blauen (Komplementärfarbe orange) in den grünen (Komplementärfarbe rot) bis letztendlich den roten Spektralbereich. Nicht nur der steile Anstieg zur Absorptionskante hin, sondern auch der allmähliche Anstieg zum UV, der sich oftmals durch den gesamten sichtbaren Spektralbereich zieht, bewirkt diesen Farbeinfluss.

Die OMCT-Banden allein bewirken somit je nach Stärke einen gelben bis orangen Farbeindruck. Im Falle sehr starker OMCT-Banden können diese allein sogar eine rote Farbe erzeugen, wie beispielsweise bei Turmalinen beobachtet (Lind & Stephan, 2016).

Im Rahmen dieser Promotionsschrift wurden jedoch keine solch starken OMCT-Banden beobachtet. Im Falle der untersuchten Rubine verstärken die Banden gelbe bis orange-rote Farbtöne, im Falle der Smaragde bewirken sie unter Umständen eine Farbverschiebung ins gelbliche Grün (siehe hierzu auch Abbildung 46 und Abbildung 56).

7.3. Farbwirksamkeit von Cr³⁺ in Korund

Zur Verdeutlichung des Farbeinflusses von Cr³⁺ in Korund wurden die erstellten Modelle verwendet, um Absorptionsspektren zu errechnen, die eine steigende Cr³⁺-Konzentration und/oder steigende Schichtdicke darstellen. Um den Farbeinfluss von Cr³⁺ allein darzustellen wurden die Absorptionsbanden dieses Chromophors einzeln, ohne den Einfluss der OMCT-Banden sowie der schwächeren spin-verbotenen Übergänge berechnet. Auch hier sei zu berücksichtigen, dass sich bei steigender Chromkonzentration auch die OMCT-Banden verstärken würden.

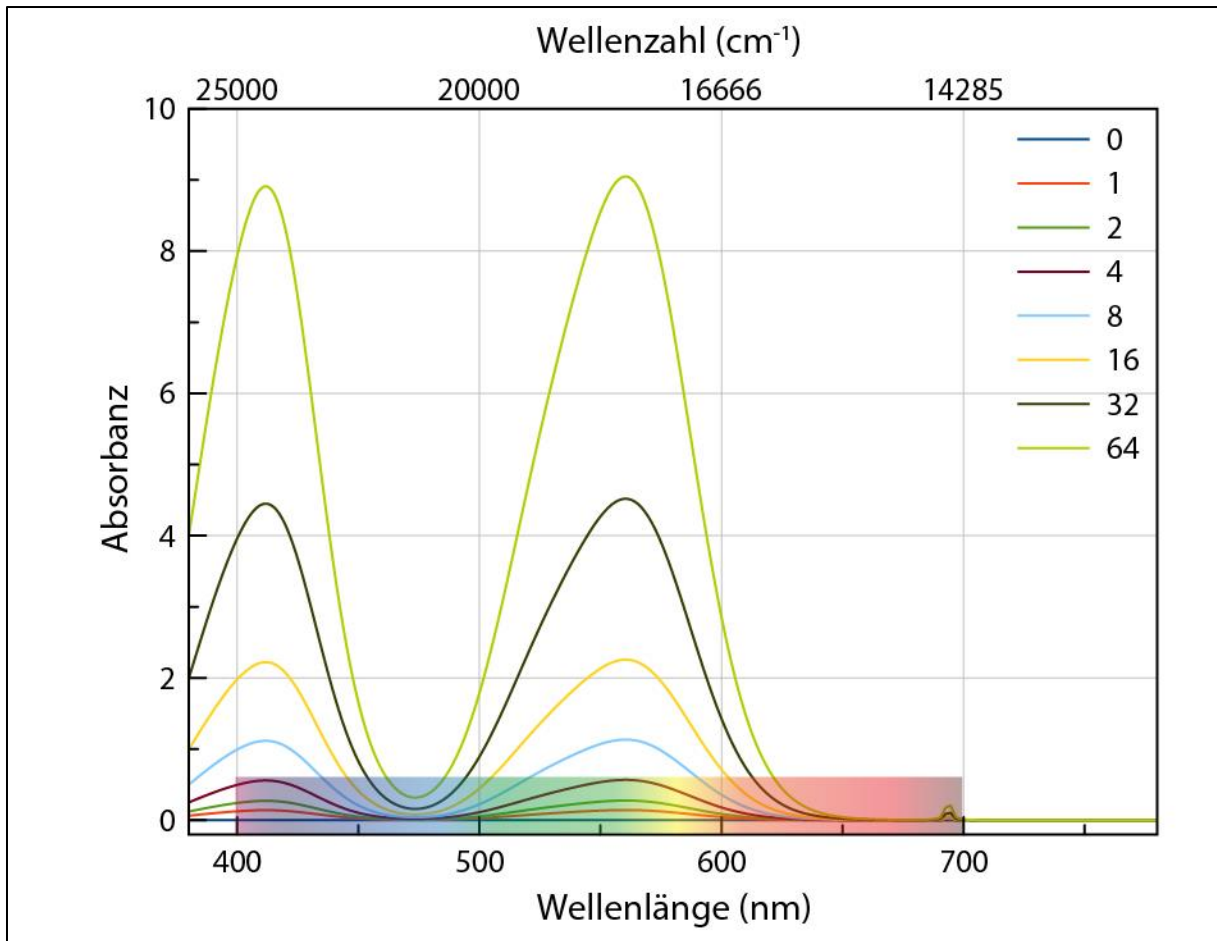


Abbildung 43: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells Cr^{3+} in Korund für die Orientierung E senkrecht c berechnet, um ihr Verhalten bei zunehmender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande Cr1 an. OMCT-Banden sowie schwächere spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Das Absorptionsspektrum von Cr^{3+} in Korund in der Orientierung E senkrecht c zeichnet sich durch zwei starke Absorptionsbanden mit Maximum im violetten (ca. 410 nm) sowie grünen (ca. 555 nm) Spektralbereich aus. Hieraus ergibt sich eine Durchlässigkeit im blauen (ca. 474 nm) sowie roten (ab ca. 610 nm) Spektralbereich (siehe Abbildung 43). In Kombination entsteht hieraus ein violett-roter Farbeindruck (Tabelle 20 und Abbildung 45). Bei Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden wird zum einen die Transmission im blauen geringer, zum anderen verschiebt sich die Durchlässigkeit im roten Spektralbereich zu längeren Wellenlängen (vgl. Abbildung 43). Hieraus ergibt sich bei höheren Cr^{3+} -Konzentrationen und/oder steigender Schichtdicke wieder ein rötlicherer Farbeindruck.

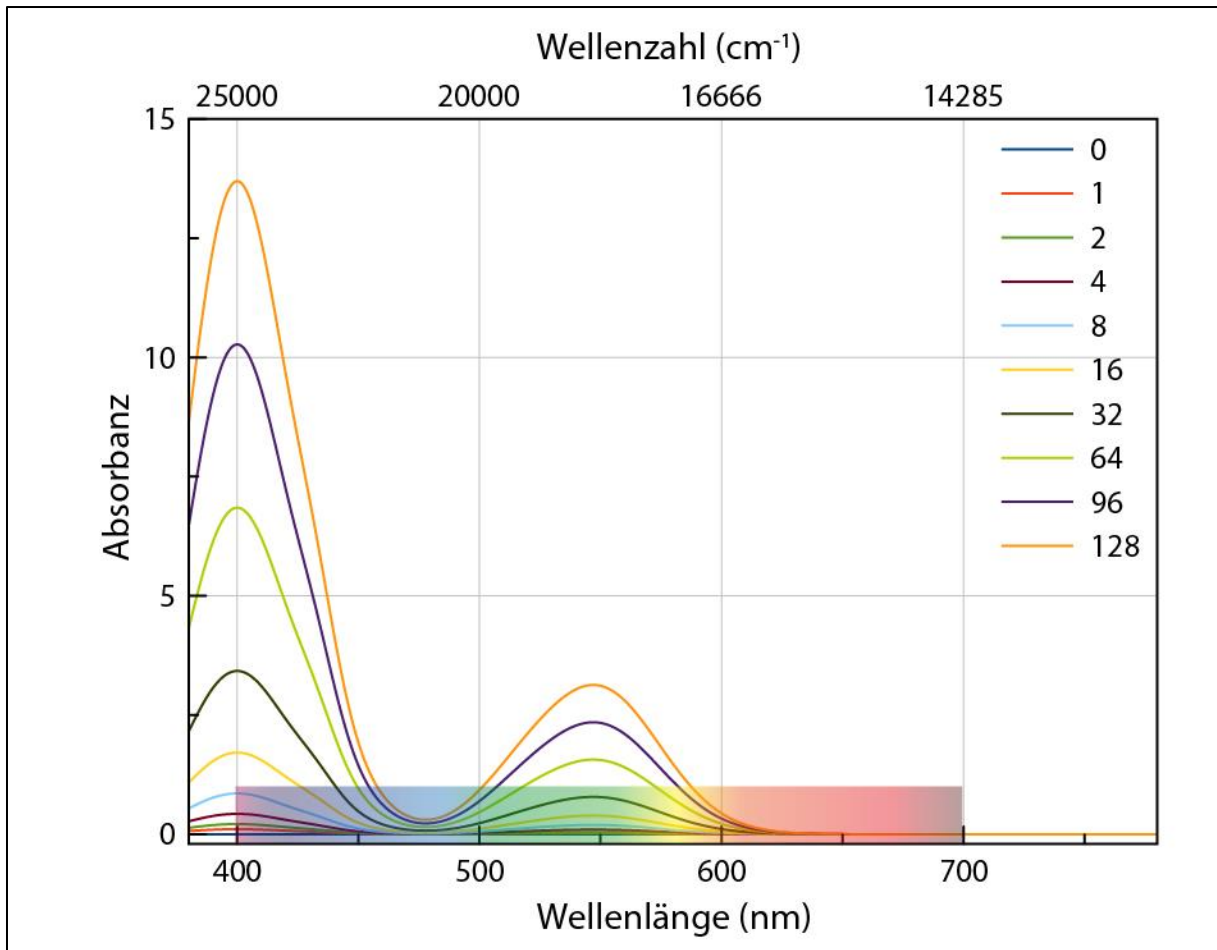


Abbildung 44: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells Cr^{3+} in Korund für die Orientierung E parallel c berechnet, um ihr Verhalten bei zunehmender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande Cr1pc an. OMCT-Banden sowie schwächere spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Im Absorptionsspektrum von Cr^{3+} in Korund in der Orientierung E parallel c ergeben sich mehrere Unterschiede (siehe Abbildung 44). Zum einen ist das Verhältnis zwischen den beiden spin-erlaubten Absorptionsbanden nicht mehr ausgeglichen: Die Amplitude der Absorptionsbande im violetten Spektralbereich ist circa um den Faktor 4,3 stärker im Vergleich zur Absorptionsbande im grünen Spektralbereich. Zudem sind beide Banden zu kürzeren Wellenlängen verschoben (397 bzw. 542 nm). Hieraus ergibt sich bei geringeren Chromkonzentrationen eine starke Absorption im violetten im Vergleich zu einer schwachen Absorption im grünen Spektralbereich, bzw. Transmission im violett-blauen sowie gelben, orangen bis roten Spektralbereich. In Kombination entsteht ein orange-roter Farbeindruck. Der orange Farbanteil wird durch die starke Absorption im violetten (Komplementärfarbe gelb) verstärkt. Eine erhöhte Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke bewirkt zum einen eine Verschiebung des Transmissionsfensters vom violett-blauen in den blauen Spektralbereich, zum anderen eine Verstärkung der Absorption im grünen sowie letztendlich auch gelben Spektralbereich. Somit tendiert die beobachtete Farbe zunehmend ins violett-Rote. Bei weiterer Erhöhung entsteht, analog der Orientierung E senkrecht c, ein rötlicher Farbeindruck,

da die Transmission im Blauen weiter abnimmt und sich die Durchlässigkeit im orange-roten Spektralbereich weiter ins Rote verschiebt (Tabelle 20 und Abbildung 45).

Die Farbkoordinaten, die aus den Spektren in Abbildung 43 und Abbildung 44 berechnet wurden, sind in Tabelle 20 aufgeführt. Ihre Lage ist in Abbildung 45 grafisch im $L^*a^*b^*$ -Farbkreis dargestellt.

*Tabelle 20: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigten Spektren (die Zahlenwerte in der ersten Spalte stehen für die Amplitude der Banden Cr1 bzw. Cr1pc der Cr³⁺-Modelle für Korund). Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist in Abbildung 45 grafisch dargestellt.*

	L*	a*	b*
<i>E senkrecht c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	92.9151	8.1899	-6.3776
2	87.0621	15.2429	-11.5890
4	76.5232	28.5401	-20.6904
8	62.5607	46.7769	-31.4446
16	48.8741	62.2962	-37.7358
32	38.4328	66.9915	-34.6701
64	29.9218	64.8442	-23.8703
<i>E parallel c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	98.7650	0.8437	1.1993
2	97.5583	1.7954	2.2072
4	95.2271	3.9305	3.7498
8	90.8770	8.7836	5.4216
16	83.3053	19.1588	5.6521
32	71.8394	37.4036	2.8033
64	58.4401	58.9200	0.1942
96	51.4521	68.0307	2.1558
128	47.1878	72.0062	5.7718

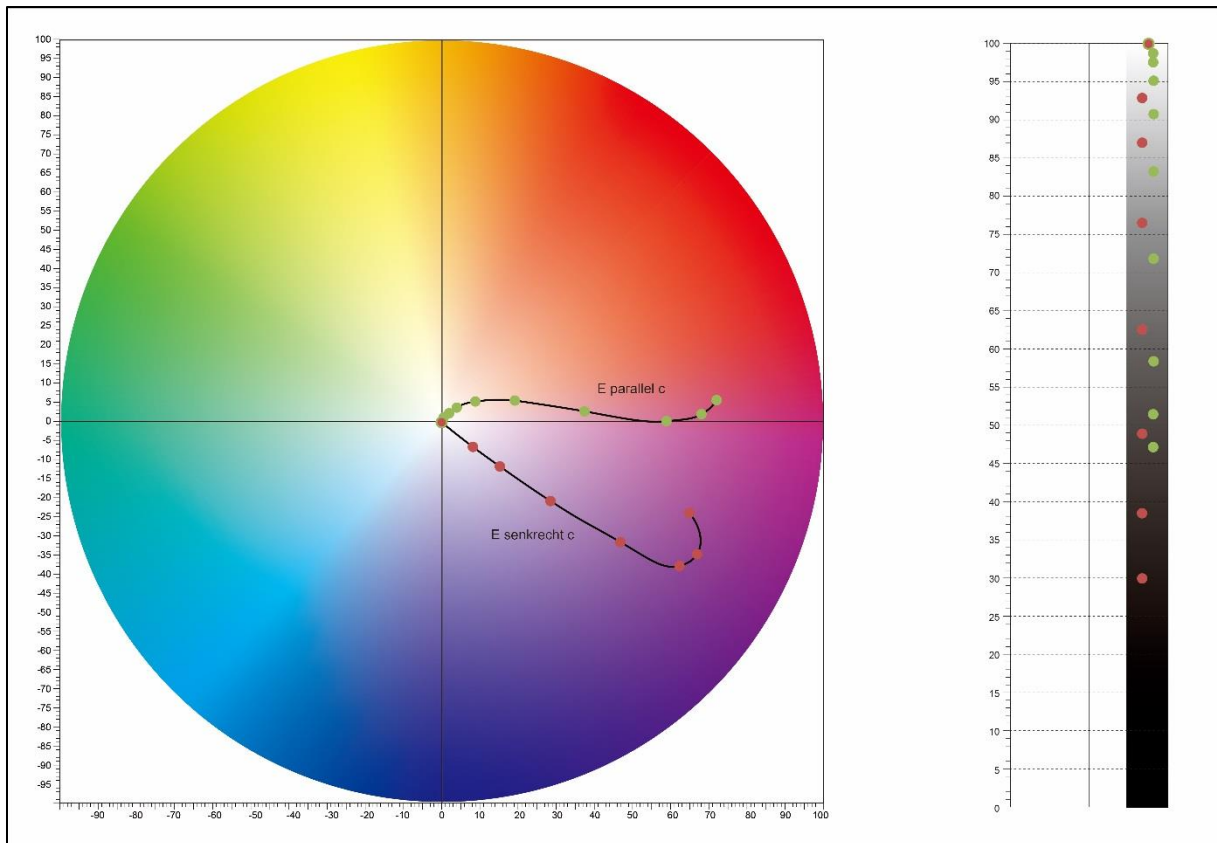


Abbildung 45: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 20) der in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die schwarzen Linien stellen das Farbempfinden dar, dass sich durch Cr^{3+} in Korund bei steigender Cr^{3+} -Konzentration und/oder steigender Schichtdicke ergibt.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der OMCT-Banden wurden die in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigten Spektren auf die OMCT-Banden von Probe cr1, mit welcher auch die Cr^{3+} -Modelle für Korund erstellt wurden, aufgesetzt. Wie vorangehend beschrieben sollten sich die OMCT-Banden mit steigender Chromkonzentration ebenfalls ändern, was an dieser Stelle wiederum aufgrund der fehlenden Modelle für dieses Bandensystem nicht ausgewertet werden konnte.

Deutlich ersichtlich ist jedoch der Trend ins Gelbe, bedingt durch die Absorption des OMCT-Bandensystems im violetten bis blauen Spektralbereich (Abbildung 46). Die für diese Darstellung errechneten $L^*a^*b^*$ -Koordinaten sind aus Gründen der Übersicht der entsprechenden Datei auf der beigelegten CD zu entnehmen.

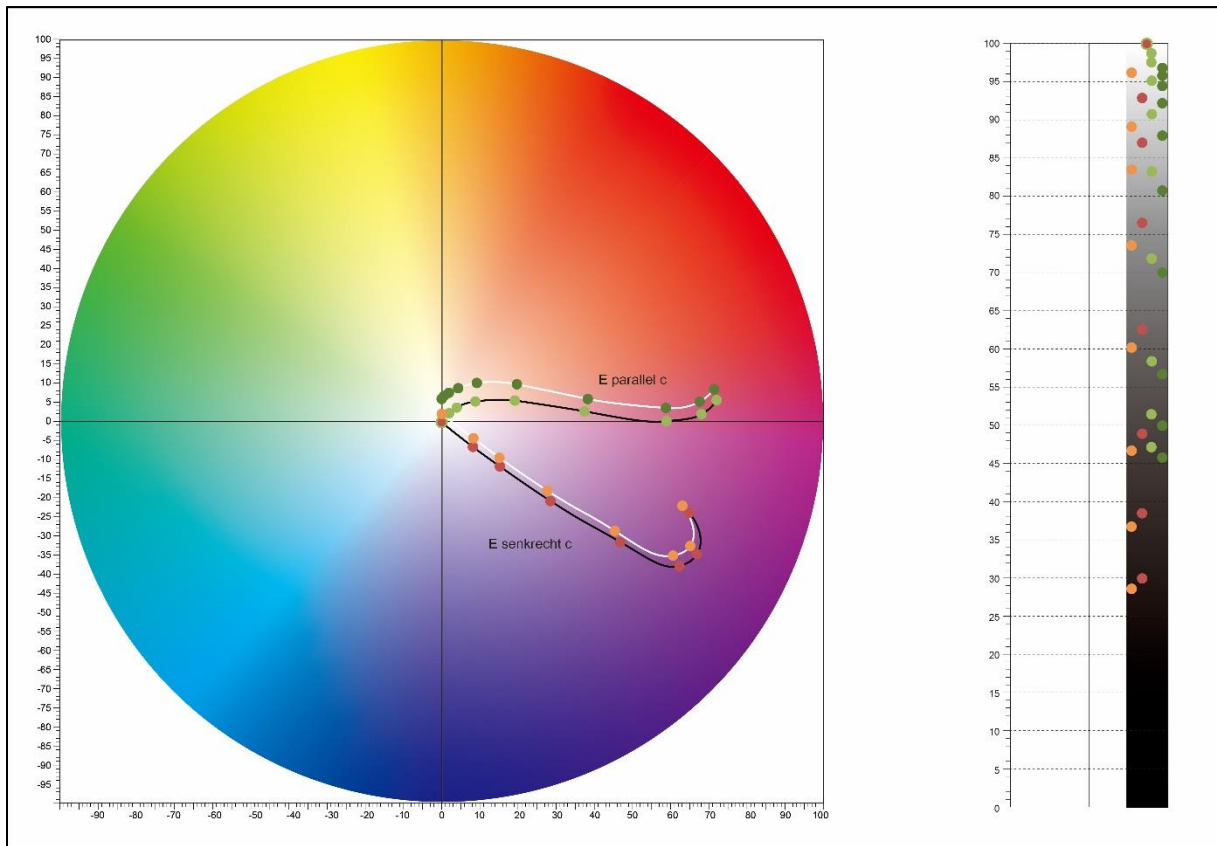


Abbildung 46: Einfluss der OMCT-Banden auf die in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Zur Farbauswertung wurden die für Cr^{3+} in Korund berechneten Spektren aus diesen Abbildungen auf die gefitteten OMCT-Banden von Probe cr1-1 aufgesetzt.

Steigende Chromkonzentrationen und/oder Schichtdicken verursachen weiterhin auch Veränderungen der Helligkeitswerte. So wirkt die beobachtete Farbe bei einem Anstieg beider Größenordnungen dunkler. Die OMCT-Banden sorgen ebenfalls für eine Abnahme der L^* -Werte. In beiden Orientierungen werden ähnliche maximale Farbsättigungen erreicht, auffällig ist jedoch die geringere Abnahme der Helligkeitswerte in der Orientierung E parallel c sowie die schnellere Zunahme der Sättigung in der Orientierung E senkrecht c (vgl. hierzu Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“).

7.4. Farbwirksamkeit von V^{3+} in Korund

Zur Verdeutlichung der Farbwirksamkeit von V^{3+} in Korund wurde wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben vorgegangen (siehe Abschnitt „7.3. Farbwirksamkeit von Cr^{3+} in Korund“).

Das Absorptionsspektrum von V^{3+} in Korund in der Orientierung E senkrecht c zeichnet sich durch eine Absorptionsbande im violetten (395 nm) und eine im grün-gelben (574 nm) Spektralbereich aus. Im Vergleich zu Cr^{3+} in Korund ist die V^{3+} -Bande im violetten Spektralbereich leicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Bande im grün-gelben Spektralbereich ist zu längeren Wellenlängen verschoben und besitzt eine größere

Halbwertsbreite als die entsprechende Chrombande. Zudem ist das Verhältnis zwischen beiden Absorptionsbanden nicht ausgeglichen, sondern die Bande im violetten Spektralbereich ist circa um den Faktor 2,25 stärker. Hieraus resultiert ein Transmissionsfenster im blauen Spektralbereich (ca. 473 nm), welches in Kombination mit der Durchlässigkeit im Rot die bläulich-violette Farbe verursacht. Die Absorptionsbande im grünlich-gelben Spektralbereich ist zudem verantwortlich für das Changieren (den Farbwechsel) vanadiumhaltiger Korunde.

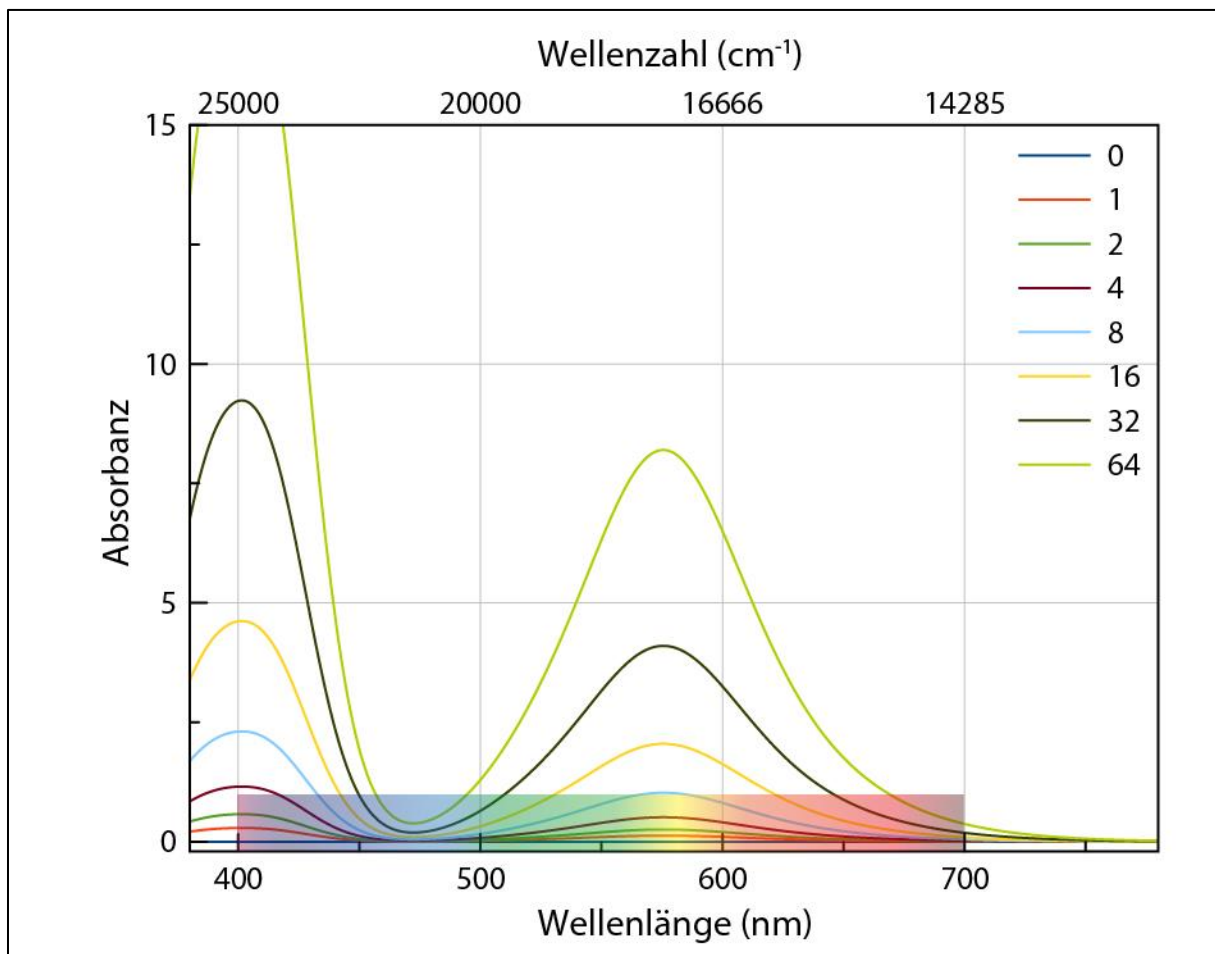


Abbildung 47: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells V^{3+} in Korund für die Orientierung E senkrecht c berechnet, um ihr Verhalten bei zunehmender V^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande V1 an. OMCT-Banden wurden nicht einbezogen.

In der Orientierung E parallel c verschieben sich die Absorptionsbanden von V^{3+} in Korund nur leicht: Die Bande im violetten verschiebt sich leicht zu längeren (401 nm), die im grün-gelben Spektralbereich leicht zu kürzeren Wellenlängen (571 nm) (Abbildung 48). Der deutlichste Unterschied zwischen beiden Orientierungen ist das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Banden. So ist auch in der Orientierung E parallel c die Bande im violetten Spektralbereich intensiver, in diesem Fall jedoch um den Faktor 10,5.

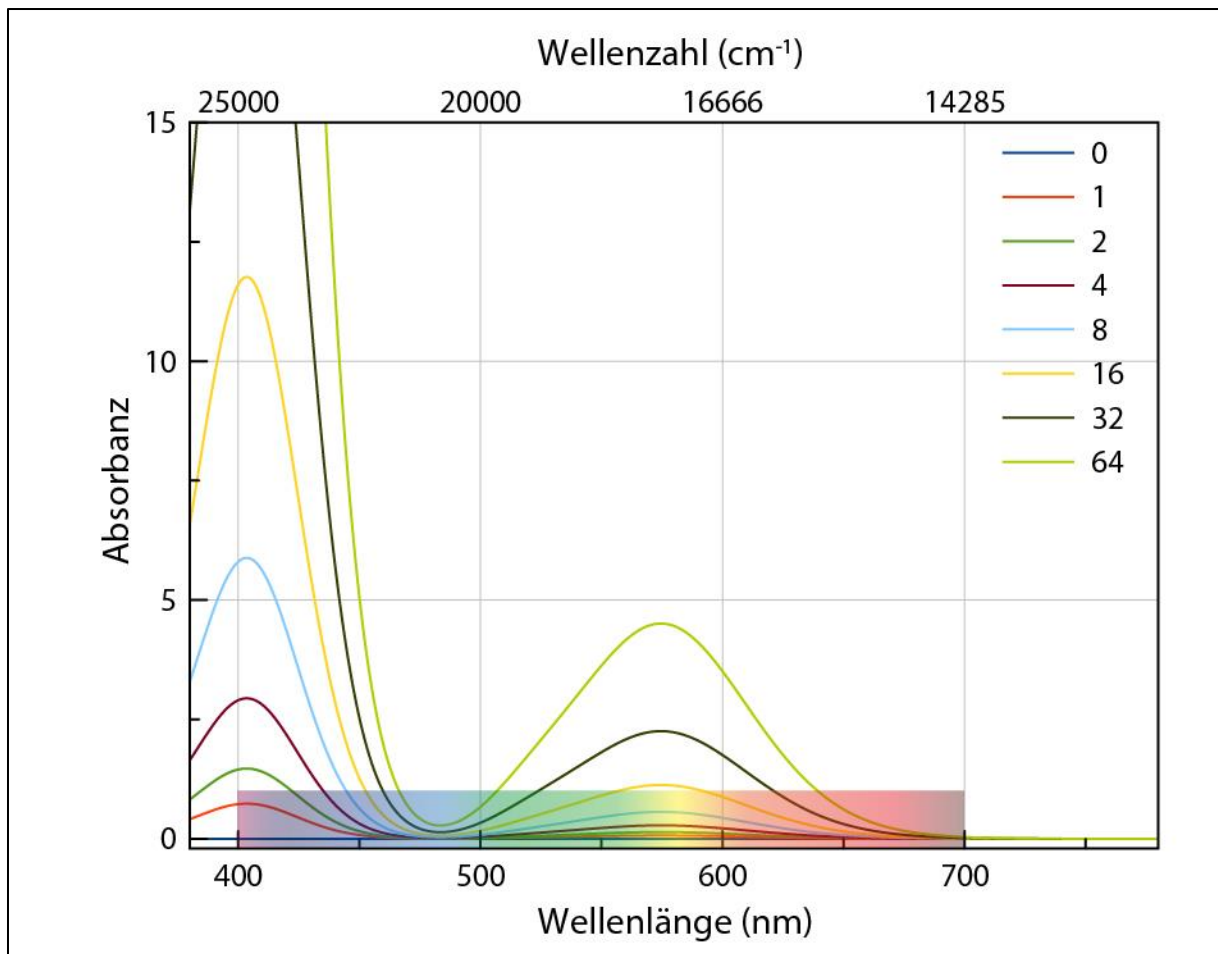


Abbildung 48: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells V^{3+} in Korund für die Orientierung E parallel c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender V^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande V1pc an. OMCT-Banden wurden nicht einbezogen.

Das aus dieser Konstellation entstehende Transmissionsfenster im blauen Spektralbereich verschiebt sich nur leicht (ca. 483 nm) im Vergleich zu Orientierung E senkrecht c. Der Farbunterschied ergibt sich insbesondere aus dem Unterschied im Intensitätsverhältnis beider Banden. Bei geringer V^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke wird viel Licht im violetten Spektralbereich absorbiert (Komplementärfarbe gelb). Die Intensität der Absorptionsbande im grün-gelben Spektralbereich ist noch zu vernachlässigen, das Transmissionsfenster im Blauen ist deshalb noch nicht stark ausgeprägt. Hieraus resultiert anfangs ein grünlich-gelber Farbeindruck. Bei steigender Intensität beider Banden prägt sich das Transmissionsfenster im blauen Spektralbereich weiter aus, was zu einem blauen und später, analog der Orientierung E senkrecht c, zu einem violett blauen Farbeindruck führt.

Um die beschriebenen Farbveränderungen zu verdeutlichen wurden aus den für Abbildung 47 und Abbildung 48 errechneten Spektren Farbkoordinaten berechnet (Tabelle 21), welche in Abbildung 49 grafisch dargestellt sind.

Tabelle 21: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 47 und Abbildung 48 gezeigten Spektren (die Zahlenwerte in der ersten Spalte stehen für die Amplitude der Banden V1 bzw. V1pc der V³⁺-Modelle für Korund). Die Lage der Punkte im L*a*b*-System ist in Abbildung 49 grafisch dargestellt.

	L*	a*	b*
<i>E senkrecht c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	93.1296	-1.3604	-4.0571
2	86.9284	-2.2011	-8.4375
4	76.2808	-2.8592	-17.1047
8	60.5077	-1.9728	-31.1940
16	42.4192	2.5380	-45.8658
32	26.8240	9.8096	-51.9209
64	14.3080	14.2230	-47.0380
<i>E parallel c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	95.9781	-6.0264	8.6651
2	92.2004	-8.9658	11.9724
4	85.2836	-11.5071	12.4005
8	73.6276	-12.6354	6.5671
16	59.9413	-11.5021	-6.0497
32	38.9301	-7.6148	-18.5603
64	24.2643	-2.2180	-22.1579

Analog dem Verhalten von Cr³⁺ nimmt auch im Falle von steigenden V³⁺-Konzentrationen und/oder Schichtdicken die Helligkeit ab. Auch hier wurde eine stärkere Abnahme in der Orientierung E senkrecht c beobachtet (vgl. hierzu auch Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr³⁺ und V³⁺ in Korund und Beryll im direkten Vergleich“). Auffällig ist, dass in der Orientierung E parallel c deutlich geringere Farbsättigungen erzielt werden, was bedeutet das die Farben bei geringerer Sättigung schneller „dunkel“ wirken.

Auf eine Darstellung mit Einfluss der OMCT-Banden wurde im Falle von V³⁺ in Korund verzichtet, da diese den gleichen Einfluss wie im Falle von Cr³⁺ in Korund haben.

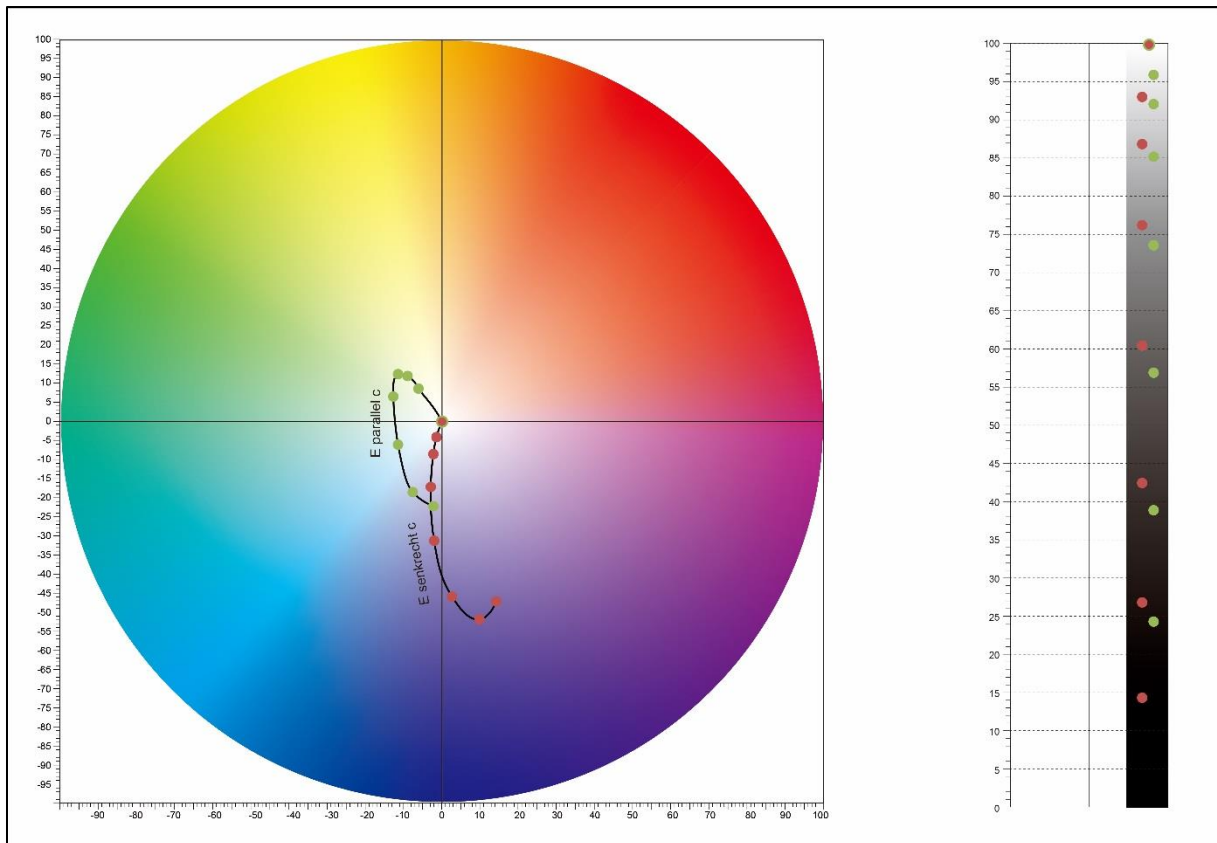


Abbildung 49: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 21) der in Abbildung 47 und Abbildung 48 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die schwarzen Linien stellen das Farbempfinden dar, dass sich aus V^{3+} in Korund bei steigender V^{3+} -Konzentration und/oder steigender Schichtdicke ergibt.

7.5. Einfluss von V^{3+} auf die Farbe von Rubinen

Überlagern sich verschiedene Farbursachen in einem Absorptionsspektrum, so ist es unter Verwendung verlässlicher Modelle möglich, den Einfluss der einzelnen Parameter herauszurechnen. Die auf diese Weise berechneten Spektren können exportiert werden und dann zur Farbanalyse herangezogen werden.

In diesem Abschnitt wurde diese Vorgehensweise verwendet, um den Einfluss von V^{3+} auf die Farbe von Rubinen am Beispiel der Probe m4 zu verdeutlichen. Dieser Rubin aus Myanmar (Burma) wurde ausgewählt, da er von allen chrom- und vanadiumhaltigen Rubinen die zweithöchste Vanadiumkonzentration besitzt und gleichzeitig so angeschliffen werden konnte, dass beide Orientierungen aufgenommen werden konnten.

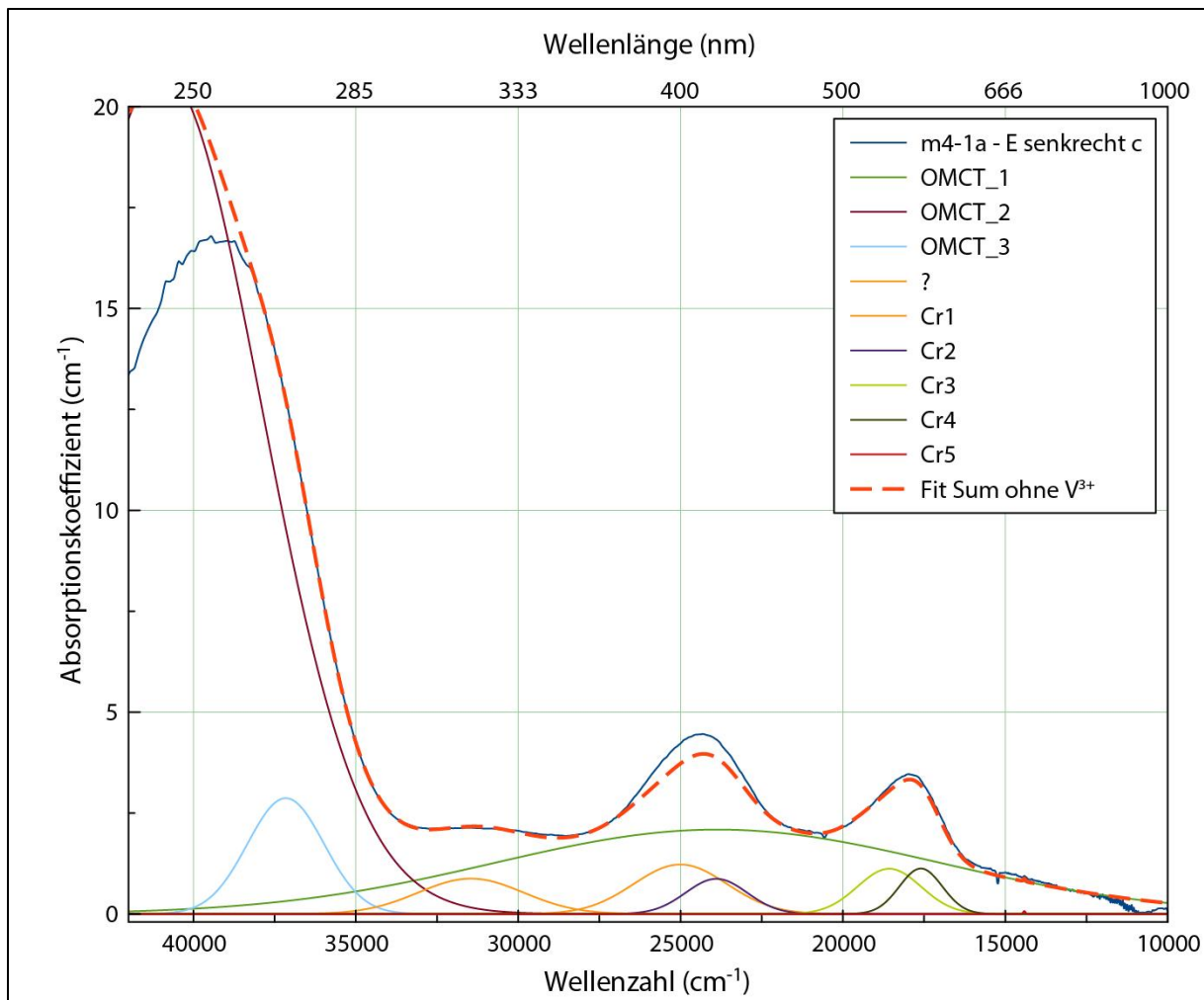


Abbildung 50: Absorptionsspektrum der Probe m4 am Messpunkt 1 in der Orientierung E senkrecht c. Zur Darstellung wurde der gefittete Vanadiumanteil herausgerechnet.

Abbildung 50 zeigt das gefittete Absorptionsspektrum der Probe m4 in der Orientierung E senkrecht c, Abbildung 51 in der Orientierung E parallel c. Für die Abbildungen wurde in beiden Orientierungen der gefittete (nicht über die Regressionsgeraden errechnete) Vanadiumanteil herausgerechnet.

Die Farbkoordinaten wurden wie folgt berechnet: Im ersten Schritt wurden die OMCT-Banden (sowie die mit „?“ markierte Bande) herausgerechnet. Das anschließend exportierte Spektrum entspricht somit der Kombination aus den Einflüssen von Cr^{3+} und V^{3+} . Anschließend wurde ein Spektrum exportiert, für welches auch der Einfluss von V^{3+} herausgerechnet wurde. Dieses entspricht somit dem reinen Cr^{3+} -Spektrum. Die aus diesen Spektren errechneten Farbkoordinaten sind in Tabelle 22 aufgeführt und in Abbildung 52 grafisch dargestellt.

Insbesondere in Abbildung 50 wird deutlich, dass es sich bei der als „OMCT_1“ bezeichneten Gaußkurve nicht um einen reinen Sauerstoff-Metall-Ladungstransfer handelt, sondern dass es hier einen deutlichen Einfluss des Tyndall-Effekts gibt. Diese Probe besitzt eine starke Trübung aufgrund von Rutilentmischungen. Die für den Einfluss der OMCT-Banden berechnete Farbe enthält dementsprechend einen deutlichen Streuanteil.

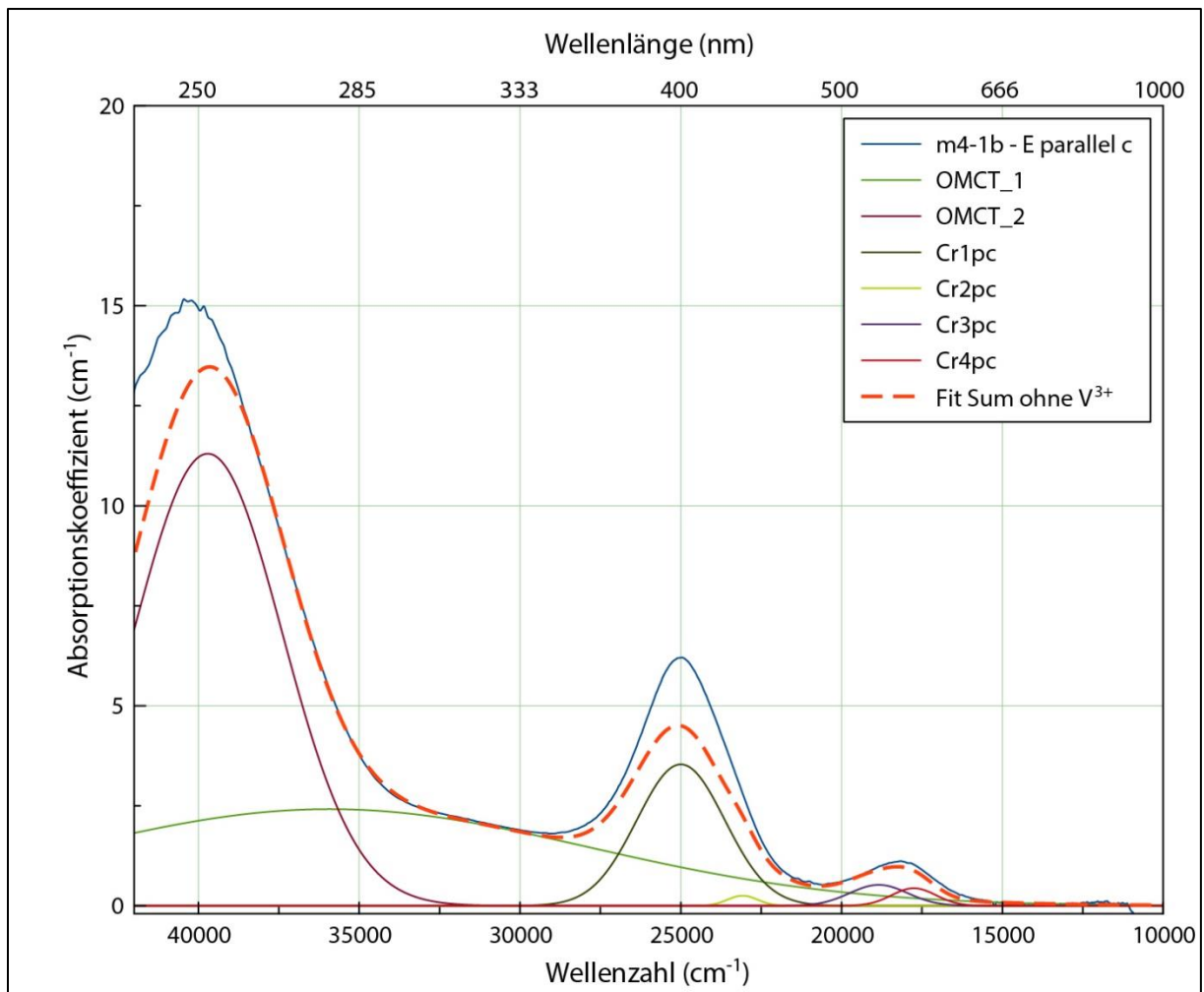


Abbildung 51: Absorptionsspektrum der Probe m4 am Messpunkt 1 in der Orientierung E parallel c. Zur Darstellung wurde der gefittete Vanadiumanteil herausgerechnet.

Tabelle 22: Anhand der Probe m4 errechnete Farbkoordinaten zur Verdeutlichung des Einflusses von V^{3+} auf die Farbe von Rubinen. Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist ein Abbildung grafisch dargestellt.

	L^*	a^*	b^*
<i>E senkrecht c</i>			
Summe aller (A)	73.5016	14.7554	-0.6268
ohne OMCT (B)	87.3224	13.2053	-10.6996
ohne OMCT und V^{3+} (C)	88.4291	13.5234	-10.0301
<i>E parallel c</i>			
Summe aller (a)	91.4791	2.3526	11.0056
ohne OMCT (b)	93.8307	6.8737	8.3274
ohne OMCT und V^{3+} (c)	94.8906	3.4958	3.9180

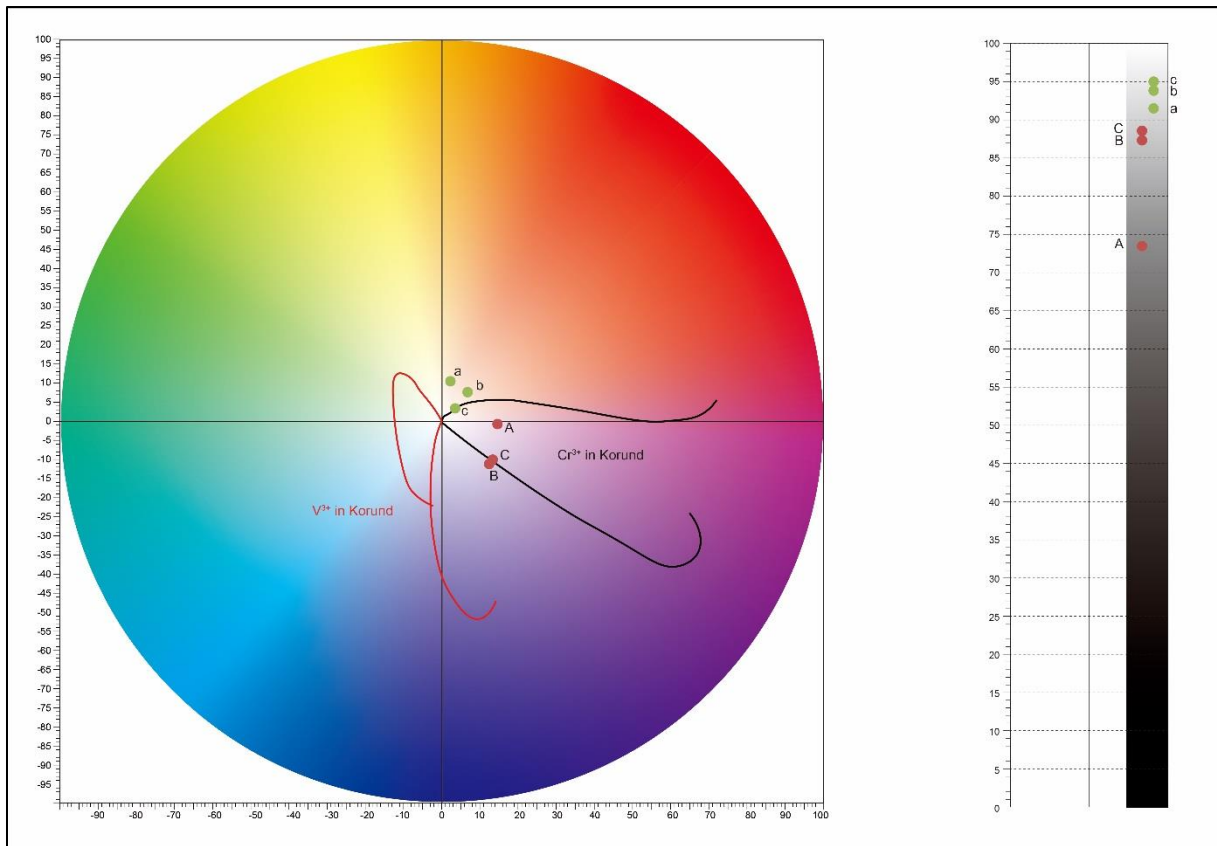


Abbildung 52: Lage der in Tabelle 22 aufgeführten Farbkordinaten im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala. Mit den Buchstaben „A/a“ sind die Farbkordinaten des Gesamtspektrums bezeichnet, für „B/b“ wurden die OMCT-Banden herausgerechnet, für „C/c“ auch der Vanadiumanteil.

Aus den berechneten Farbkordinaten (Tabelle 22 und Abbildung 52) ist der bereits in den vorangehenden Abschnitten besprochene Einfluss der OMCT-Banden deutlich ersichtlich (Punkte A und a im Farbkreis). Die OMCT-Banden bewirken aufgrund ihrer Absorption im violetten Spektralbereich einen deutlichen Trend zu gelben Farben. Auch der Einfluss auf die Helligkeit wird in der L^* -Skala verdeutlicht. Insbesondere bei der Orientierung E senkrecht c sei hier jedoch erneut auf den Einfluss des gestreuten Lichts hingewiesen, welcher den extremen Einfluss der OMCT-Banden in dieser Orientierung erklärt.

Mit den Punkten B und b in Abbildung 52 ist die Lage der errechneten Spektren, für die sowohl der Cr^{3+} - als auch der V^{3+} -Anteil berücksichtigt wurde, bezeichnet. Die Punkte C und c geben die Lage der reinen Cr^{3+} -Anteile wieder.

In der Orientierung E senkrecht c trägt die Vanadiumkomponente zum einen zum Helligkeitsempfinden bei, zum anderen verschiebt sich die beobachtete Farbe durch ihren Einfluss weiter zu bläulich-violetten Farben. Ein weiteres Erhöhen dieser Komponente würde die Farbsättigung erhöhen, sowie zu dunkleren Farben führen. Insbesondere jedoch würde sie eine weitere Drift zu bläulich-violetten Farben verursachen.

In der Orientierung E parallel c trägt die Vanadiumkomponente stärker zur Farbsättigung bei. Zudem ist eine leichte Drift zu gelblicheren Farben zu beobachten. Bei weiterer Erhöhung

dieser Komponente würde die Farbe zuerst stärker zu gelberen Farben driften, bei starker Erhöhung jedoch würde sich ein violetter Farbeindruck einstellen, zusammen mit einer verringerten Helligkeit.

Der Einfluss der Vanadiumkomponente ist bei allen im Rahmen dieser Promotionsschrift untersuchten natürlichen Korunden aufgrund ihrer niedrigen Vanadiumgehalte relativ gering. Die V^{3+} -Komponente bewirkt zusammenfassend jedoch eine Verschiebung der Farbwahrnehmung zu insbesondere bläulichen Farbtönen, im Falle von Rubinen also zu einem violetterem Farbeindruck. Zudem trägt diese Komponente zum Helligkeitsempfinden bei. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten jedoch darauf hin, dass Vanadium rote Farben nicht maßgeblich verstärkt, sondern einen anderen Farbton verursacht.

Für einen direkten Vergleich der Farbwirksamkeit beider Chromophore in Korund sei auf Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“ verwiesen.

7.6. Farbwirksamkeit von Cr^{3+} in Beryll

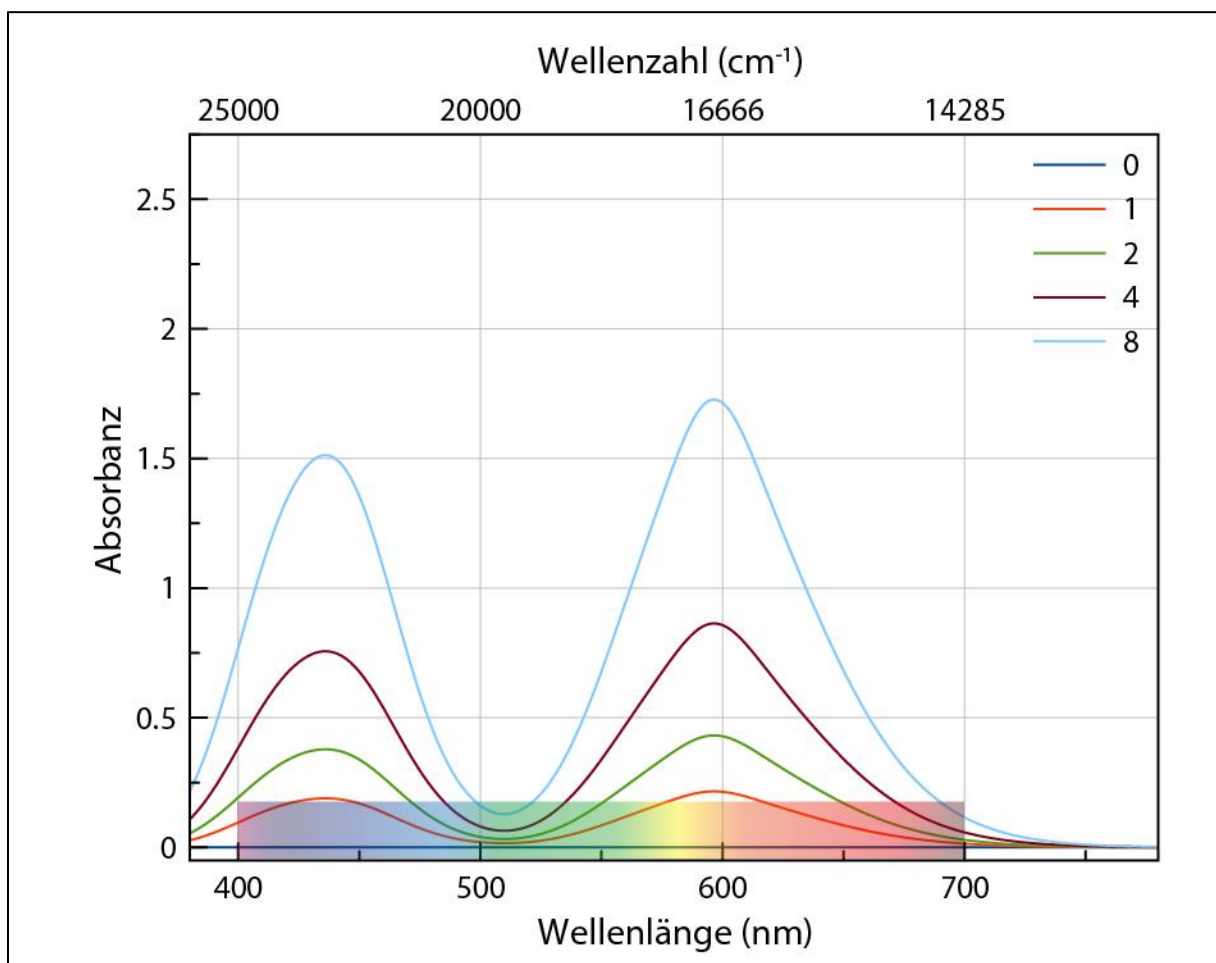


Abbildung 53: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells Cr^{3+a} in Beryll für die Orientierung E senkrecht c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande $Cr1a$ an. OMCT-Banden sowie spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Das Absorptionsspektrum von Cr^{3+} in Beryll zeichnet sich durch zwei spin-erlaubte Übergänge aus. Die daraus resultierenden Absorptionsbanden haben ihr Maximum im blau-violetten (435 nm) sowie orange-roten (597 nm) Spektralbereich. Hierbei ist die Bande bei 597 nm etwas stärker in ihrer Intensität, circa um den Faktor 1,1. Die spin-verbotenen Übergänge wurden nicht berücksichtigt, da ihr Einfluss auf das Farbempfinden zu vernachlässigen ist.

Hieraus resultiert lediglich ein Transmissionsfenster mit maximaler Durchlässigkeit bei 509 nm im grünen Spektralbereich. Die resultierende grüne Farbe nimmt mit zunehmender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke zu, gleichermaßen nehmen die Helligkeitswerte ab. Da sich das Transmissionsfenster nicht verschiebt ändert sich zwar die Farbsättigung, aber nicht der Farbton (Abbildung 55).

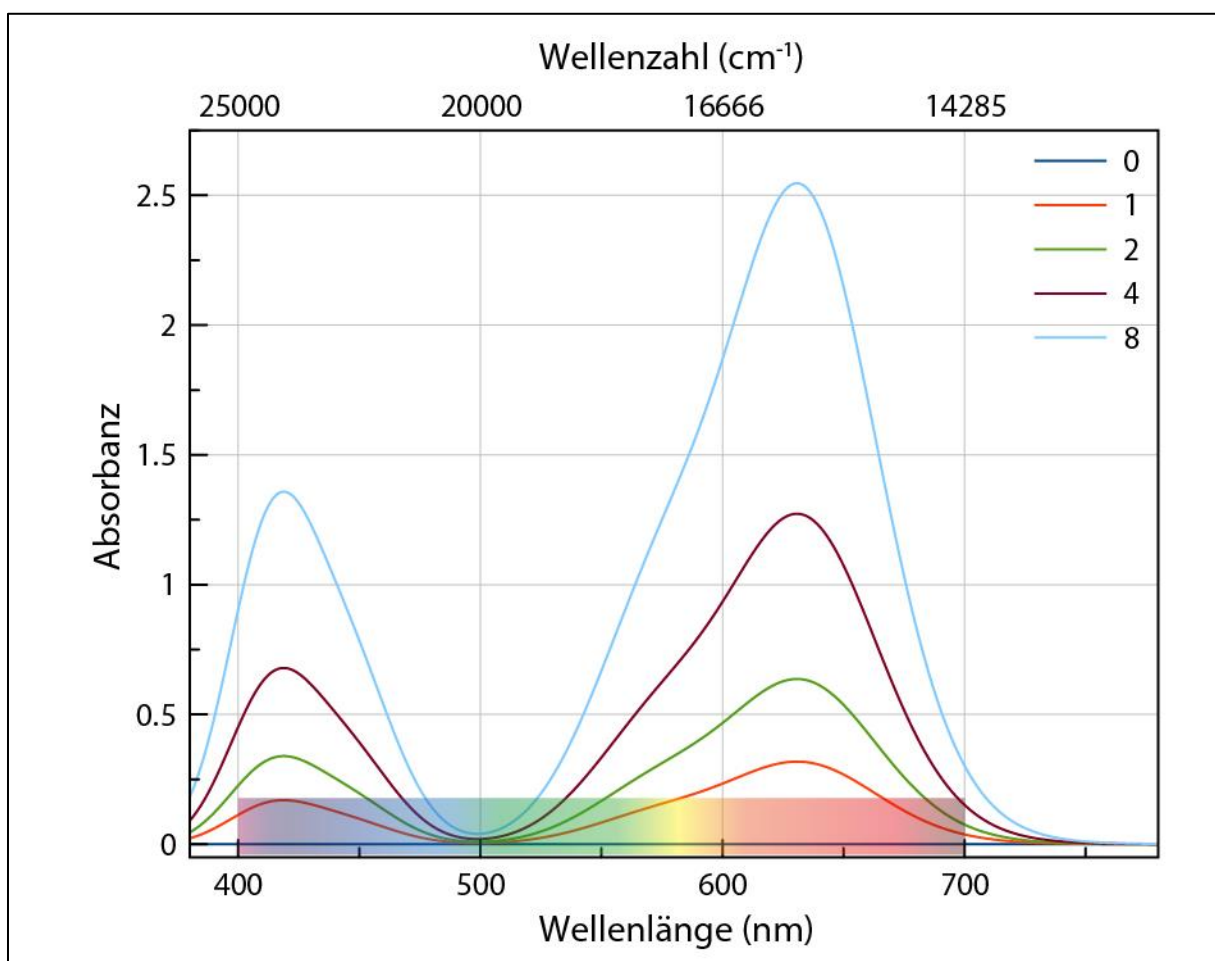


Abbildung 54: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells Cr^{3+a} in Beryll für die Orientierung E parallel c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande Cr1a_pc an. OMCT-Banden sowie spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

In der Orientierung E parallel c verschiebt sich die Absorptionsbande im blau-violetten Spektralbereich zu kürzeren Wellenlängen (416 nm), die im orange-roten zu längeren Wellenlängen (630 nm). Beide Absorptionsbanden sind deutlich asymmetrischer als in der

Orientierung E senkrecht c. Zudem ist ihr Intensitätsverhältnis weniger ausgeglichen; die Bande bei 630 nm ist circa um den Faktor 1,9 stärker.

Das Transmissionsfenster, das sich aus dieser Konstellation ergibt, hat sein Durchlässigkeitsmaximum bei etwa 498 nm, womit sich die beobachtete Farbe ins bläuliche Grün verschiebt. Bei Zunahme der Cr³⁺-Konzentration und/oder Schichtdicke verschiebt sich das Transmissionsfenster zwar nicht, es ergibt sich jedoch aufgrund der Asymmetrie der Banden sowie der deutlich ungleicheren Intensitätsverhältnisse eine Drift zu grünen, sprich weniger blauen Farbtönen. Bezogen auf die Helligkeitswerte ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen beiden Polarisierungen (Abbildung 55).

Im Vergleich zu Korund ist auffällig, dass die Chromatizität (Farbsättigung) deutlich schneller zunimmt, die Helligkeit jedoch deutlich langsamer abnimmt (beachte hierzu die Ordinatenkalierung von Abbildung 43 und Abbildung 44, sowie Abbildung 53 und Abbildung 54). Hierdurch ergibt sich für Cr³⁺ in Beryll bei gleicher Farbsättigung ein helleres Farbempfinden als für Cr³⁺ in Korund (vgl. hierzu auch Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr³⁺ und V³⁺ in Korund und Beryll im direkten Vergleich“).

Auch für Cr³⁺ in Beryll wurden aus den in Abbildung 53 und Abbildung 54 gezeigten Spektren Farbkoordinaten berechnet (Tabelle 23), welche in Abbildung 55 grafisch dargestellt sind. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete L*a*b*-Farbkreis wurde auf der a*- und b*-Achse von -100 bis +100 skaliert. Bei weiterer Erhöhung der Amplitude der Modelle würden die berechneten Farbkoordinaten nicht mehr im definierten Farbkreis plotten.

Bei sehr starker Erhöhung der Amplitude der Modelle (nicht gezeigt) würde sich eine rückläufige Beobachtung ergeben: Die berechneten Farbkoordinaten würden bei abnehmender Helligkeit wieder in Richtung des Ursprungs des Koordinatensystems verlaufen, wobei sie den in Abbildung 55 gezeigten Tendenzen rückläufig folgen.

Für Cr³⁺ in Beryll wurde nochmals eine Abbildung erstellt, die den Einfluss der OMCT-Banden auf die Farbe zeigt. Hierfür wurden die in Abbildung 53 und Abbildung 54 gezeigten Spektren auf die für Probe sm11 erstellten OMCT-Banden (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25) aufgesetzt. Ähnlich wie bei Korund (Abbildung 46) wurde auch hier eine Drift zu gelblicheren Farbtönen beobachtet (Abbildung 56). Die zugehörigen Farbkoordinaten sind erneut der entsprechenden Datei auf der beigelegten CD zu entnehmen.

Tabelle 23: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 53 und Abbildung 54 gezeigten Spektren (die Zahlenwerte in der ersten Spalte stehen für die Amplitude der Banden Cr1a bzw. Cr1a_pc der Cr³⁺-Modelle für Beryll). Die Lage der Punkte im L*a*b*-System ist in Abbildung 55 grafisch dargestellt.

	L*	a*	b*
<i>E senkrecht c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	91.2776	-16.5864	4.0098
2	83.9924	-31.4185	7.7733
4	72.7259	-55.9655	14.2590
8	58.4024	-86.7255	22.4136
<i>E parallel c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	90.7273	-22.5310	-3.7457
2	83.4647	-40.7950	-5.5733
4	73.0272	-67.3123	-6.0262
8	60.8564	-95.4617	-2.9702

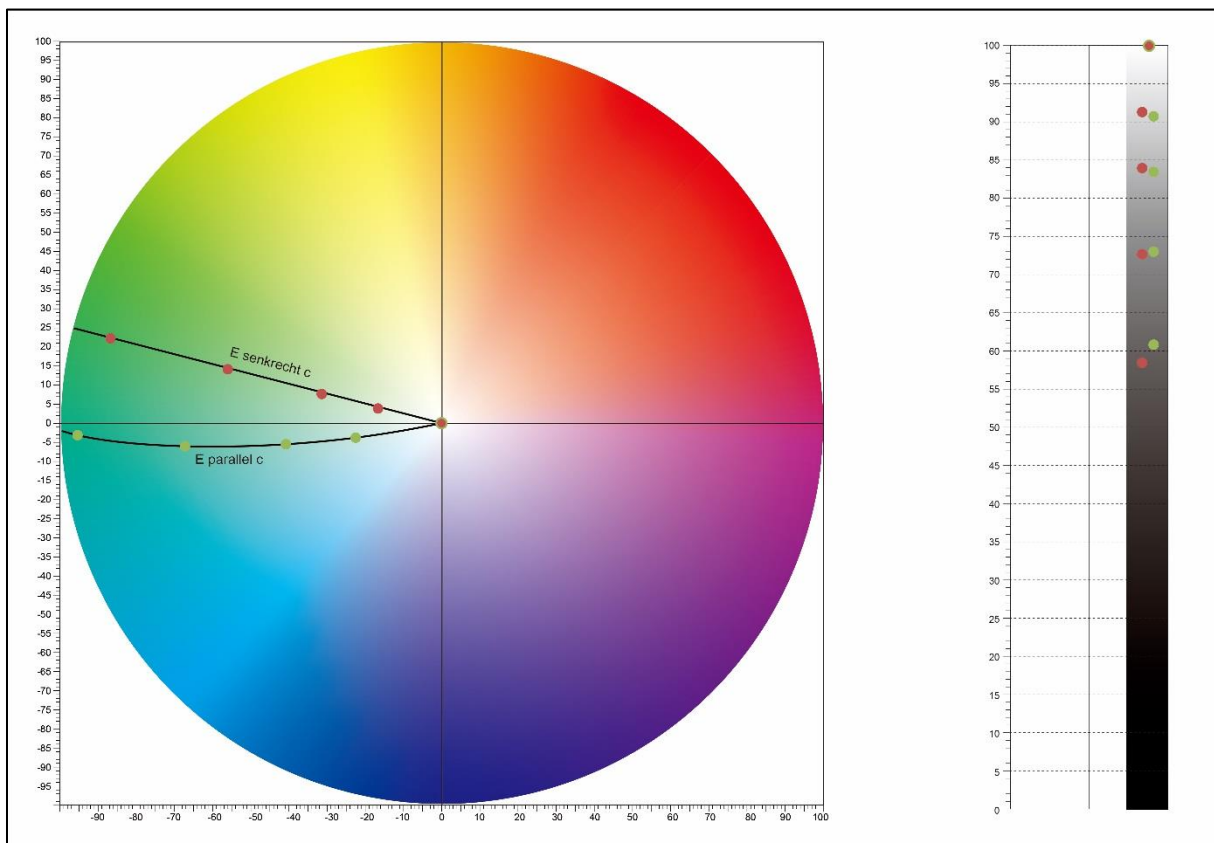


Abbildung 55: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 23) der in Abbildung 53 und Abbildung 54 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die schwarzen Linien stellen das Farbempfinden dar, das sich aus Cr³⁺ in Beryll bei steigender Cr³⁺-Konzentration und/oder steigender Schichtdicke ergibt.

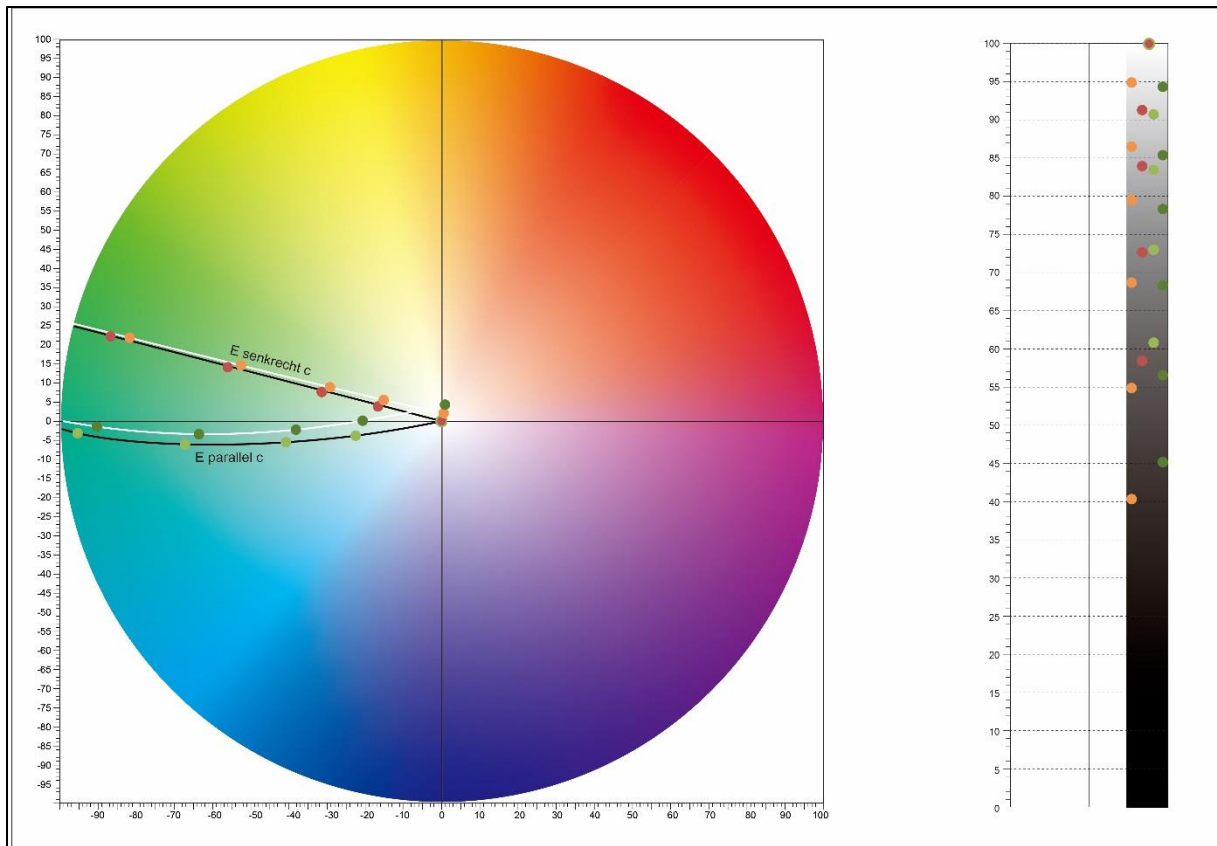


Abbildung 56: Einfluss der OMCT-Banden auf die in Abbildung 53 und Abbildung 54 gezeigten Spektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Zur Farbauswertung wurden die Spektren aus diesen Abbildungen auf die OMCT-Banden der Probe sm11-1 aufgesetzt.

7.7. Farbwirksamkeit von V^{3+} in Beryll

Das Spektrum von V^{3+} in Beryll wird dominiert von zwei Absorptionsbanden mit Maximum im violett-blauen (435 nm) sowie roten Spektralbereich. In der Literatur (siehe Abschnitt „2.2.2. Absorptionsspektren von V^{3+} in Beryll“) wird das Maximum der Bande im roten Spektralbereich mit 605 bzw. 606 nm angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich jedoch ein Maximum bei 620 nm. Die Absorptionsbande im violett-blauen Spektralbereich ist um den Faktor 2 stärker als die im roten Spektralbereich und besitzt eine deutlich geringe Halbwertsbreite.

Aus beiden Absorptionsbanden ergibt sich ein Transmissionsfenster bei circa 510 nm, somit annähernd gleicher Lage wie bei Cr^{3+} in Beryll in entsprechender Orientierung. Im Falle von Cr^{3+} jedoch ist die Absorption im violetten Spektralbereich schwächer als die im orange-roten. Die stärkere Absorption im violetten, sowie die Verschiebung der Bande im orange-roten Spektralbereich zu höheren Wellenlängen im Falle von V^{3+} erzeugt ebenfalls eine grüne Farbe, jedoch von einem gelblicheren Farbton (siehe Abbildung 59).

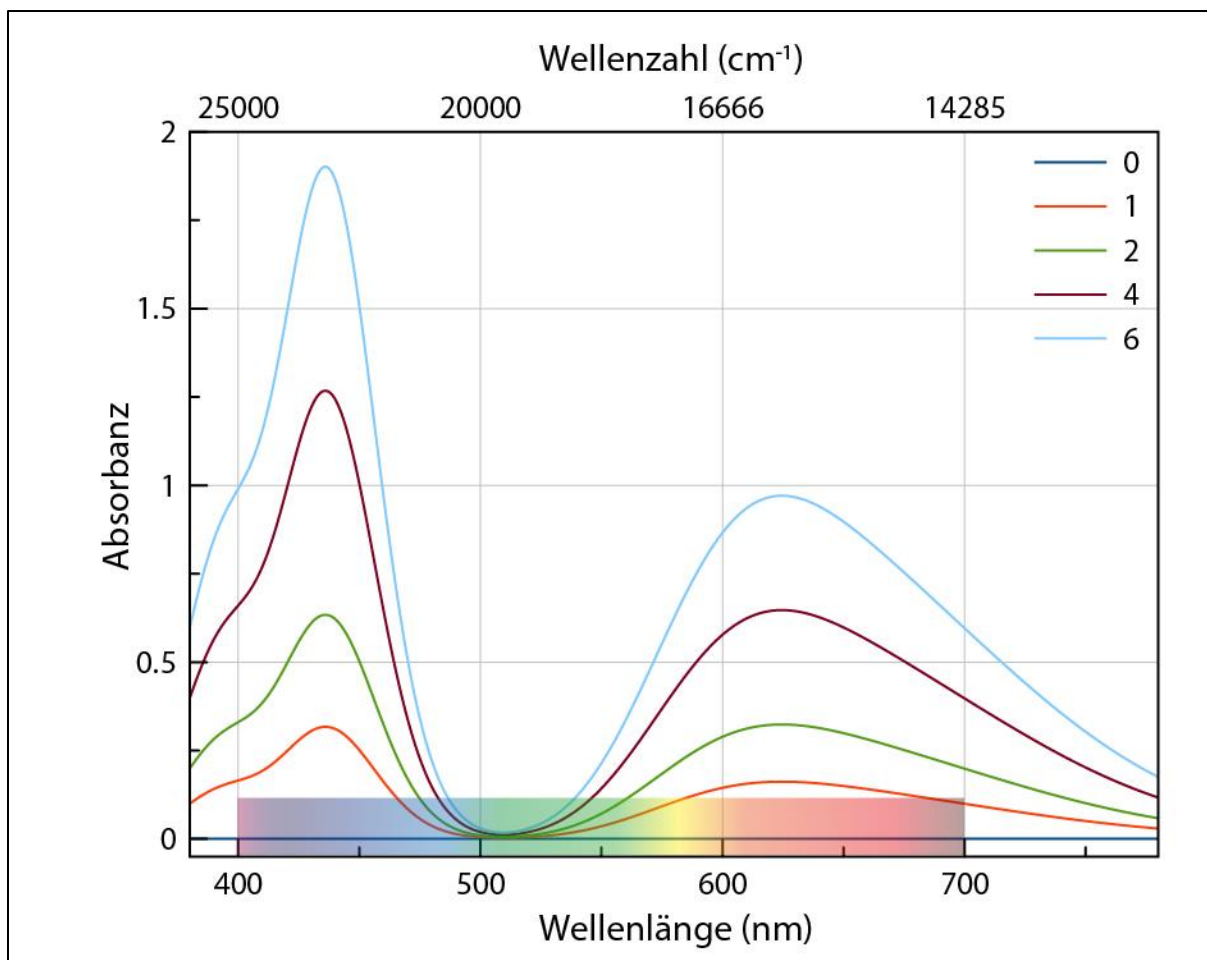


Abbildung 57: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells V^{3+} in Beryll für die Orientierung E senkrecht c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender V^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande V1 an. OMCT-Banden sowie spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Im Absorptionsspektrum von V^{3+} in Beryll in der Orientierung E parallel c ist die Absorptionsbande im violett-blauen Spektralbereich leicht zu kürzeren Wellenlängen (430 nm), die Bande im Rot zu längeren Wellenlängen verschoben. Auch hier wird in der Literatur (siehe Abschnitt „2.2.2. Absorptionsspektren von V^{3+} in Beryll“) ein anderes Maximum (645 nm) angegeben, als im Rahmen dieser Arbeit beobachtet (657 nm). In dieser Orientierung ist die Bande im Rot intensitätsstärker, circa um den Faktor 1,13.

Das Transmissionsfenster, das sich hieraus ergibt hat ein Durchlässigkeitsmaximum bei etwa 507 nm und ist damit beinahe identisch mit dem der Orientierung E senkrecht c. Der andere Farbton, der sich in dieser Orientierung ergibt (Abbildung 59), erklärt sich aus dem veränderten Intensitätsverhältnis zwischen beiden Banden.

Aus den Spektren in Abbildung 57 und Abbildung 58 wurden wiederum Farbkoordinaten berechnet (Tabelle 24), welche in Abbildung 59 grafisch dargestellt sind.

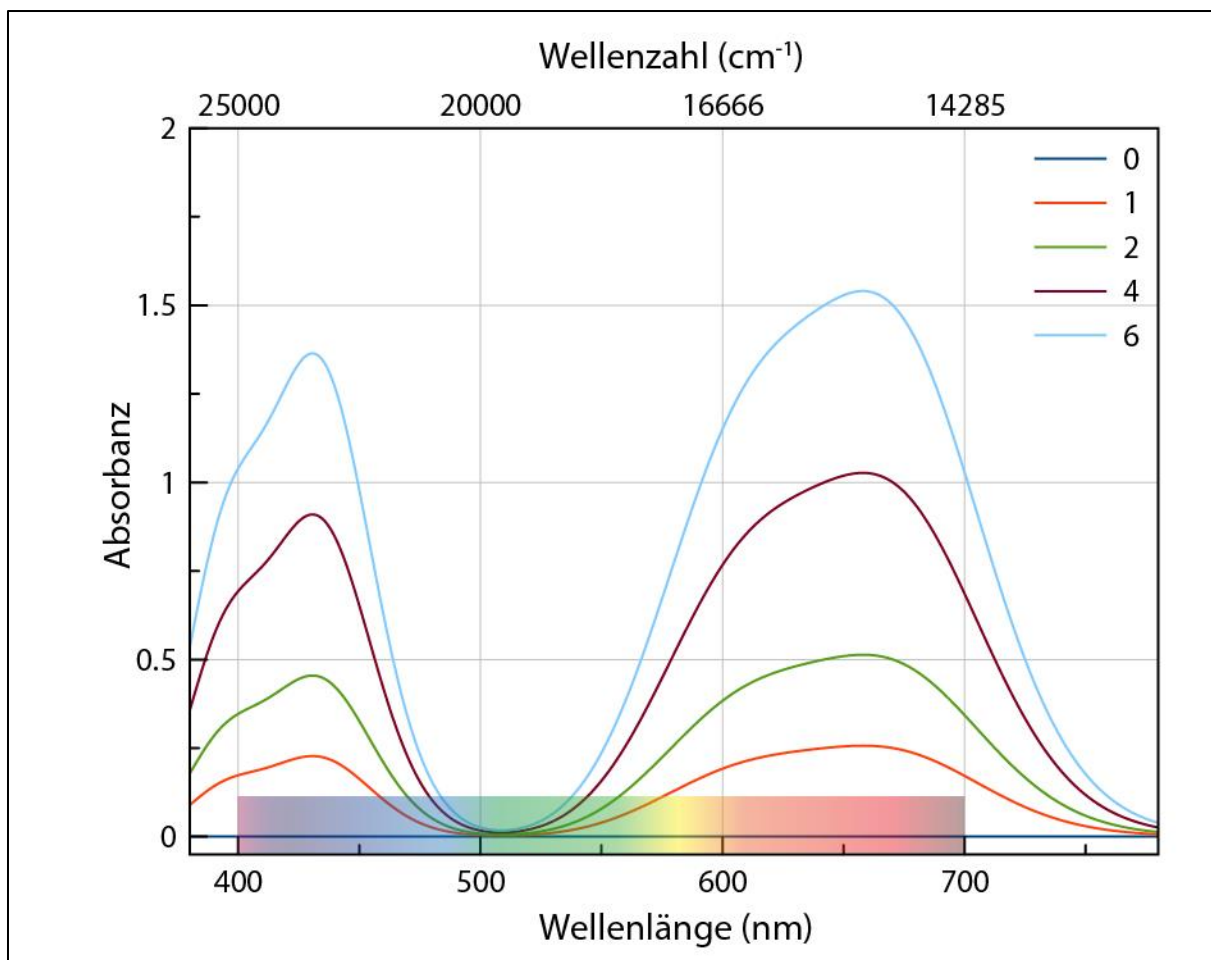


Abbildung 58: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells V^{3+} in Beryll für die Orientierung E parallel c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender V^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke zu zeigen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande $V1pc$ an. OMCT-Banden sowie spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Tabelle 24: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 57 und Abbildung 58 gezeigten Spektren (die Zahlenwerte in der ersten Spalte stehen für die Amplitude der Banden $V1$ bzw. $V1pc$ der V^{3+} -Modelle für Beryll). Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist in Abbildung 59 grafisch dargestellt.

	L^*	a^*	b^*
<i>E senkrecht c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	94.4281	-22.8919	15.2563
2	89.6931	-41.7512	25.6608
4	82.1822	-70.6550	36.8552
6	76.5797	-91.1308	41.0716
<i>E parallel c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	93.2332	-25.3562	6.4124
2	87.8740	-46.6700	11.8129
4	79.9766	-78.6926	19.8333
6	74.5676	-99.5723	24.8919

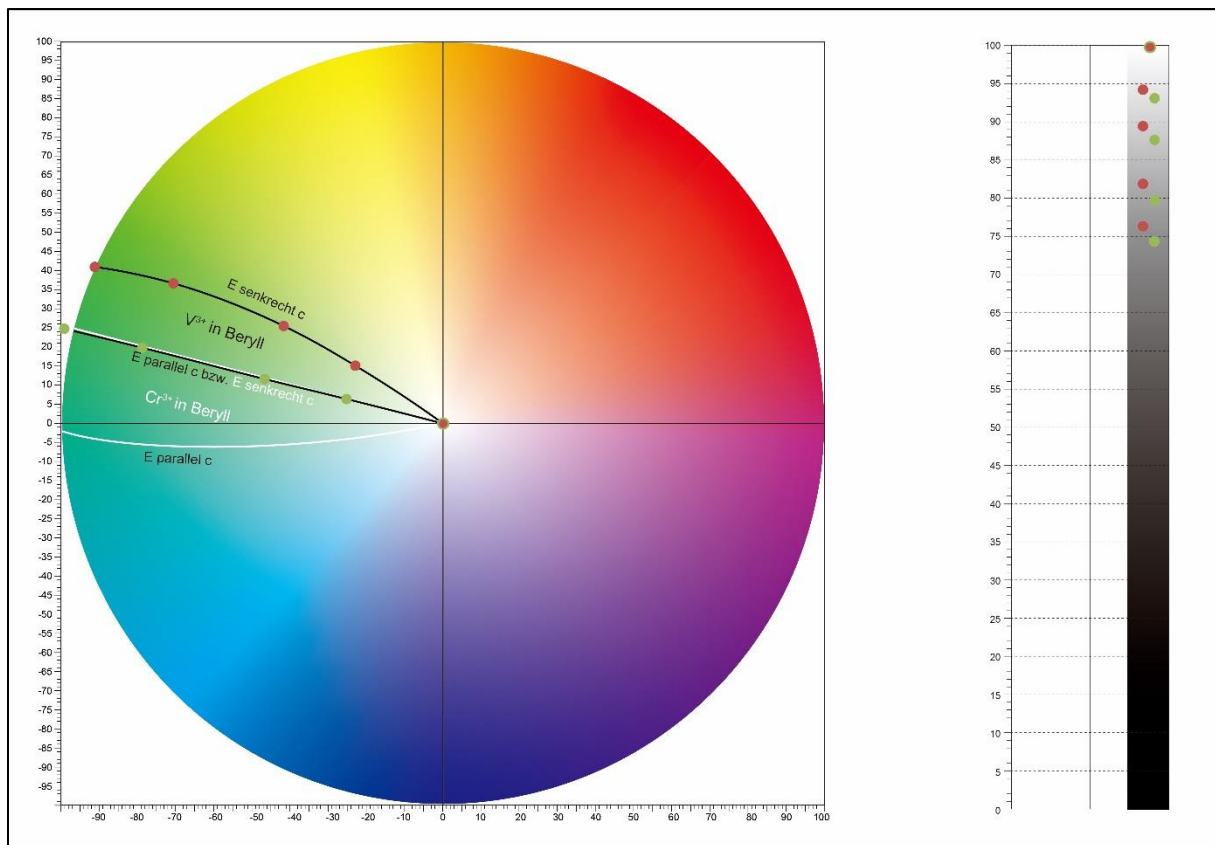


Abbildung 59: Lage der Farbkoordinaten (Tabelle 24) der in Abbildung 57 und Abbildung 58 gezeigten Spektren. Die schwarzen Linien stellen das Farbempfinden dar, das sich bei steigender V^{3+} -Konzentration und/oder steigender Schichtdicke ergibt. Zum Vergleich wurde auch das für Cr^{3+} in Beryll errechnete Feld eingefügt (weiße Linien).

Das Absorptionsspektrum von V^{3+} in der Orientierung E parallel c ähnelt deutlich dem Spektrum von Cr^{3+} in der Orientierung E senkrecht c (vgl. Abbildung 53 und Abbildung 58). Trotz leichter Unterschiede in der Position der Maxima bildet sich das Transmissionsfenster bei annähernd gleicher Wellenlänge aus und auch das Verhältnis zwischen beiden Banden ist nahezu identisch (1,1 zu 1,13). Deshalb ergeben sich aus den Spektren beider Chromophore in den genannten Orientierungen auch die gleichen Grüntöne mit fast deckungsgleicher Lage im $L^*a^*b^*$ -Farbkreis (Abbildung 59).

Unterschiede ergeben sich lediglich in der Farbsättigung: Da die Maxima für Cr^{3+} in der Orientierung E senkrecht c näher beieinander liegen (Differenz 162 nm), als die entsprechenden Maxima für V^{3+} in der Orientierung E parallel c (Differenz 228 nm), kommt es bei steigender Cr^{3+} -Konzentration und/oder steigender Schichtdicke zu erhöhter Absorption, auch im Bereich des Transmissionsfensters (siehe Abbildung 53). Im Falle von V^{3+} hingegen steigt die Absorbanz im Bereich des Transmissionsfensters nicht nennenswert an (Abbildung 58).

Gleichermaßen gibt es Ähnlichkeiten zwischen den Absorptionsspektren von V^{3+} in der Orientierung E senkrecht c und von Cr^{3+} in der Orientierung E parallel c (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 57): Die Peakmaxima und insbesondere auch das Transmissionsfenster (489 bzw.

510 nm) sind zwar verschieden, woraus sich auch die unterschiedlichen Farbtöne ergeben, auffällig ist jedoch das annähernd gleiche Intensitätsverhältnis zwischen beiden Banden: Für Cr^{3+} in der Orientierung E parallel c ist die Bande im orange-roten Spektralbereich um den Faktor 1,9 stärker, für V^{3+} in der Orientierung E senkrecht c hingegen ist die Bande im violett-blauen Spektralbereich um den Faktor 2 stärker. Hieraus ergibt sich der in Abbildung 59 zu beobachtende gegenläufige Verlauf mit Tendenzen ins bläuliche für Cr^{3+} (E parallel c) bzw. Tendenzen ins gelbliche für V^{3+} (E senkrecht c).

Neben den unterschiedlichen Farbtönen die beide Chromophore verursachen, ist in Abbildung 59 mit der Stärke des Pleochroismus ein weiterer Unterschied erkennbar, welcher für Cr^{3+} aufgrund der stärkeren Verschiebung der Durchlässigkeitsmaxima (siehe Abschnitt „7.6. Farbwirksamkeit von Cr^{3+} in Beryll“) deutlicher ist.

7.8. Farbwirksamkeit des alternativen Cr^{3+} -Modells für Beryll

Wie in Abschnitt „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“ beschrieben, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Smaragd aus Pakistan (Probe sm1) untersucht, auf welchen das Cr^{3+} a-Modell für Beryll nicht anwendbar war. Aufgrund der Größe dieser Probe konnte keine Fläche parallel zur c-Achse präpariert werden, weshalb nur die Farbwirksamkeit für die Orientierung E senkrecht ausgewertet werden konnte.

Hierfür wurden wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben Absorptionsspektren errechnet, mit denen eine steigende Cr^{3+} -Konzentration und/oder steigende Schichtdicke simuliert wurde. Auf Basis dieser Spektren wurden wiederum Farbkoordinaten errechnet (Tabelle 25) und im $L^*a^*b^*$ -Farbkreis grafisch dargestellt (Abbildung 60). Zur Übersicht wurden in diesem auch die Farbverläufe des Cr^{3+} a-Modells sowie von V^{3+} in Beryll für die entsprechenden Orientierungen eingefügt.

*Tabelle 25: Errechnete Farbkoordinaten der in Abbildung 60 gezeigten Spektren (die Zahlenwerte in der ersten Spalte stehen für die Amplitude der Banden Cr1b des Cr^{3+} b-Modells für Beryll). Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist in Abbildung 61 grafisch dargestellt.*

	L^*	a^*	b^*
<i>E senkrecht c</i>			
0	100.0000	-0.0091	0.0050
1	94.4985	-16.1715	6.3993
2	89.7253	-30.8622	12.2877
4	81.9625	-55.9618	22.4894
6	71.2943	-90.6918	36.7101

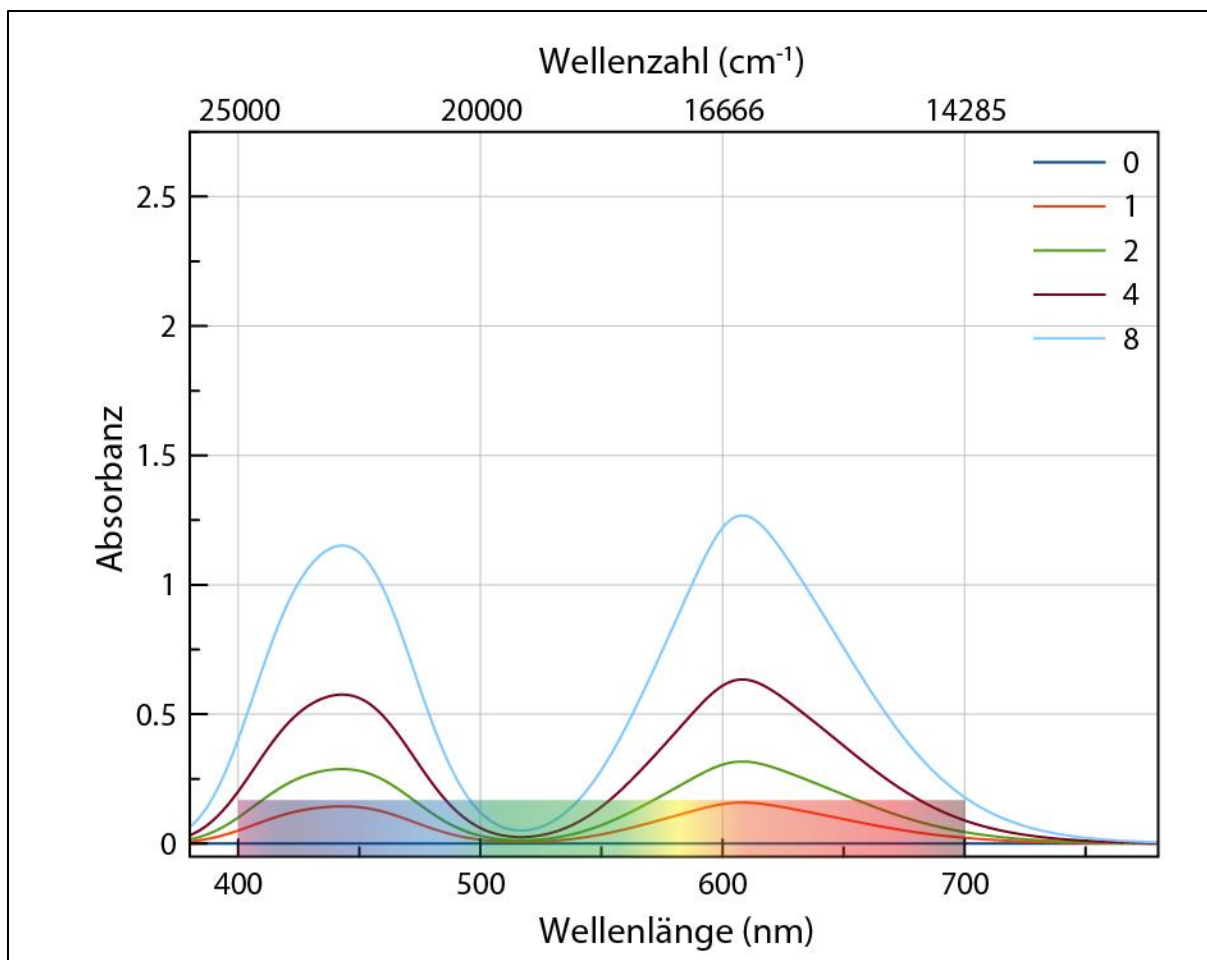


Abbildung 60: Die gezeigten Absorptionsspektren wurden mittels des Modells Cr^{3+b} in Beryll für die Orientierung E senkrecht c berechnet, um ihr Verhalten bei steigender Cr^{3+} -Konzentration und/oder Schichtdicke darzustellen. Die Zahlenwerte in der Legende geben die Amplitude der Bande Cr1b an. OMCT-Banden sowie spin-verbotene Übergänge wurden nicht einbezogen.

Im Vergleich zum Cr^{3+a} -Modell in der Orientierung E senkrecht c sind die Absorptionsbanden beim Cr^{3+b} -Modell zu längeren Wellenlängen verschoben (435 zu 443 nm bzw. 597 zu 607 nm). Hierdurch verschiebt sich auch die Verschiebung des Transmissionsfenster mit Durchlässigkeitsmaximum bei 509 nm (Modell a) zu 517 nm (Modell b). Das Verhältnis zwischen beiden Banden ist mit 1,1 vergleichbar zum Cr^{3+a} -Modell. Die errechneten Farbkoordinaten verschieben sich daher weiter ins gelbliche und somit ins Farbfeld für V^{3+} in Beryll.

Da die Daten lediglich auf einer Probe beruhen müssten weitere Proben gleicher Herkunft untersucht werden, um festzustellen ob sich die Verschiebung der Absorptionsbanden bestätigt.

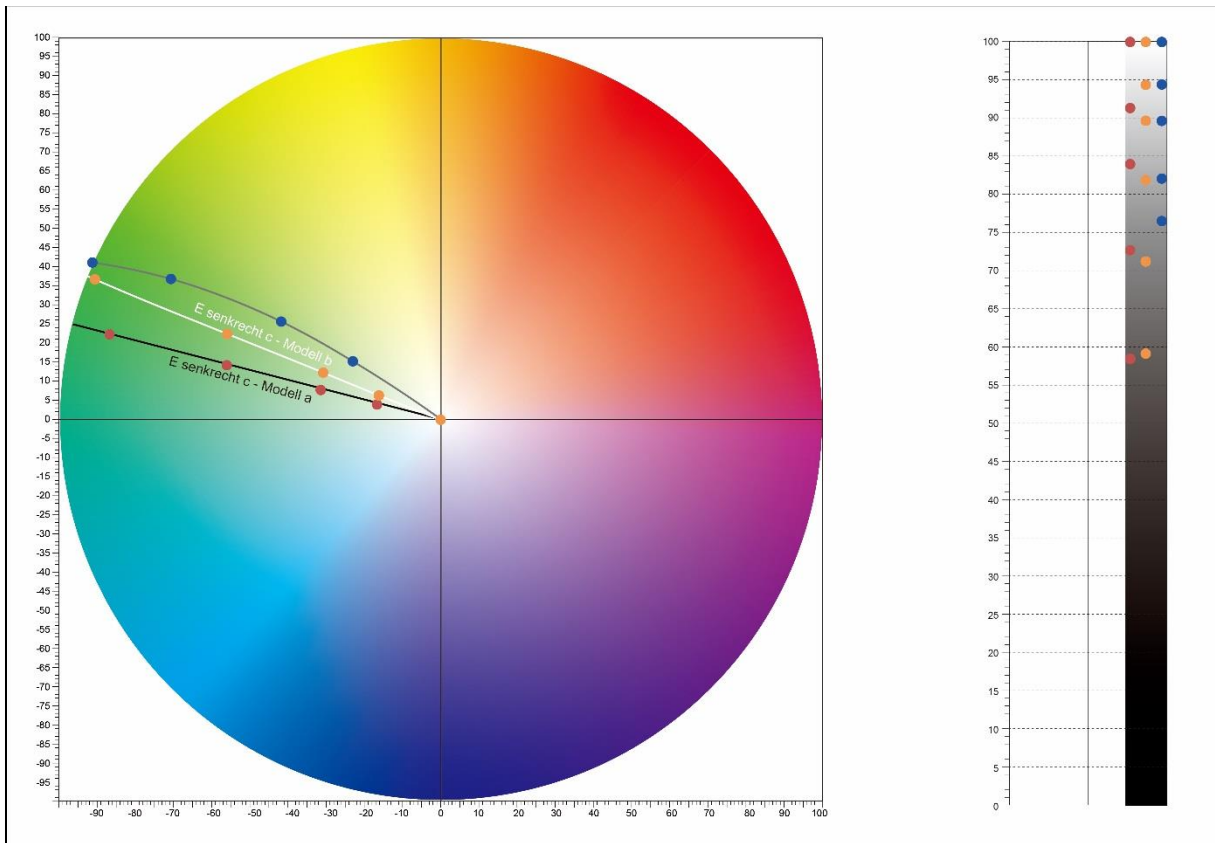


Abbildung 61: Lage der Farbkordinaten (siehe Tabelle 25) im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts) der in Abbildung 60 gezeigten Spektren im Vergleich zu den errechneten Koordinaten und Verläufen des Cr^{3+}a -Modells und V^{3+} -Modells. Die schwarze Linie stellt das Cr^{3+}a -Modell da, die weiße Linie das Cr^{3+}b -Modell und die graue Linie das V^{3+} -Modell, jeweils in den Orientierungen E senkrecht c.

7.9. Einfluss von V^{3+} auf die Farbe von Smaragden

Zu Verdeutlichung des Einflusses von V^{3+} wurde wie in Abschnitt „7.5. Einfluss von V^{3+} auf die Farbe von Rubinen“ beschrieben vorgegangen. Durchgeführt wurde dies am Beispiel der Probe sm6, da diese hohe Vanadiumgehalte besitzt und gleichzeitig eine Präparation möglich war, die Messungen senkrecht und parallel zur c-Achse erlaubte.

Abbildung 62 und Abbildung 63 zeigen die gefitteten Absorptionsspektren der Probe in den Orientierungen E senkrecht und E parallel c bei herausgerechnetem gefitteten (nicht über die Regressionsgerade errechneten) V^{3+} -Anteil.

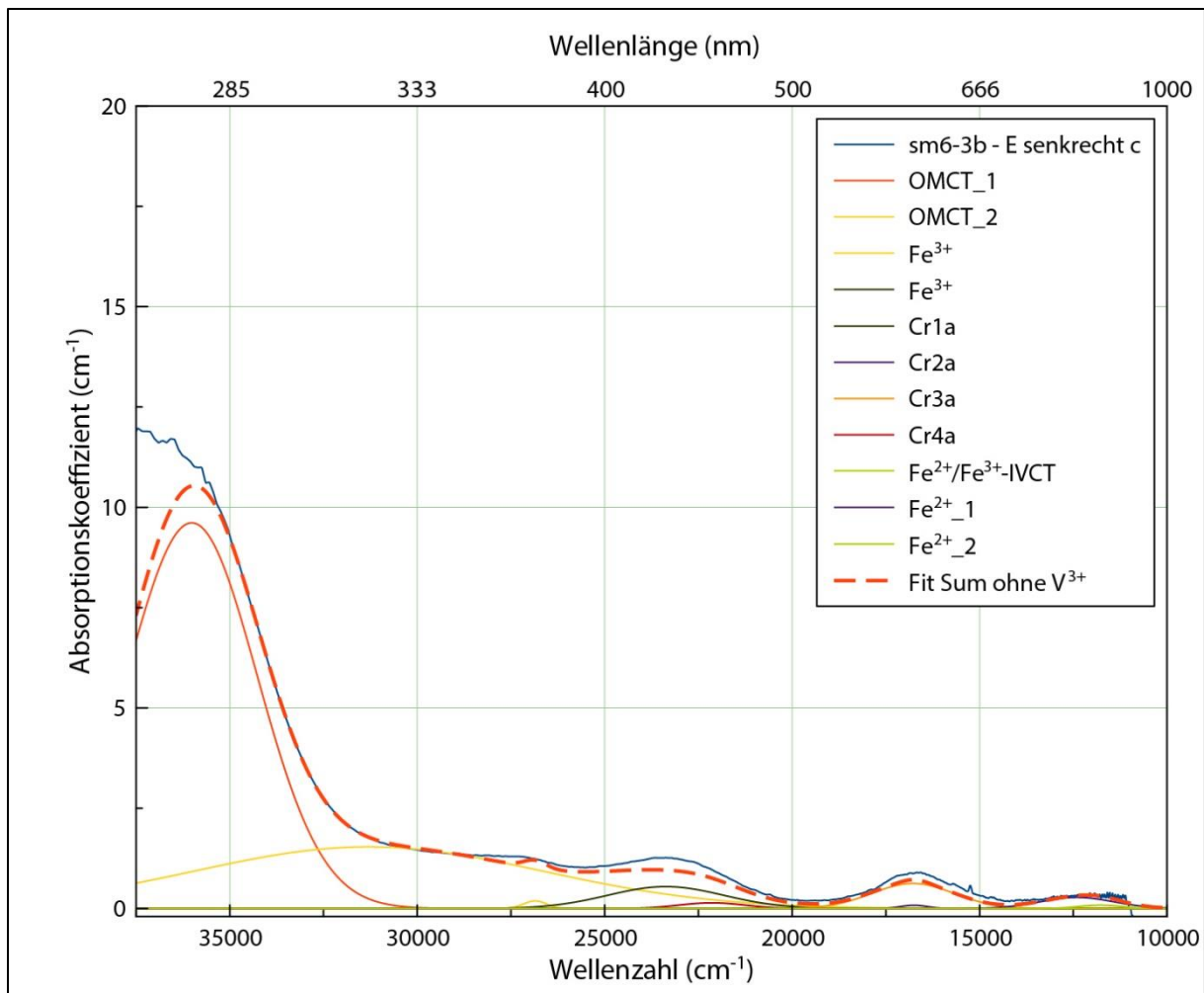


Abbildung 62: Absorptionsspektrum der Probe sm6 am Messpunkt 3 in der Orientierung E senkrecht c. Zur Darstellung wurde der gefittete Vanadiumanteil herausgerechnet.

Im ersten Schritt wurden die Eisenbanden abgezogen, sowie die zugehörigen Farbkoordinaten des resultierenden Spektrums errechnet. Hierbei wurde nicht zwischen den verschiedenen Fe-Wertigkeiten bzw. Ladungstransfers unterschieden, sondern die entsprechenden Anteile wurden alle gemeinsam herausgerechnet. Auch hier sei insbesondere darauf hingewiesen, dass es sich bei den als Fe^{3+} bezeichneten Banden um spin-verbotene Übergänge von dreiwertigem Eisen handelt, welche immer in Kombination mit OMCT-Banden auftreten. Wie in vorangehenden Abschnitten angesprochen, können diese bisher jedoch nicht gemeinsam erfasst werden.

Anschließend wurden die unter den OMCT-Banden erfassten Parameter abgezogen, sowie im letzten Schritt auch der Vanadiumanteil herausgerechnet. Die aus diesen Spektren errechneten Farbkoordinaten sind in Tabelle 26 aufgeführt bzw. grafisch in Abbildung 64 dargestellt.

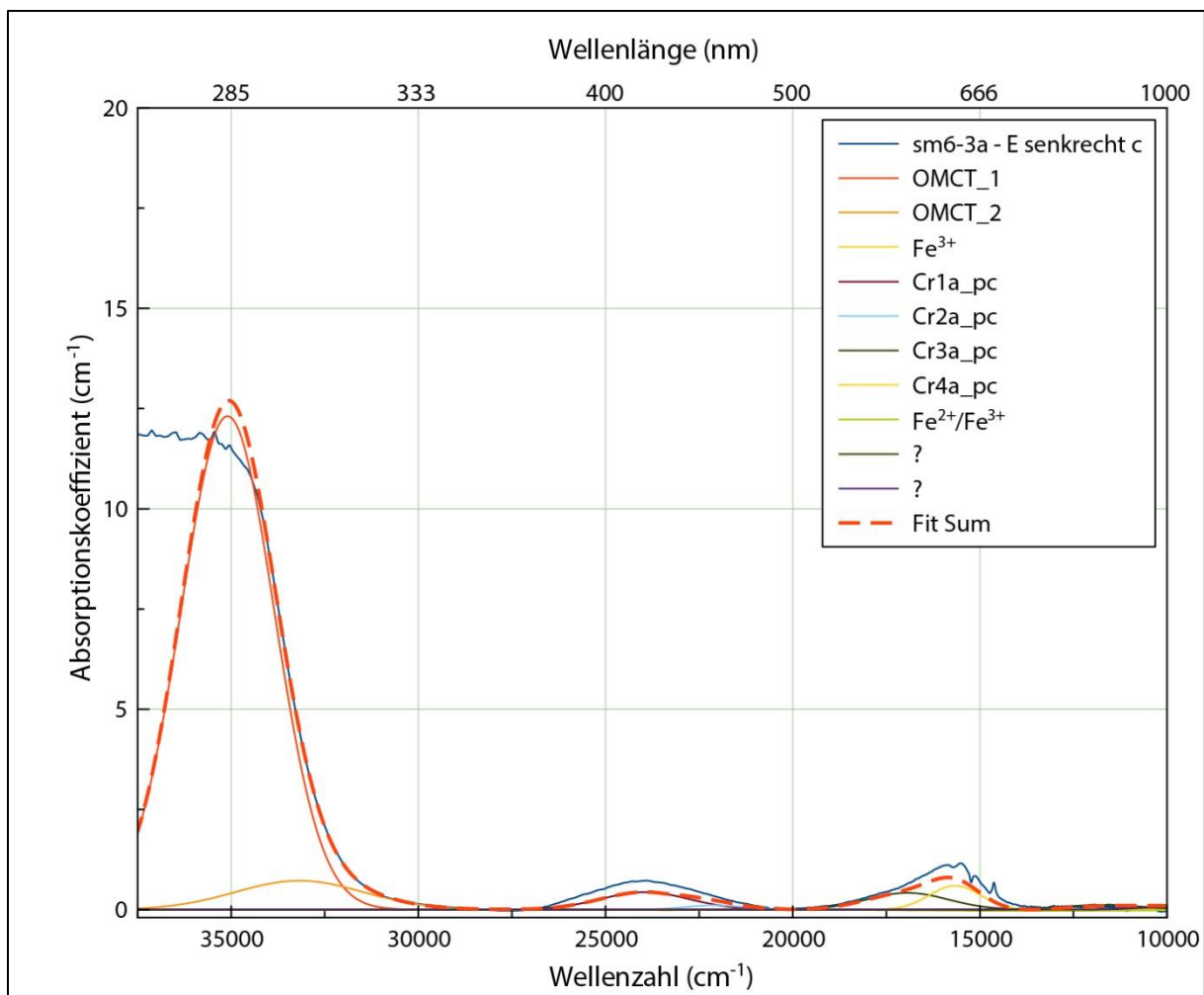


Abbildung 63: Absorptionsspektrum der Probe sm6 am Messpunkt 3 in der Orientierung E parallel c. Zur Darstellung wurde der gefittete Vanadiumanteil herausgerechnet.

Tabelle 26: Anhand der Probe sm6 errechnete Farbkoordinaten zur Verdeutlichung des Einflusses von V^{3+} auf die Farbe von Smaragden. Die Lage der Punkte im $L^*a^*b^*$ -System ist Abbildung 64 grafisch dargestellt.

	L^*	a^*	b^*
<i>E senkrecht c</i>			
Summe aller (A)	92.6928	-16.5342	10.4234
ohne Fe (B)	92.6956	-16.5093	10.4280
ohne Fe und OMCT (C)	93.2897	-15.4313	5.8761
ohne Fe, OMCT und V^{3+} (D)	94.4028	-10.5017	2.5096
<i>E parallel c</i>			
Summe aller (a)	93.9798	-16.7105	-0.4157
ohne Fe (b)	93.7914	-16.9153	-0.6449
ohne Fe und OMCT (c)	93.7914	-16.9153	-0.6449
ohne Fe, OMCT und V^{3+} (d)	95.1283	-11.7173	-2.1424

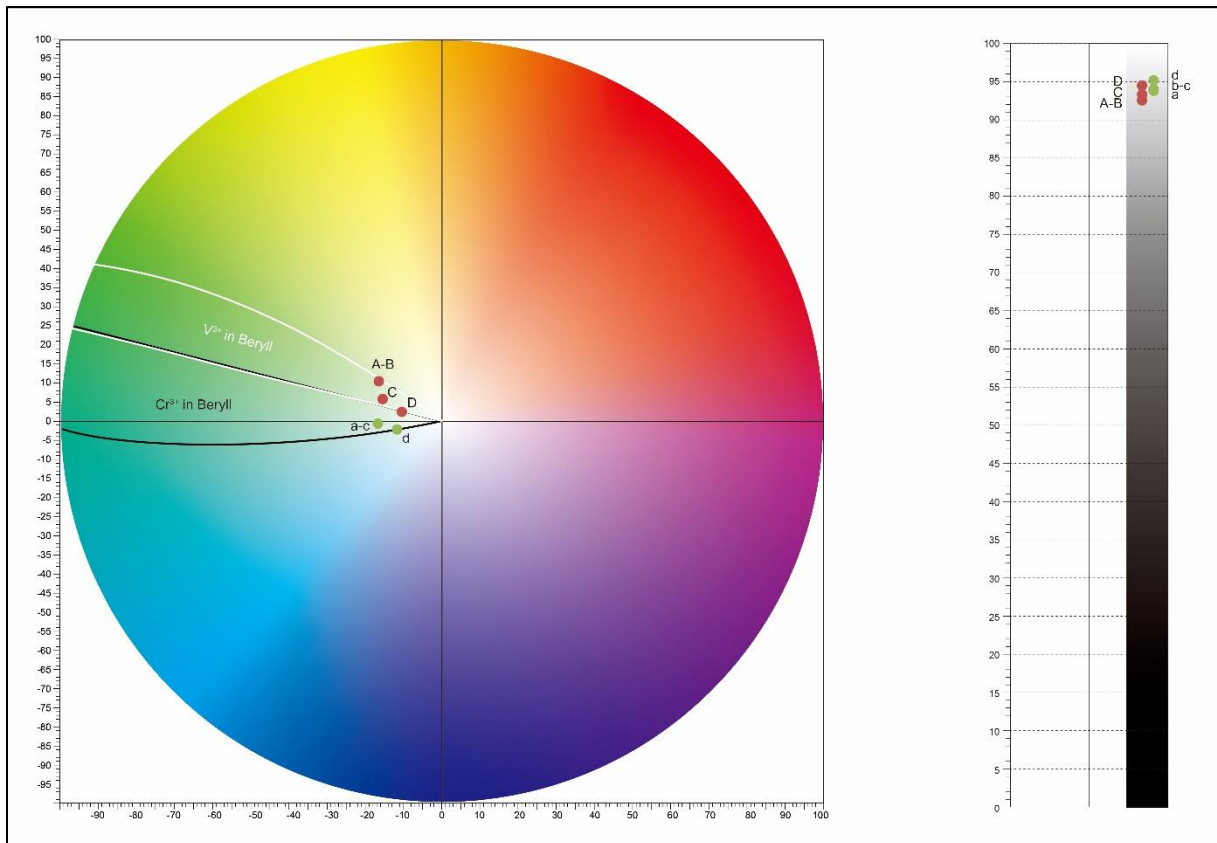


Abbildung 64: Lage der in Tabelle 26 aufgeführten Farbkordinaten im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Mit den Buchstaben „A/a“ sind die Farbkordinaten des Gesamtspektrums bezeichnet, für „B/b“ wurden die Fe-Banden herausgerechnet, für „C/c“ auch die OMCT-Banden und für „D/d“ letztendlich auch der Vanadiumanteil.

Für die Orientierung E senkrecht c ist in Tabelle 26 und Abbildung 64 ersichtlich, dass sich die Eisenanteile im Absorptionsspektrum nicht merklich auf die Farbe der Probe auswirken. Somit liegen die Punkte A (Gesamtspektrum) und B (nach Abzug des Eisenanteils) auf annähernd gleicher Position. Der Einfluss der OMCT-Banden bewirkt wie vorangehend beschrieben (siehe „7.2. Farbwirksamkeit der OMCT-Bandensysteme“) eine Drift zu gelblicheren Farben. Nach deren Abzug (Punkt C) driftet die Farbe somit zu grüneren, das heißt weniger gelben Farbtönen. Der Einfluss des Vanadiumanteils wird im Vergleich der Punkte C und D deutlich: So trägt Vanadium zum einen zur Farbsättigung bei, zum anderen verursacht es einen gelblicheren Farbton.

Aus den für die Orientierung E parallel c errechneten Punkten errechneten Farbkordinaten ist ersichtlich, dass der Einfluss der Eisenanteile, sowie der OMCT-Banden für den Farbeindruck nicht von Bedeutung sind. Somit liegen die Punkte a bis c auf annähernd der gleichen Position. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich erst bei Punkt d, welcher das reine Cr³⁺-Spektrum repräsentiert. Auch hier ist ersichtlich, dass die Vanadiumkomponente maßgeblich zur Farbsättigung beiträgt und ebenfalls eine Drift zu einem anderen Grünton verursacht.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass V^{3+} einen maßgeblichen Einfluss auf die Farbsättigung von Smaragden hat. Wenn auch beide Chromophore leicht verschiedene Farbtöne verursachen und durch Spectral Fitting in unterschiedliche Farbfelder unterteilt werden könnten, so verursachen beide dennoch grüne Farben und verstärken sich gegenseitig in ihrer Farbsättigung.

7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich

Die in den bisherigen Abschnitten beschriebenen Farbwirksamkeiten und Trends wurden ohne Bezug zur chemischen Zusammensetzung, speziell zu den Chrom- und Vanadiumgehalten, durchgeführt, da insbesondere zur Beschreibung von Farbrends kein Vergleich zu diesen Konzentrationen nötig ist. In Bezug auf einen direkten Vergleich der Farbwirksamkeit mehrerer Chromophore ist es jedoch unerlässlich sowohl die Schichtdicke als auch die Konzentration des Chromophors zu definieren.

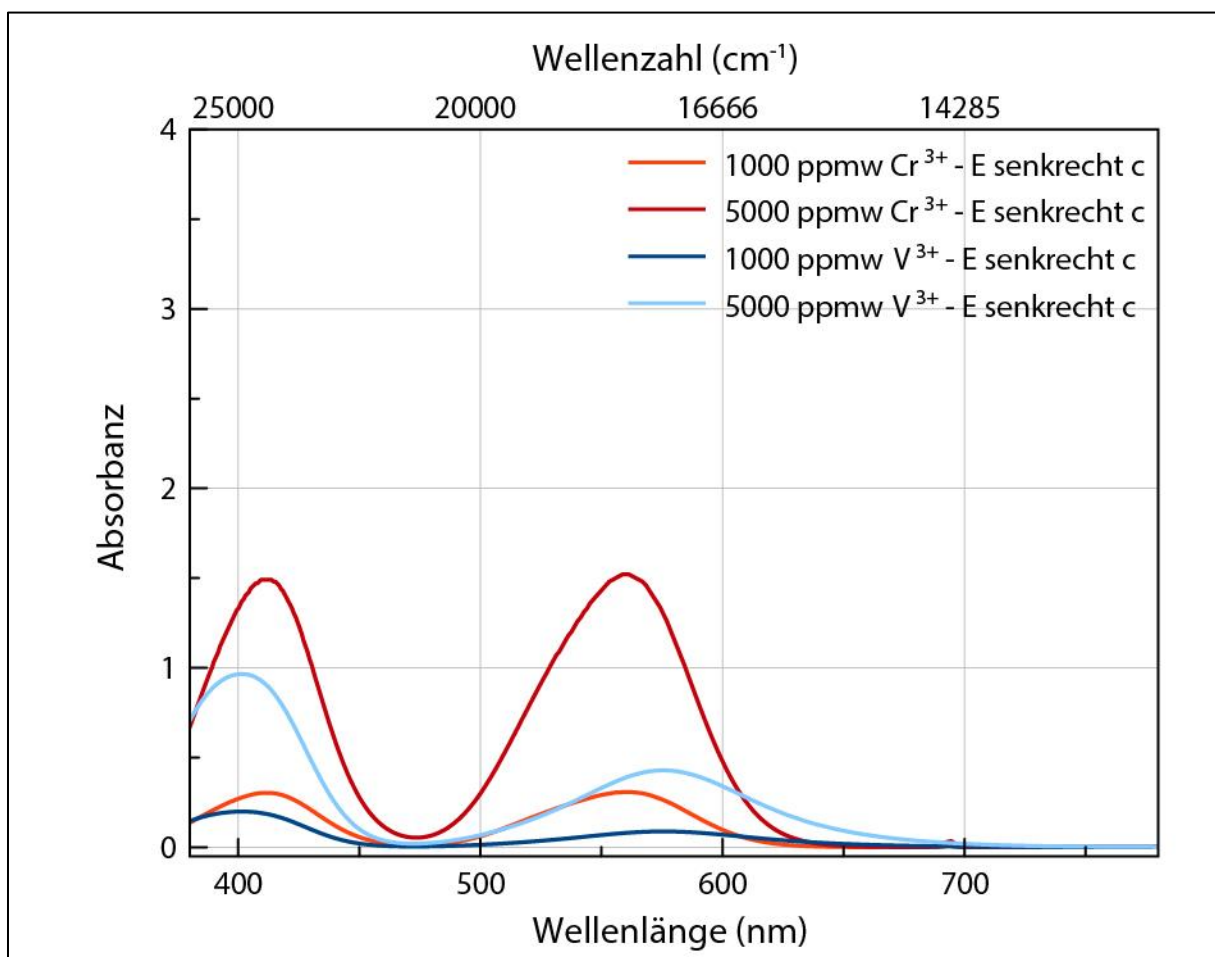


Abbildung 65: Berechnete Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund in der Orientierung E senkrecht c bei gleicher Konzentration des Chromophors und einer Schichtdicke von 0,1 cm.

Zum direkten Vergleich des Farbeinflusses von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll wurden mittels der Regressionsgeraden (siehe Abschnitte „5.1. Test und Quantifizierung der Modelle

für Korund“ und „5.2. Test und Quantifizierung der Modelle für Beryll“) die Amplituden beider Chromophore für jeweils die Konzentrationen 1000 ppmw und 5000 ppmw berechnet. Bei der Umrechnung vom Absorptionskoeffizienten in die Absorbanz wurde jeweils eine Schichtdicke von 0,1 cm verwendet.

Abbildung 65 zeigt die errechneten Spektren von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund in der Orientierung E senkrecht c. Im direkten Vergleich ist zum einen die deutliche Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von V^{3+} in den roten Spektralbereich erkennbar, welche die stärkere Ausprägung des Transmissionsfensters im Blauen verursacht. Zum anderen wird deutlich, dass Cr^{3+} bei gleicher Konzentration und Schichtdicke intensivere Absorptionsbanden verursacht. Farblich ergibt sich hieraus (Tabelle 27 und Abbildung 67 sowie Abschnitt „7.12. Umrechnung in RGB-Werte“) eine deutlich höhere Farbsättigung bei gleichzeitig deutlich geringerer Helligkeit für Cr^{3+} .

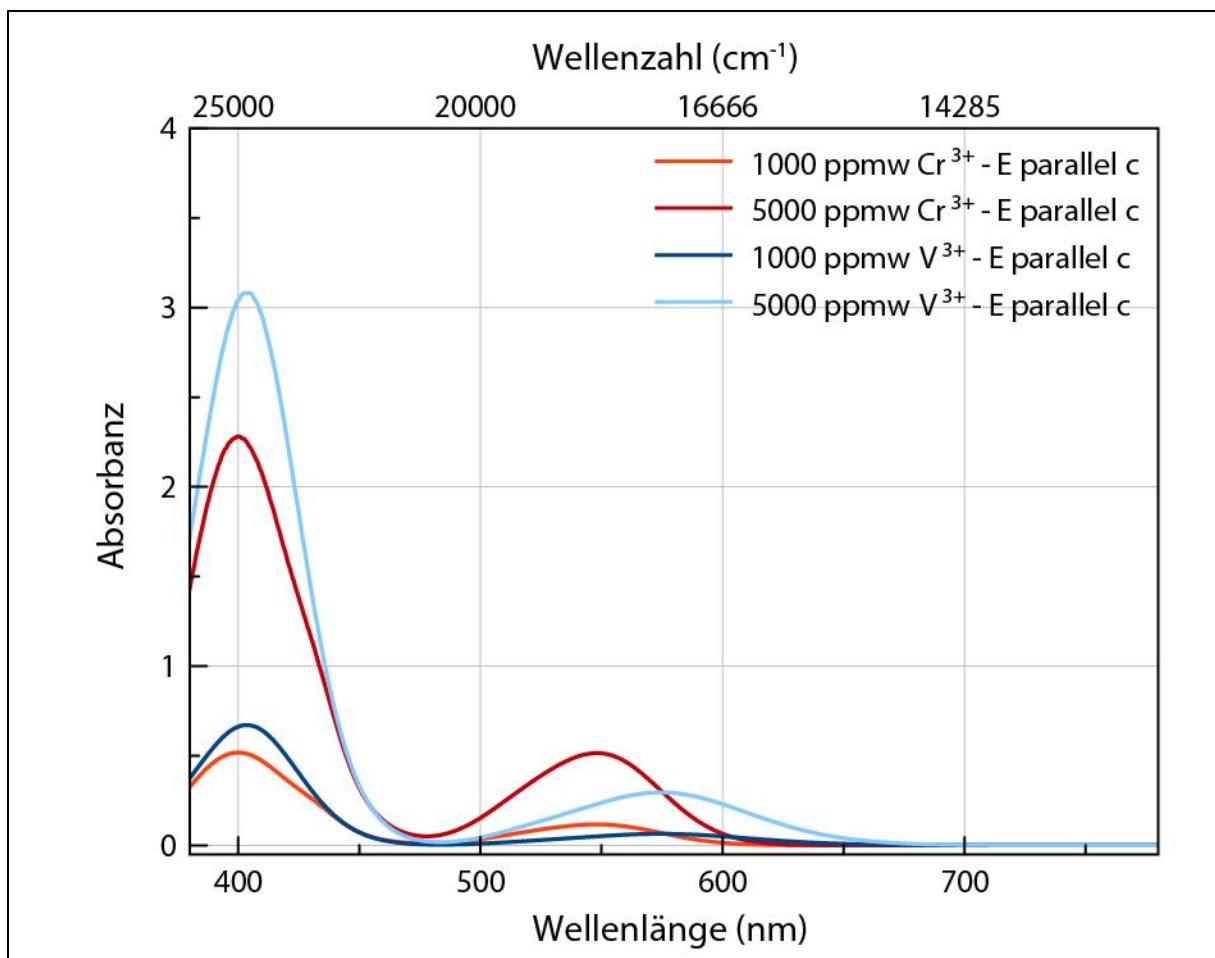


Abbildung 66: Berechnete Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund in der Orientierung E parallel c bei gleicher Konzentration des Chromophors und einer Schichtdicke von 0,1 cm.

Auch in der Orientierung E parallel c wird die Verschiebung der langwelligen V^{3+} -Bande zu höheren Wellenlängen deutlich. Zum anderen ist im direkten Vergleich das ungleichere Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Vanadiumbanden verglichen mit den Chrombanden

erkennbar. Farblich (Tabelle 27 und Abbildung 67) ergibt sich auch hier eine höhere Farbsättigung für Cr^{3+} , sowie eine geringere Helligkeit, wobei die Unterschiede weniger deutlich als in der Orientierung E senkrecht c sind.

Auch im direkten Vergleich beider Cr^{3+} -Orientierungen ist ersichtlich, dass in der Orientierung E senkrecht c intensivere und zeitlich dunklere Farben zu erwarten sind, wohingegen für V^{3+} in beiden Orientierungen ähnliche Farbsättigungen bei leicht geringer Helligkeit in der Orientierung E senkrecht c zu beobachten sind.

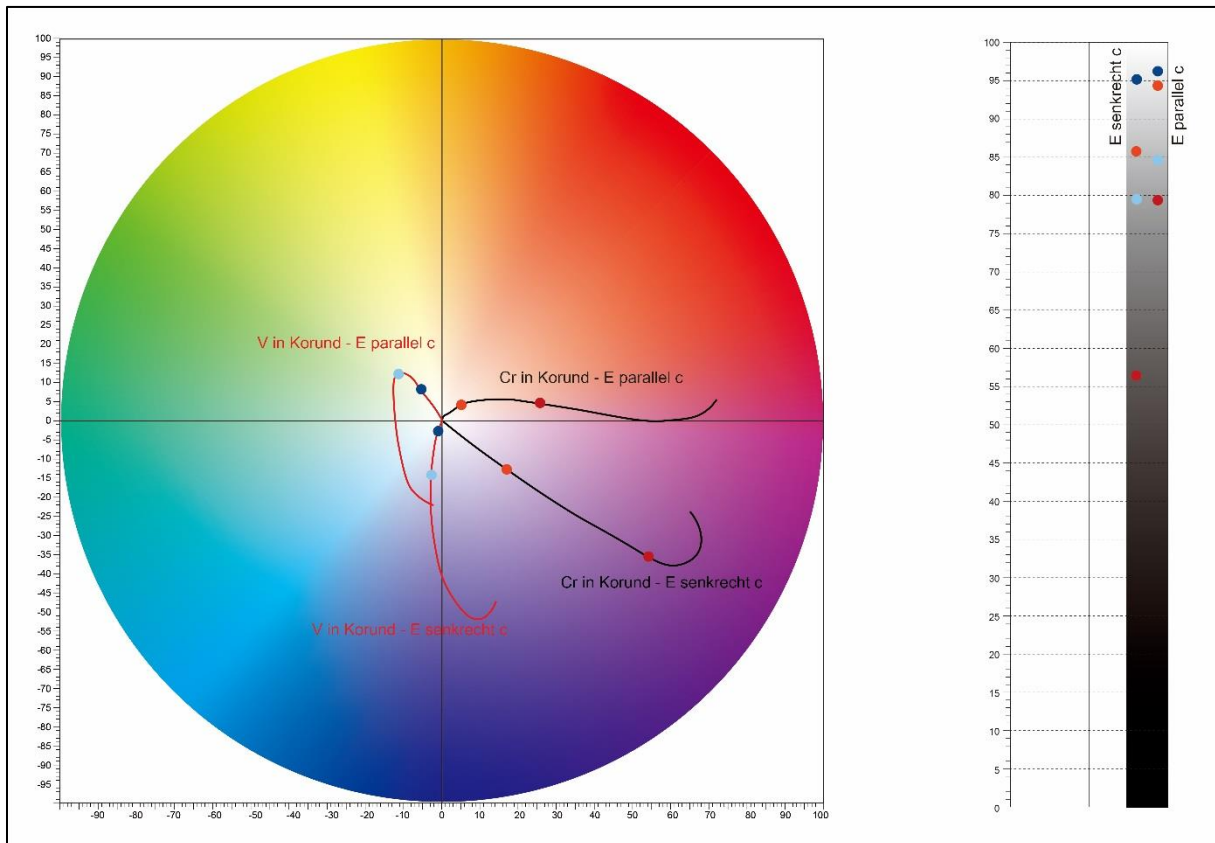


Abbildung 67: Lage der Farbkoordinaten (siehe Tabelle 27) der in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigten Absorptionsspektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die Punkte repräsentieren die Farbe von Korunden mit definierter Schichtdicke (0,1 cm) und Cr^{3+} - bzw. V^{3+} -Konzentration (1000 bzw. 5000 ppmw).

Für Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll ergibt sich bei gleicher Konzentration und Schichtdicke annähernd die gleiche Intensität der Bande im Kurzwelligen (Abbildung 68). Besonders deutlich wird jedoch der Unterschied im Intensitätsverhältnis beider Banden, welches auch maßgeblich für die unterschiedlichen Farbtöne ist.

Farblich (Tabelle 27 und Tabelle 28, sowie Abbildung 67 und Abbildung 70) bewirken beide Chromophore zwar unterschiedliche Farbtöne, jedoch in annähernd der gleichen Sättigung. Cr^{3+} erzeugt hierbei aber deutlich dunklere Farben.

Tabelle 27: Errechnete Farbkoordinaten für Cr³⁺ und V³⁺ in Korund bei 1000 und 5000 ppmw und einer Schichtdicke von 0,1 cm.

	L*	a*	b*
E senkrecht c			
Cr ³⁺ (1000 ppmw)	85.7485	16.6467	-12.7339
V ³⁺ (1000 ppmw)	95.2013	-1.0012	-2.7354
E parallel c			
Cr ³⁺ (1000 ppmw)	94.3839	4.7747	4.4066
V ³⁺ (1000 ppmw)	96.3175	-5.6651	8.1867
Cr ³⁺ (5000 ppmw)	56.4179	54.4216	-35.1194
V ³⁺ (5000 ppmw)	79.5325	-2.7726	-14.3359
E senkrecht c			
Cr ³⁺ (5000 ppmw)	79.3947	25.4661	5.4421
V ³⁺ (5000 ppmw)	84.6536	-11.6476	12.2347

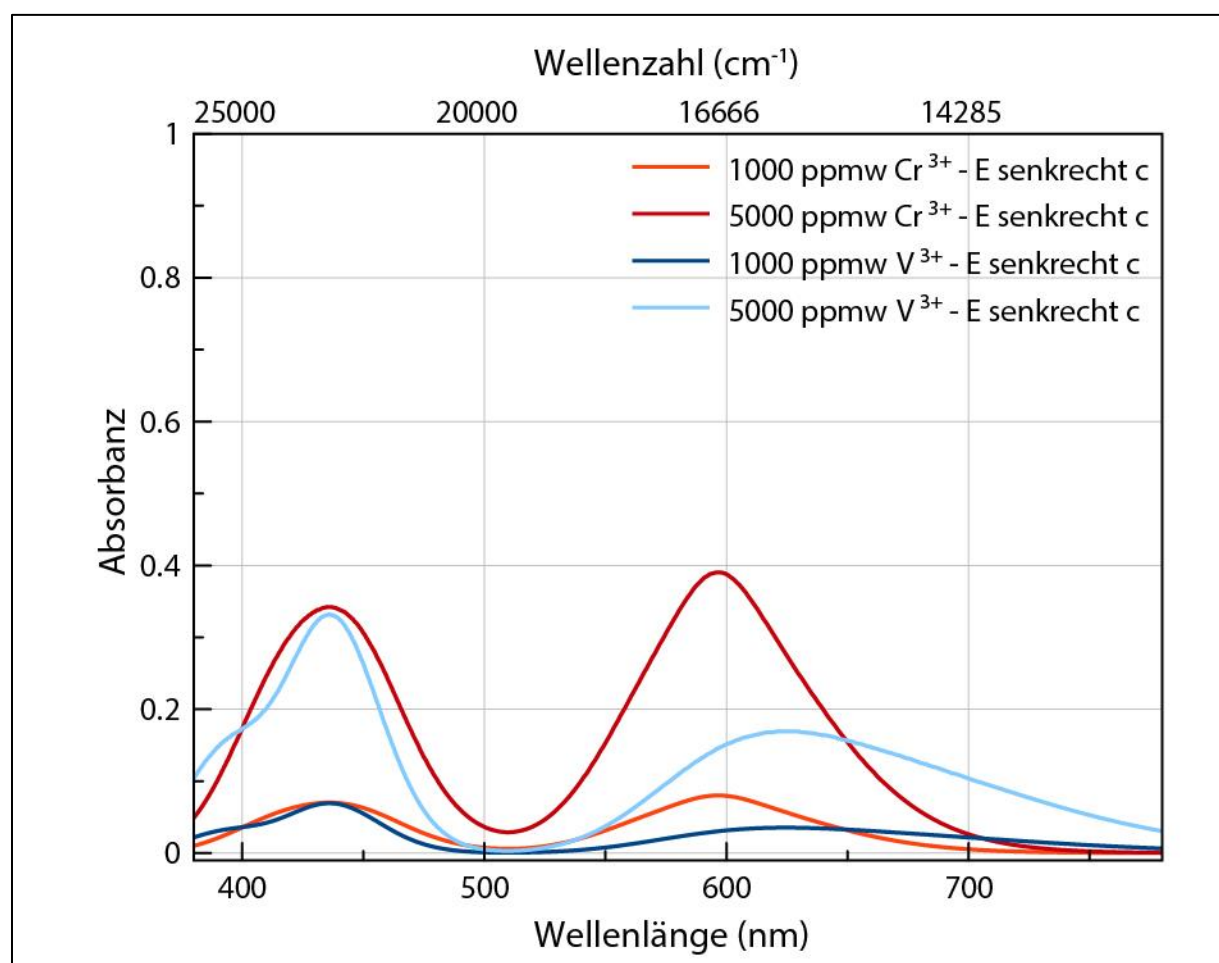


Abbildung 68: Berechnete Absorptionsspektren von Cr³⁺ und V³⁺ in Beryll in der Orientierung E senkrecht c bei gleicher Konzentration des Chromophors und einer Schichtdicke von 0,1 cm.

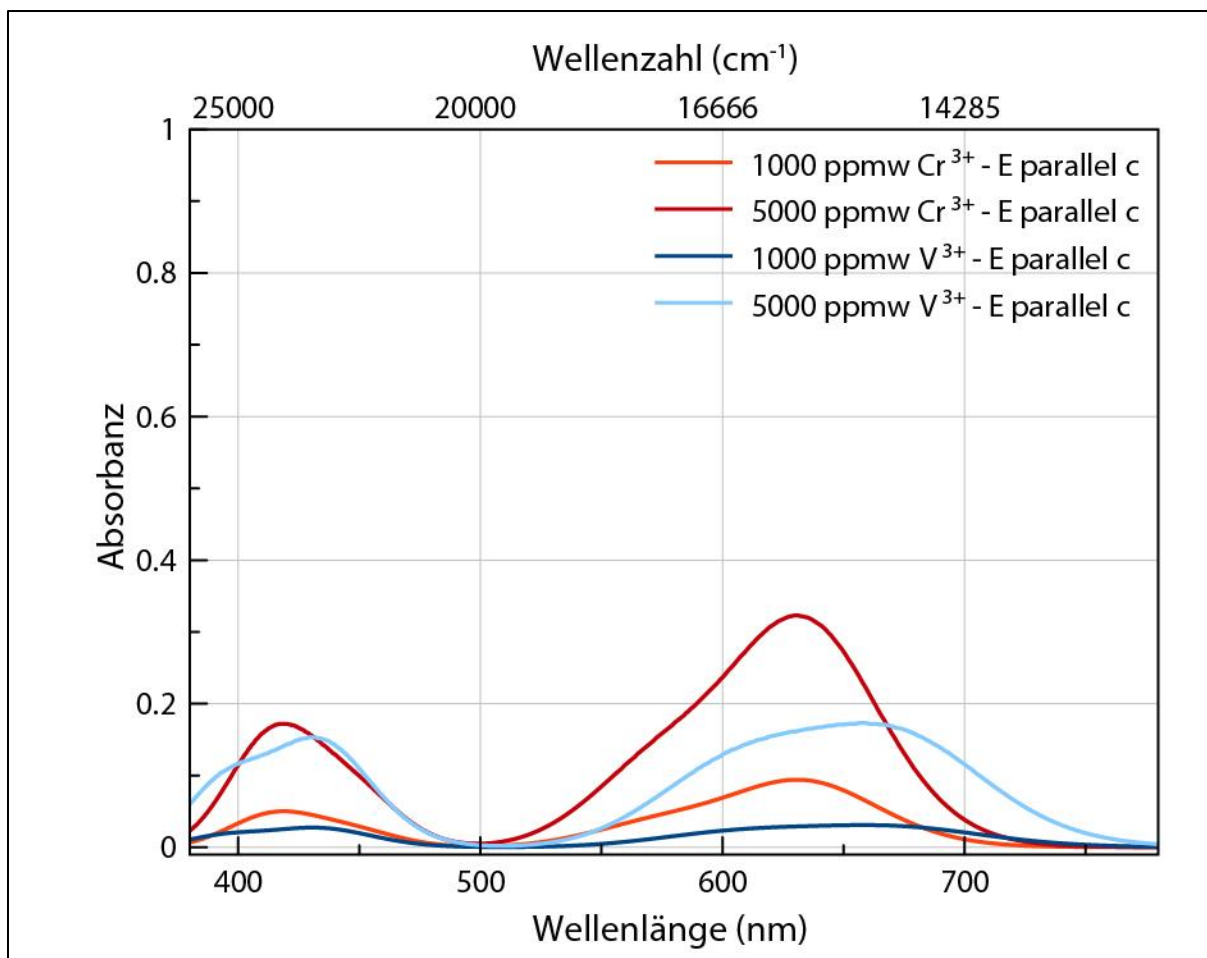


Abbildung 69: Berechnete Absorptionsspektren von Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll in der Orientierung E parallel c bei gleicher Konzentration des Chromophors und einer Schichtdicke von $0,1 \text{ cm}$.

Tabelle 28: Errechnete Farbkoordinaten für Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll bei 1000 und 5000 ppmw und einer Schichtdicke von $0,1 \text{ cm}$.

	L^*	a^*	b^*
E senkrecht c			
Cr^{3+} (1000 ppmw)	96.5757	-6.3687	1.5136
V^{3+} (1000 ppmw)	98.7026	-5.4237	3.8258
Cr^{3+} (5000 ppmw)	85.2897	-28.7110	7.0773
V^{3+} (5000 ppmw)	94.1931	-23.8436	15.8350
E parallel c			
Cr^{3+} (1000 ppmw)	97.0133	-7.1532	-1.3542
V^{3+} (1000 ppmw)	99.0972	-3.2925	0.8315
Cr^{3+} (5000 ppmw)	90.6115	-22.8156	-3.7872
V^{3+} (5000 ppmw)	95.2790	-17.5173	4.4296

Im direkten Vergleich von Cr^{3+} und V^{3+} in der Orientierung E parallel c (Abbildung 69) wird insbesondere die Verschiebung des Transmissionsfensters zu längeren Wellenlängen im Falle von V^{3+} , sowie das unterschiedliche Intensitätsverhältnis zwischen beiden Banden deutlich. Farblich ergibt sich neben den unterschiedlichen Farbtönen eine höhere Sättigung für Cr^{3+} sowie geringere Helligkeitswerte.

Auch im direkten Vergleich beider Cr^{3+} -Orientierungen wird deutlich, dass in der Orientierung E senkrecht c gesättigtere und dunklere Farben zu erwarten sind. Gleichermaßen verhält es sich für V^{3+} .

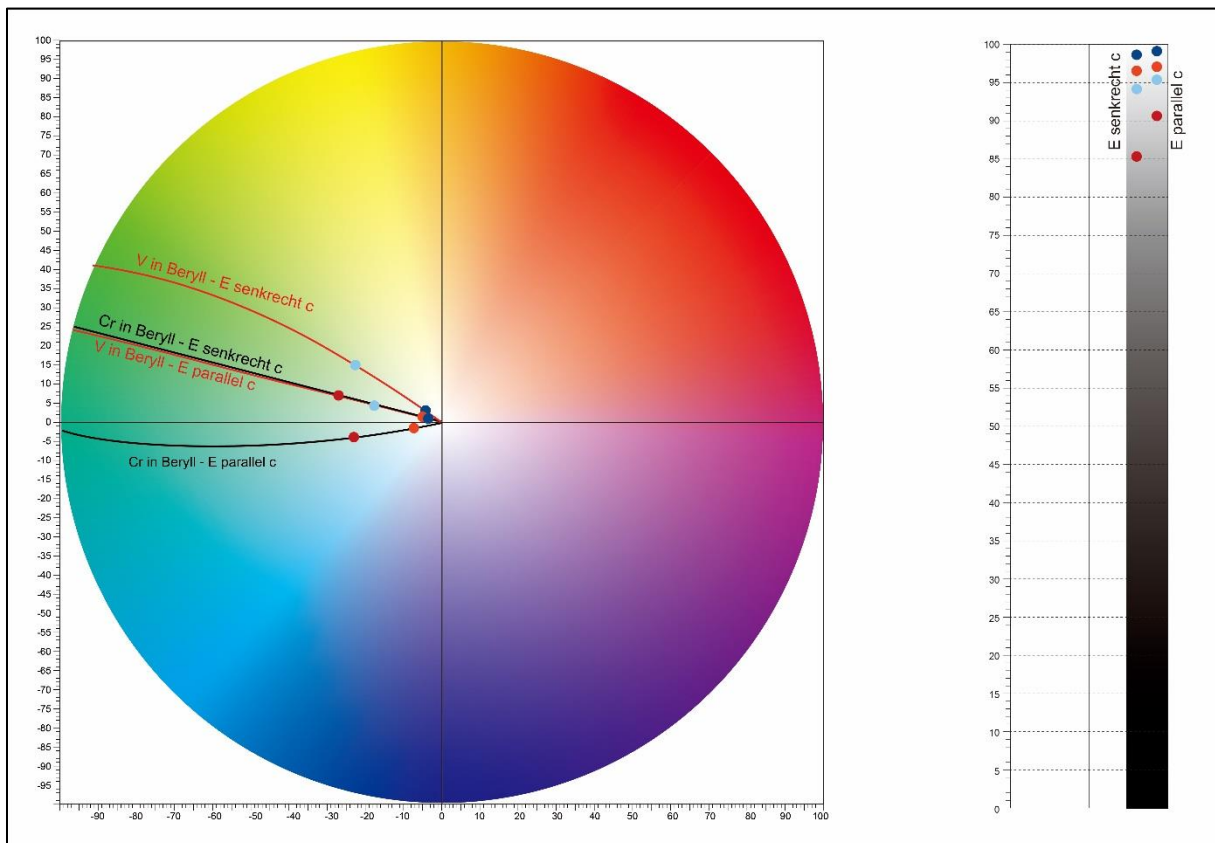


Abbildung 70: Lage der Farbkoordinaten (Tabelle 28) der in Abbildung 68 und Abbildung 69 gezeigten Absorptionsspektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die Punkte repräsentieren die Farbe von Proben mit definierter Schichtdicke (0,1 cm) und Cr^{3+} - bzw. V^{3+} -Konzentration (1000 bzw. 5000 ppmw).

Beim direkten Vergleich der Farbsättigungen sowie Helligkeitswerte in Korund und Beryll (Tabelle 27 und Tabelle 28, sowie Abbildung 67 und Abbildung 70) fällt auf, dass, mit Ausnahme der starken Sättigung für Cr^{3+} in Korund in der Orientierung E senkrecht c, in etwa die gleichen Farbsättigungen erzielt werden. Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch in den Helligkeitswerten, wobei bei Korund dunklere Farben zu erwarten sind.

In den errechneten Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 65, Abbildung 66, Abbildung 68 und Abbildung 69) wiederum fällt auf, dass trotz gleicher Konzentration und Schichtdicke die Intensitäten der Absorptionsbanden im Fall der Berylle deutlich niedriger sind.

In Kombination mit den vorangehend geschilderten Beobachtungen erklärt dieser Umstand die Unterschiede bei Sättigung und Helligkeit in Korund und Beryll: Im Fall von Korund sind deutlich intensivere Absorptionsbanden zu erwarten. Hierdurch prägen sich die Transmissionsfenster bereits bei geringen Konzentrationen und/oder Schichtdicken stark aus, was insbesondere bei Cr^{3+} in Korund (E senkrecht c) zu einem schnellen Anstieg der Farbsättigung führt. Gleichzeitig wird aufgrund der intensiveren Banden in der Gesamtheit mehr Licht absorbiert, was zu einem „dunkleren“ Farbempfinden führt. Der „Rand“ des hier definierten Farbkreises wird niemals erreicht, da die Farben zu schnell zu „dunkel“ werden. Bei Beryll wiederum bewirken die geringeren Intensitäten der Absorptionsbanden ein allgemein „helleres“ Farbempfinden. Bei steigender Intensität prägt sich das Transmissionsfenster deutlicher aus, die Farbe wirkt gesättigter, jedoch aufgrund der allgemein geringeren Absorption nicht zu dunkel. Somit wird der „Rand“ des für diese Arbeit definierten Farbkreises erreicht und die Farbe wirkt erst bei deutlich höheren Cr^{3+} - und/oder V^{3+} -Konzentrationen und/oder Schichtdicken zu dunkel.

7.11. Auswertung unpolarisierter Absorptionsspektren

Die bisherige Auswertung der Absorptionsspektren sowie die Darstellung der Farbwirksamkeit der Chromophore erfolgte stets für polarisierte Spektren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch ausnahmslos polarisierte Absorptionsspektren untersucht. Unter Verwendung der beschriebenen Modelle ist es jedoch auch möglich, unpolarisierte Spektren auszuwerten, was in diesem Abschnitt kurz besprochen wird.

Beim Fitten eines unpolarisierten Absorptionsspektrums ist es möglich, dem Programm beide Modelle für die entsprechenden Chromophore vorzugeben. Das Programm kann so die Modelle beider Orientierungen variieren um die mathematisch beste Annäherung an das gemessene Spektrum zu finden. Umgekehrt können die Modelle dazu verwendet werden, um ein solches unpolarisiertes Absorptionsspektrum zu errechnen. Hierbei kann der Anteil beider Orientierungen beliebig variiert werden.

Als Beispiel wurde dies zum einen an V^{3+} in Beryll gezeigt. Abbildung 71 zeigt die errechneten Absorptionsspektren für V^{3+} in Beryll in beiden Orientierungen (blau und grün) für eine V^{3+} -Konzentration von 5000 ppmw bei einer Schichtdicke von 0,1 cm. Die Amplitude wurde wie in den vorangehenden Abschnitten mittels der Geradengleichungen der Regressionsgeraden errechnet. Für das in Rot dargestellte Spektrum wurde jeweils der Anteil beider Orientierung auf 50% gesetzt, womit sich ein unpolarisiertes Absorptionsspektrum ergibt, welches zu gleichen Teilen aus beiden Orientierungen besteht. Für die drei errechneten Absorptionsspektren wurden anschließend auch die Farbkoordinaten errechnet, welche in

Tabelle 29 aufgeführt und in Abbildung 72 grafisch dargestellt sind. Wie erwartet liegen die für das Mischspektrum errechneten Koordinaten zwischen den beiden Endgliedern.

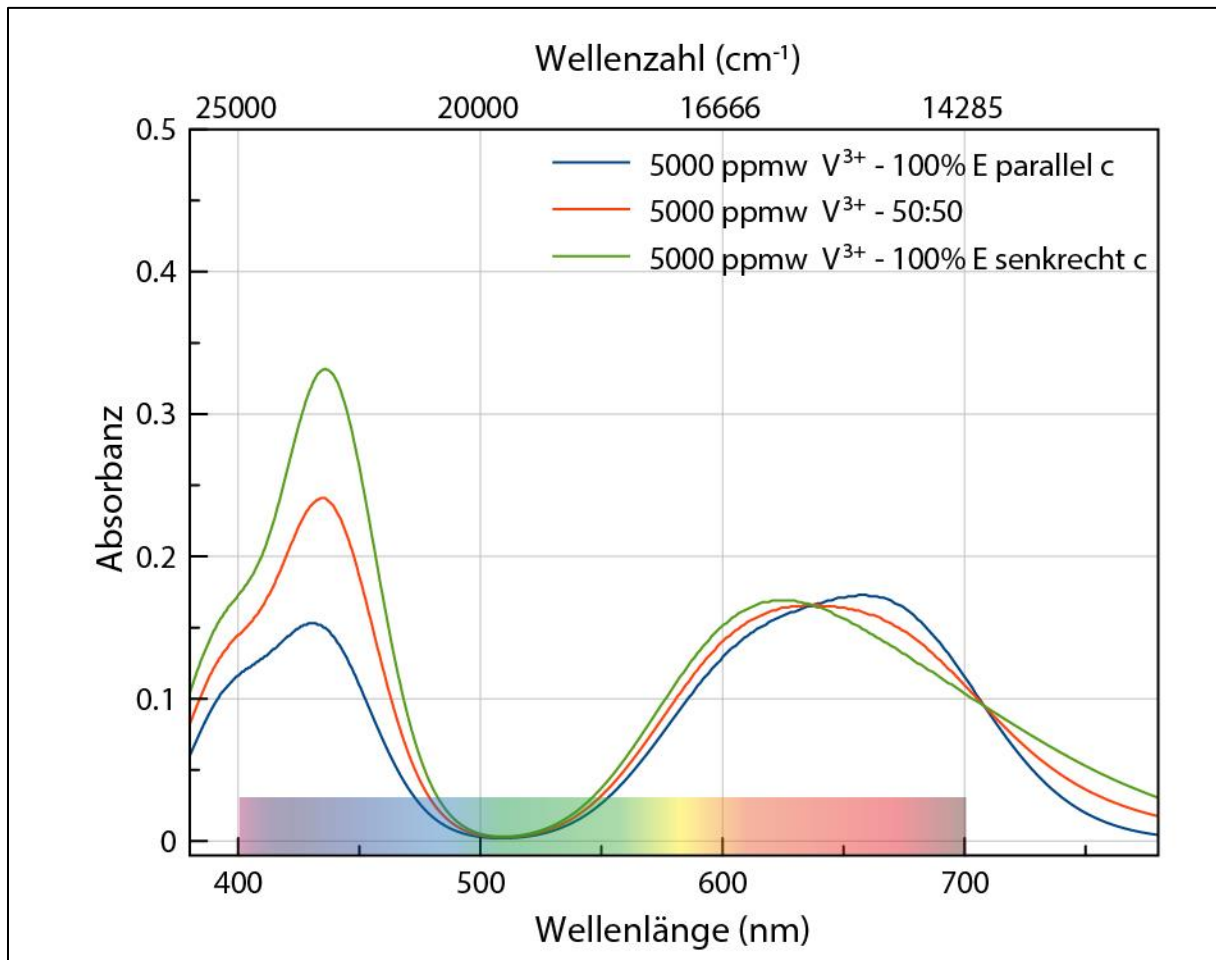


Abbildung 71: Errechnete Absorptionsspektren für V^{3+} in Korund eine Konzentration von 5000 ppmw V^{3+} , sowie einer Schichtdicke von 0,1 cm. Das in Rot gezeigte Spektrum repräsentiert ein unpolarisiertes Spektrum, welches als Mischung aus den beiden Endgliedern errechnet wurde.

Tabelle 29: Farbkoordinaten der errechneten Absorptionsspektren in Abbildung 71.

	L*	a*	b*
100% E parallel c	95.2790	-17.5173	4.4296
50:50	94.7282	-20.8839	10.3932
100% E senkrecht c	94.1931	-23.8436	15.8350

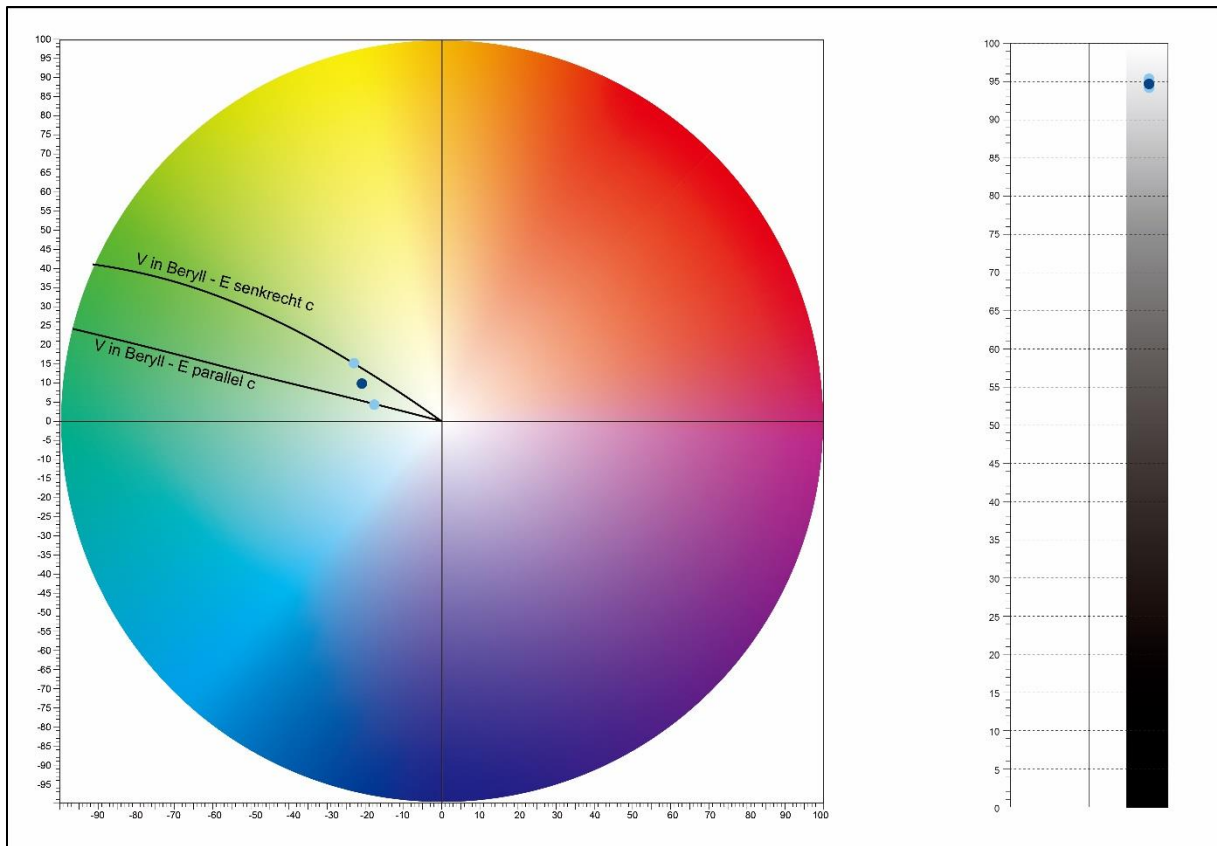


Abbildung 72: Lage der Farbkoordinaten (Tabelle 29) der in Abbildung 72 gezeigten Absorptionsspektren im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die hellblauen Punkte zeigen die Farbe von Beryllen, gefärbt durch 5000 ppmw V^{3+} bei einer Schichtdicke von 0,1 cm. Der dunkelblaue Punkt wurde aus dem Mischspektrum beider Endglieder berechnet.

Auf die beschriebene Art und Weise lassen sich somit Absorptionsspektren beliebiger Mischungen errechnen. Für Abbildung 73 wurden am Beispiel von Cr^{3+} in Korund (5000 ppmw Cr^{3+} , Schichtdicke 0,1 cm) sechs Spektren errechnet, die verschiedene Anteile beider Orientierungen darstellen (Verhältnisse 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 sowie 0:100). In dieser Abbildung ist die Veränderung der Intensitätsverhältnisse zwischen beiden Absorptionsbanden, sowie die Verschiebung der Peakmaxima und Transmissionsfenster sehr gut zu beobachten.

Auch für die in Abbildung 73 gezeigten Absorptionsspektren wurden die zugehörigen Farbkoordinaten errechnet (Tabelle 30) und in Abbildung 74 grafisch dargestellt. Zusätzlich wurden auf die gleiche Vorgehensweise auch Farbkoordinaten von Spektren für Cr^{3+} -Konzentrationen von 1000 ppmw (Schichtdicke 0,1 cm) errechnet.

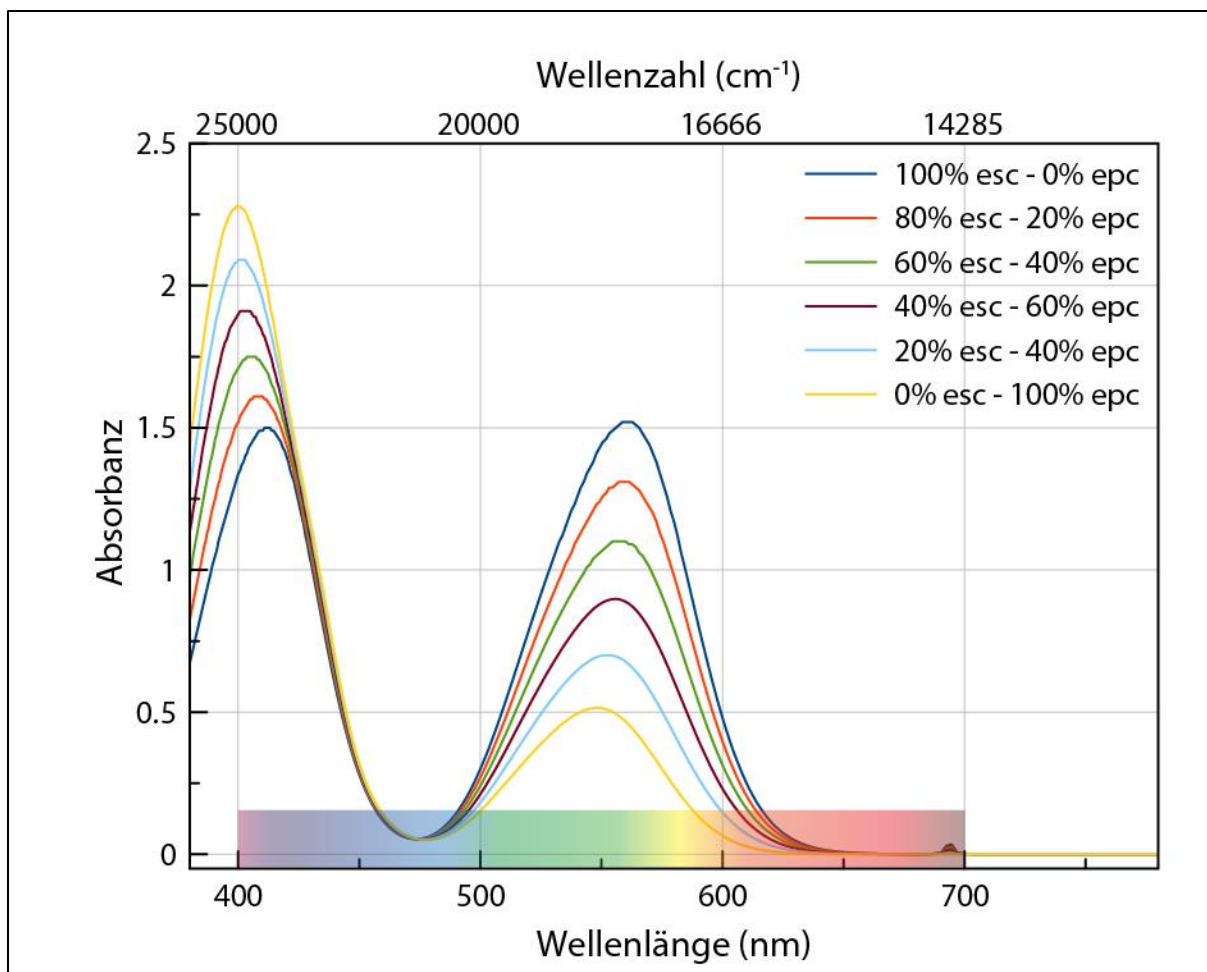


Abbildung 73: Errechnete Absorptionsspektren für Cr^{3+} in Korund bei einer Konzentration von 5000 ppmw Cr^{3+} , sowie einer Schichtdicke von 0,1 cm. Die Spektren wurden durch Mischung der beiden Cr^{3+} -Modelle für Korund in den angegebenen Verhältnissen berechnet.

Aus den in Tabelle 30 aufgeführten Farbkoordinaten, sowie deren in Abbildung 74 gezeigtem Verlauf wird deutlich, dass es nicht nur möglich ist Farbfelder für ein bestimmtes Chromophor bei steigender Konzentration und/oder Schichtdicke zu errechnen, sondern dass diese Farbfelder auch weiter in beliebige Bereiche unterteilt werden können. Hierbei ist zu beachten, dass diese Einteilung nicht nur nach steigender Konzentration des Chromophors, sondern gleichzeitig auch nach steigender Schichtdicke vorgenommen werden müsste.

Dieses Vorgehen könnte ein erster Schritt bei der im Edelsteinhandel oftmals angefragten Unterscheidung von bestimmten Farbvarietäten (z.B. Rubin und pinkfarbiger Saphir) bzw. bestimmter Farbbezeichnungen (z.B. „Taubenblutrot“) sein. Natürlich unterliegt die Farbberechnung einem sehr komplexen System, welches insbesondere für geschliffene Steine deutliche Einschränkungen besitzt. Hierbei sei deshalb auf die Diskussion in „7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung“ verwiesen.

Tabelle 30: Farbkoordinaten der errechneten Absorptionsspektren in Abbildung 73. Ebenfalls aufgeführt sind die Koordinaten von entsprechenden Spektren bei einer Cr^{3+} -Konzentration von 1000 ppmw.

Verhältnis E senkrecht c zu E parallel c	L^*	a^*	b^*
1000 ppmw Cr^{3+}			
100:0	85.7730	16.8302	-12.7263
80:20	87.3838	14.4129	-9.4687
60:40	89.0307	12.0318	-6.1516
40:60	90.7475	9.6278	-2.7316
20:80	92.5342	7.2020	0.7878
0:100	94.3869	4.7747	4.4066
5000 ppmw Cr^{3+}			
100:0	56.3661	54.4832	-35.1506
80:20	59.3521	50.2667	-29.6893
60:40	62.9746	45.3409	-23.2131
40:60	67.3922	39.6068	-15.4115
20:80	72.7943	32.9853	-5.9808
0:100	79.3947	25.4661	5.4421

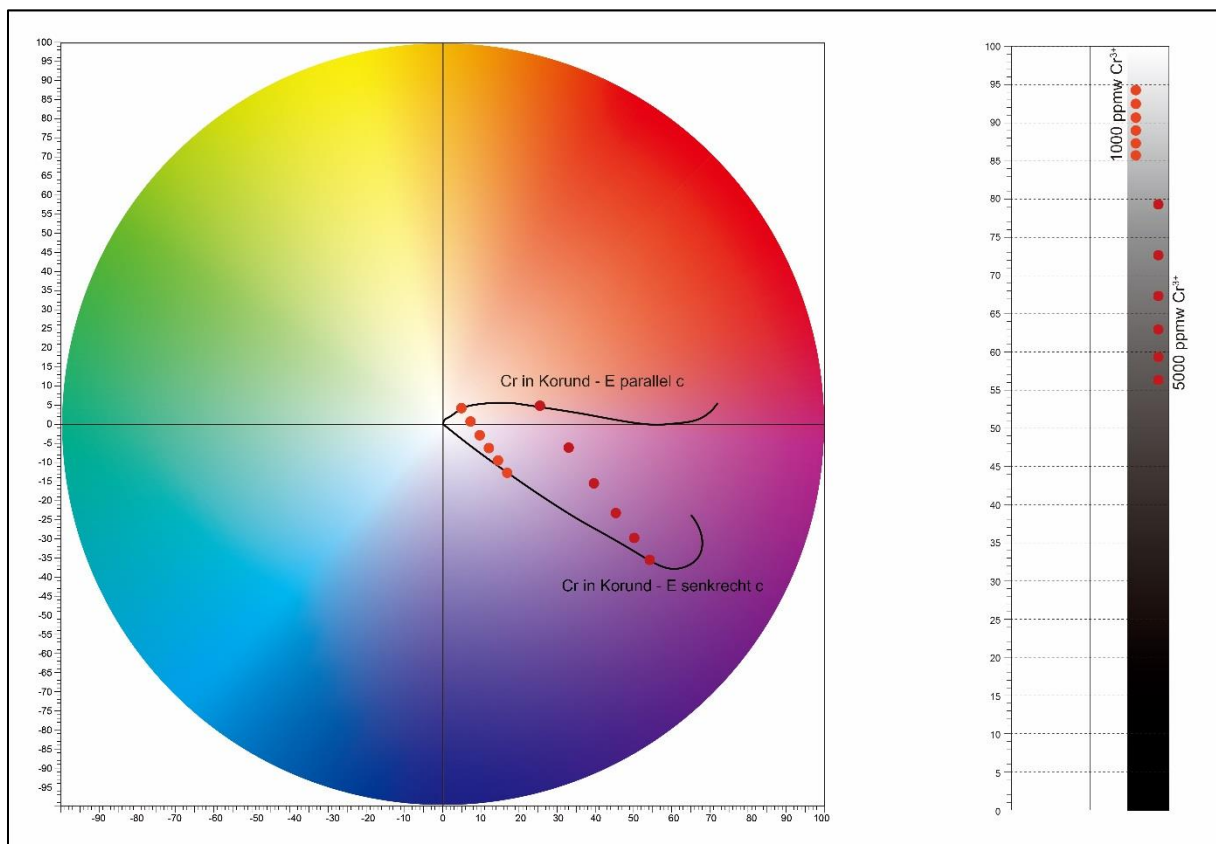


Abbildung 74: Lage der in Tabelle 30 aufgeführten Farbkoordinaten im Farbkreis (links), sowie auf der Helligkeitsskala (rechts). Die Punkte zeigen die Farbe von Korunden, gefärbt durch 1000 bzw. 5000 ppmw Cr^{3+} bei einer Schichtdicke von 0,1 cm. Die zugehörigen Spektren wurden durch Mischung der beiden Cr^{3+} -Modelle für Korund in den angegebenen Verhältnissen berechnet.

7.12. Umrechnung in RGB-Werte

Beim CIE $L^*a^*b^*$ -System handelt es sich um ein dreidimensionales Farbmodell, bei dem die Helligkeitsskala L^* auf dem Mittelpunkt des a^*b^* -Farbkreises aufsteht. Die Farbdarstellung in diesem System erfolgt jedoch in der Regel in zwei Dimensionen, wobei es schwierig ist, die Verknüpfung zwischen Farbsättigung und Helligkeit, sprich der tatsächlich dargestellten Farbe herzustellen. Abschließend soll deshalb eine weitere Möglichkeit der Darstellung und des Vergleichs der errechneten Farben vorgestellt werden, wie sie zum Teil auch in der Literatur verwendet wird (Emmett, et al., 2017).

Hierzu wurden die $L^*a^*b^*$ -Koordinaten der für den Vergleich zwischen Cr^{3+} und V^{3+} errechneten Absorptionsspektren (siehe Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“) in RGB-Werte umgerechnet. Anschließend wurden mittels des *Adobe Illustrators* Farbkreise in entsprechender Farbe gezeichnet.

Die verwendeten Koordinaten sind Tabelle 27 und Tabelle 28 zu entnehmen. Zusätzlich wurde für beide Chromophore in beiden in den Tabellen aufgeführten Konzentrationen auch ein Mischspektrum aus beiden Orientierungen (50:50) berechnet, wie es in Abschnitt „7.11. Auswertung unpolarisierter Absorptionsspektren“ am Beispiel von V^{3+} in Beryll (Abbildung 71) gezeigt ist. Von diesen Mischspektren wurden ebenfalls Farbkoordinaten berechnet, welche zur Darstellung in diesem Abschnitt in RGB-Werte umgerechnet wurden.

Bei der Farbauswertung gibt das verwendete Programm *panorama Pro* direkt auch RGB-Werte aus. Hierbei wurde jedoch festgestellt, dass diese Werte nicht stimmen. Zur Umrechnung wurde deshalb ein frei zugänglicher Converter aus dem Internet verwendet (<https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>).

Die auf diese Weise dargestellten Farbkreise (Abbildung 75) erleichtern die Verknüpfung aus Farbsättigung und Helligkeit und erlauben einen einfacheren direkten Vergleich zwischen der Farbwirksamkeit der beiden Chromophore. Auch eine solche Darstellung vereinfacht den komplexen Hintergrund der Farbauswertung auf eine relativ simple Farbdarstellung, weshalb die Einschränkungen dieses Vorgehens in Abschnitt „7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung“ besprochen werden. Die Beobachtungen in dieser Darstellung entsprechen den in Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“ beschriebenen Ergebnissen.

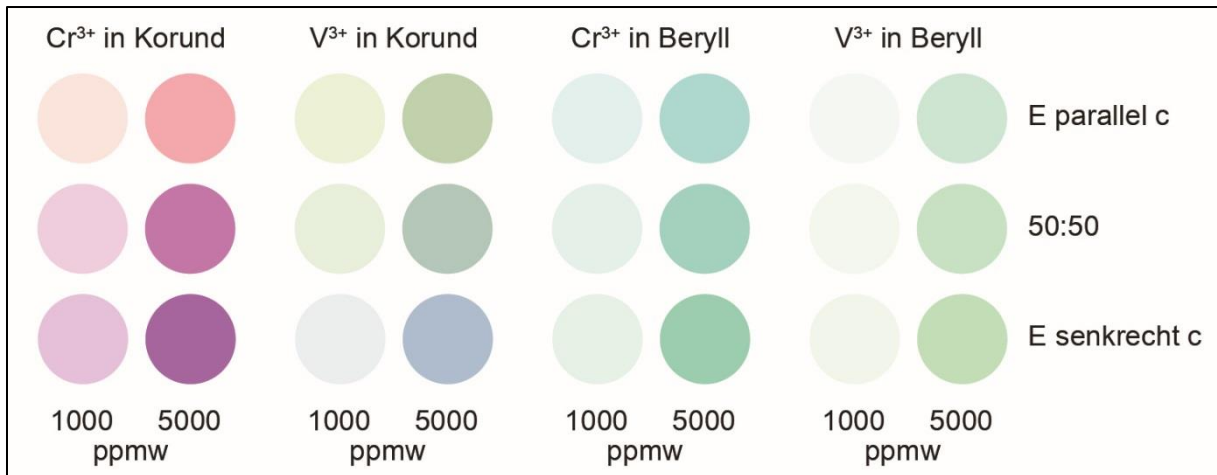


Abbildung 75: Direkter Vergleich der Farbwirksamkeit von Cr³⁺ und V³⁺ in Korund und Beryll, bei verschiedenen Konzentrationen der Chromophore. Die Schichtdicke beträgt jeweils 0,1 cm.

Auf die gleiche Weise wurden auch die in Tabelle 30 aufgeführten Farbkoordinaten der Absorptionsspektren in Abbildung 73 in RGB-Werte umgerechnet (Abbildung 76). In dieser Abbildung ist der Einfluss des Verhältnisses zwischen den Orientierungen E senkrecht c und E parallel c auf die beobachtete Farbe sehr gut zu erkennen

Eine Darstellung in RGB- (oder auch CMYK-) Werten ermöglicht somit eine bessere Verknüpfung zwischen Sättigung (a*b*-Farbkreis) und der Helligkeit (L*) und einen besseren direkten Vergleich, die Darstellung im CIE L*a*b*-Farbkreis eignet sich jedoch besser zur Darstellung von Farbbereichen und Farbtrends.

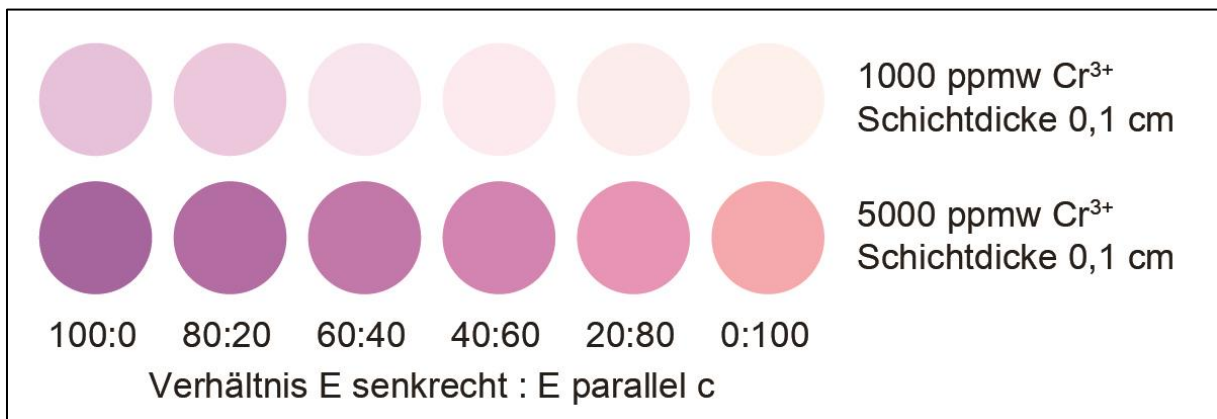


Abbildung 76: Einfluss des Verhältnis zwischen den Orientierungen E senkrecht c und E parallel c auf die beobachtete Farbe, am Beispiel von Cr³⁺ in Korund.

7.13. Diskussion und Einschränkungen der Farbauswertung

Bereits beim Erstellen und der Anwendung der Modelle für Cr³⁺ und V³⁺ in Korund und Beryll hat sich gezeigt, dass deren Absorptionsbanden sehr gut zu erfassen sind, trotz beinahe vollständiger Überlagerung. Diese Ergebnisse deuten deshalb darauf hin, dass auch deren Farbeinfluss verlässlich erfassbar ist.

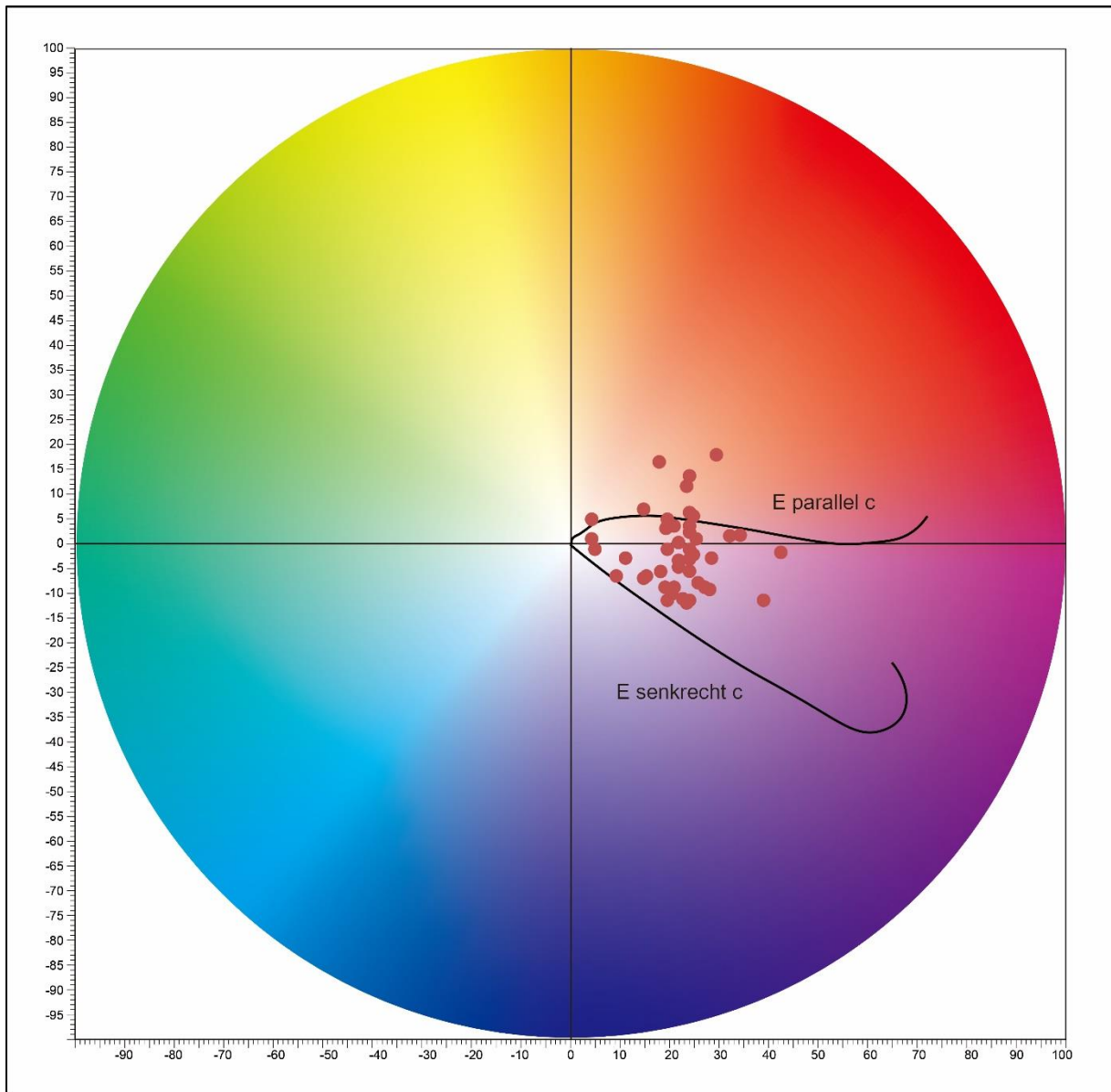


Abbildung 77: Die schwarzen Linien stellen die errechneten Farbverläufe für Cr^{3+} in Korund in entsprechender Orientierung dar. Die roten Punkte repräsentieren 50 zufällig ausgewählte Absorptionsspektren für Rubine und pinkfarbige Saphire aus der DSEF-Datenbank.

Zur reinen Beurteilung von Farbtrends ist eine Rückkopplung zur chemischen Analytik nicht notwendig. Grundvoraussetzung hierfür ist lediglich eine Probe, die rein durch ein Chromophor gefärbt ist. Aus den Ermittlungen der Farbtrends ergaben sich interessante Ergebnisse.

So konnten sowohl für Cr^{3+} als auch V^{3+} in Korund Farbbereiche definiert werden, in welche auch unpolarisiert gemessene, reine Chromspektren fallen sollten. Zum weiteren Test dieser Farbbereiche wurden 50 an facettiert geschliffenen Rubinen und pinkfarbigen Saphiren unpolarisiert gemessene Absorptionsspektren aus der DSEF-Datenbank ausgewählt. Diese Spektren wurden zufällig ohne Muster ausgewählt. Anschließend wurden ihre Farbkoordinaten errechnet und im Farbkreis unter Einbezug der für Cr^{3+} in Korund errechneten Farbbereiche dargestellt (Abbildung 77).

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass ein Großteil der zufällig ausgewählten Absorptionsspektren in den errechneten Farbbereich fällt. Die leichte Drift knapp über die Linie E parallel c könnte sich aus dem Einfluss der OMCT-Banden ergeben, da die Farbbereiche (vgl. Abschnitt „7.3. Farbwirksamkeit von Cr^{3+} in Korund“) für die reinen Cr^{3+} -Spektren errechnet wurden, die DSEF-Spektren jedoch unbearbeitet sind. Für die stärkere Drift ins Rot ist der Einfluss von weiteren Chromophoren denkbar, beispielsweise Fe^{3+} . Somit können die an Plättchen unter Herausrechnung aller Parameter außer Cr^{3+} erstellten Farbbereiche unter gewissen Einschränkungen auch auf unbearbeitete und unpolarisiert gemessene Absorptionsspektren facettierter Steine angewendet werden. Hierbei wären, wenn notwendig, weitere Einteilungen nach Cr^{3+} -Konzentration und Schichtdicke denkbar.

Neben der reinen Herausarbeitung von Farbbereichen konnte auch der Farbeinfluss von V^{3+} geklärt werden. So trägt Vanadium zweifelsohne zur Sättigung und Helligkeit von chromgefärbten Korunden bei, verursacht jedoch andere Farbtöne und somit eine Drift zu insbesondere violetteren Farben. Da die Vanadiumkonzentration der meisten natürlichen Korunde relativ gering ist, ist der V^{3+} -Einfluss auf die Gesamtfarbe dieser Steine in der Regel relativ gering.

Gleichermaßen konnten auch für Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll trotz der wiederum beinahe vollständigen Überlagerung sicher Farbbereiche definiert werden. Besonders interessant ist hierbei, dass beide Chromophore verschiedene Farbtöne verursachen und sogar beinahe gänzlich im Farbkreis getrennt werden könnten.

Auch für Beryll wurden die errechneten Farbbereiche, analog dem Vorgehen bei Korund, mit 50 zufällig aus der DSEF-Datenbank ausgewählten Absorptionsspektren für Smaragde überprüft (Abbildung 78). In dieser Darstellung ist ersichtlich, dass beinahe alle der ausgewählten Absorptionsspektren in die für Cr^{3+} und/oder V^{3+} erstellten Farbfelder fallen. Auffällig ist jedoch, dass die meisten der Punkte im Farbfeld von V^{3+} plotten. Üblicherweise besitzen Smaragde jedoch ausgeglichen oder meist sogar höhere Cr^{3+} -Gehalte. Zudem konnte in Abschnitt „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“ gezeigt werden, dass Chrom leicht intensivere Farben verursacht.

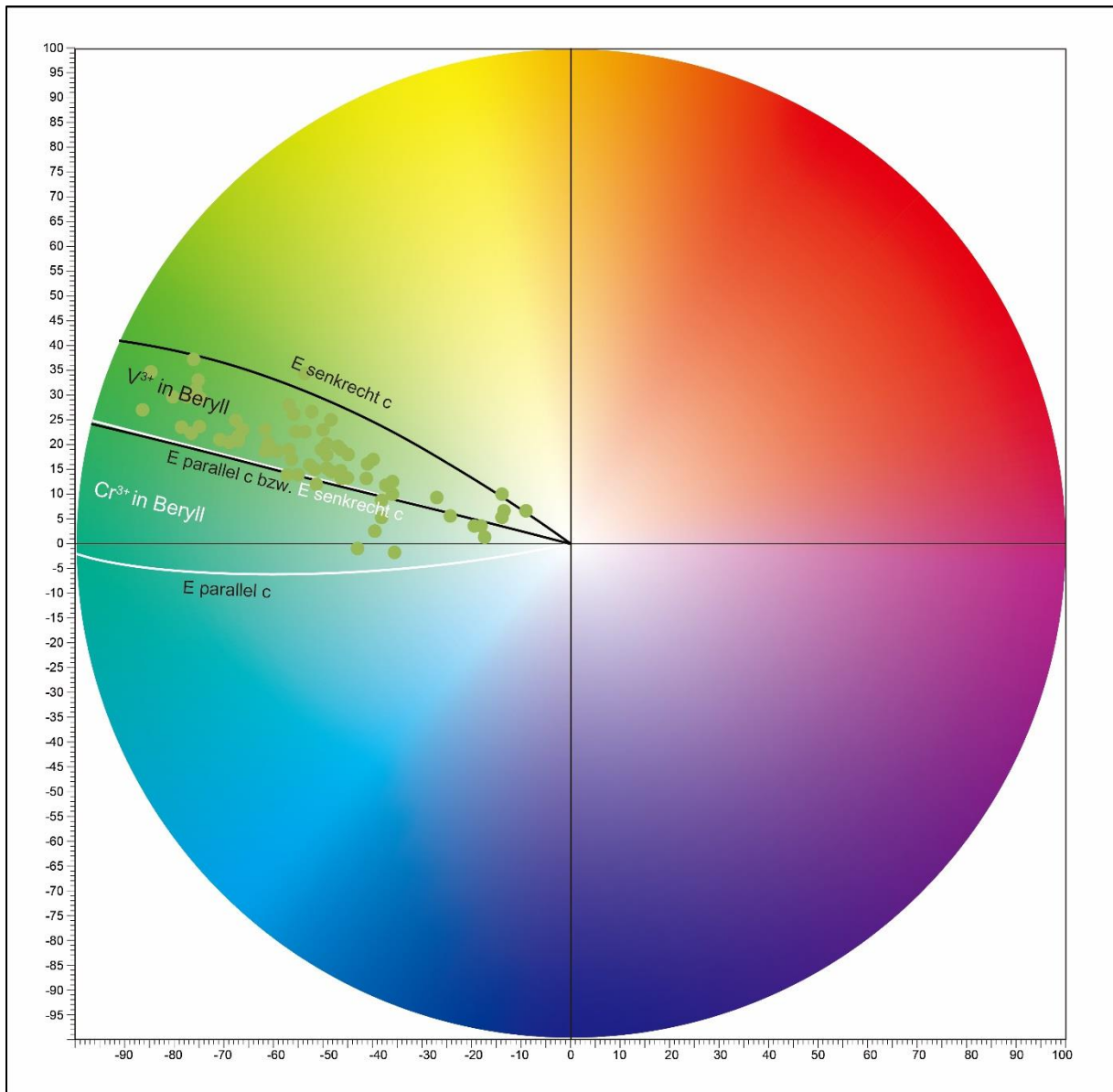


Abbildung 78: Die schwarzen und weißen Linien stellen die errechneten Farbverläufe für Cr^{3+} in Korund in entsprechender Orientierung dar. Die grünen Punkte repräsentieren 50 zufällig ausgewählte Absorptionsspektren für Smaragde aus der DSEF-Datenbank.

Der Umstand, dass ein Großteil der Punkte in das V^{3+} -Farbfeld fällt kann durch den Einfluss des in dieser Arbeit als „OMCT“ bezeichneten Bandensystems erklärt werden. Dieses Bandensystem verursacht eine Drift zu gelben Farben. Die errechneten Farbfelder repräsentieren jedoch den alleinigen Einfluss des Chromophors, in Abbildung 78 somit den Einfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll, ohne Berücksichtigung der Untergrundbanden. Für die zufällig aus der DSEF-Datenbank ausgewählten Spektren wurden die Farbkoordinaten ohne vorherige Bearbeitung der Spektren berechnet. Die Punkte repräsentieren also die Farbe, die aus der Kombination der Untergrund-, sowie Cr^{3+} - und V^{3+} -Banden entsteht. Da die Absorptionskante bei Beryllen (siehe Abschnitte „4.3. Erstellung der Modelle für V^{3+} in Beryll“ und „4.4. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Beryll“) im Vergleich zu Korund (siehe Abschnitt

„4.1. Erstellung der Modelle für Cr^{3+} in Korund“) zu längeren Wellenlängen verschoben ist, woraus eine stärkere Absorption des violetten Lichts resultiert, ist eine deutlichere Drift ins Gelb bei unbearbeiteten Spektren zu beobachten. Somit ist der Umstand, dass ein Großteil der DSEF-Spektren im V^{3+} -Feld plottet wahrscheinlich durch die OMCT-Banden begründet.

Der Einfluss von Vanadium auf die Farbe chromgefärbter Berylle konnte zudem wie folgt geklärt werden: V^{3+} verstärkt die Farbsättigung und wirkt sich gleichermaßen auf die Helligkeit aus. Gleichermaßen verhält es sich im umgekehrten Fall bei stärkerem V^{3+} - und untergeordnetem Cr^{3+} -Einfluss. Auch wenn beide Chromophore einen leicht anderen Farbton verursachen, so intensivieren ihre Einflüsse sich gegenseitig.

Abschließend konnte in den Abschnitten „7.10. Farbeinfluss von Cr^{3+} und V^{3+} in Korund und Beryll im direkten Vergleich“ und „7.12. Umrechnung in RGB-Werte“ gezeigt werden, dass eine Rückkopplung mit der chemischen Analytik insbesondere zum direkten Vergleich der Farbwirksamkeit beider Chromophore sinnvoll ist. Diese Auswertung unterliegt natürlich der Fehleranfälligkeit bei der Quantifizierung der Modelle.

Einschränkungen bei der Farbauswertung ergeben sich zum einen durch die Methode selbst, zum anderen auch durch die Umsetzbarkeit und Anwendung des Spectral Fittings. Zum einen sind die CIE-Normlichtarten keine realen Lichtquellen. Sie müssen somit simuliert werden und sind nicht direkt mit natürlichen und den meisten künstlichen Lichtquellen vergleichbar. Zum anderen bezieht sich die Berechnung der Farbkoordinaten im Allgemeinen auf das Eindimensionale, das heißt auf die Transmissions- oder Reflexionsfarbe. Sie ist somit relativ gut auf Plättchen übertragbar, schwieriger jedoch auf facettierte Steine, bei denen der Weg des Lichts nicht genau nachvollziehbar ist. Des Weiteren beschränkt sich das Farbempfinden nicht nur auf die reine Transmissionsfarbe, sondern ist stets eine Kombination (äußerer und innerer) Reflexion, Absorption und Lichtstreuung. Außerdem wirken bei Edelsteinen noch weitere Faktoren, wie beispielsweise die Fluoreszenz von Rubinen, die von verschiedenen Wellenlängen im ultravioletten und sichtbaren Licht angeregt wirkt und verstärkend auf die rote Eigenfarbe wirken kann.

Die Problematiken die sich aus der Methode des Spectral Fittings ergeben ähneln den vorangehend angesprochenen Einschränkungen. Bereits in Abschnitt „6.5. Diskussion des Spectral Fittings im Allgemeinen“ wurden als größte Unsicherheit beim Fitten das OMCT-Bandensystem sowie die Untergrundbearbeitung angesprochen. Einschränkungen bei der Auswertung dieser Größenordnungen ergeben sich aus dem Umstand, dass die in dieser Arbeit als „OMCT-Banden“ bezeichneten Parameter eine Kombination aus Sauerstoff-Metall-Ladungstransfers, sowie aus reflektiertem und gestreutem Licht darstellen.

Bei der Quantifizierung der Chrom- und Vanadiumgehalte spielt dieses Bandensystem nur eine untergeordnete Rolle, sorgt jedoch bei nicht gänzlich korrekter Anpassung für Unsicherheiten und größere Abweichungen. Bei der Farbauswertung kann dieses

Bandensystem ebenfalls ignoriert werden, führt jedoch insbesondere bei starkem Einfluss der Sauerstoff-Metall-Ladungstransfers (siehe Abbildung 78) zu deutlicheren Abweichungen. Zudem können die Faktoren OMCT-Banden, Reflexions- und Streulicht zwar in der Summe herausgerechnet werden, jedoch kommen auch die Cr^{3+} - und V^{3+} -Absorptionsbanden in der Realität nur in Kombination mit (mehr oder weniger starken) Sauerstoff-Metall-Ladungstransfers vor. Zur weiteren Verbesserung der Farbauswertung müssten somit, analog der Verbesserung des Spectral Fittings im Allgemeinen, das Verständnis sowie die Erfassbarkeit dieser drei Faktoren verbessert werden.

Trotz der Einschränkungen bei der Farbauswertung können zusammenfassend folgende Anwendungsmöglichkeiten festgehalten werden:

1. Das Herausarbeiten von Farbfeldern, die ein bestimmtes Chromophor verursacht. Hier konnte auch der Übertrag auf unbearbeitete Absorptionsspektren gezeigt werden. Diese Farbfelder könnten über die Rückkopplung mit chemischen Analysen und der Schichtdicke verfeinert werden.
2. Bei Mischfarben lässt sich der Einfluss der einzelnen Parameter herausrechnen. Somit kann gezeigt werden, welcher Parameter die Farbgebung dominiert bzw. welcher Anteil unter Umständen vernachlässigbar ist. Zudem können Tendenzen aufgezeigt werden, in welche Richtung sich eine Farbe bei Verstärkung eines bestimmten Parameters entwickelt.
3. Unter Einbezug der Regressionsgeraden sowie der Schichtdicke kann die Farbwirksamkeit bestimmter Chromophore direkt verglichen werden.

8. Abschlussdiskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Anwendbarkeit des Spectral Fittings zur Auswertung von Absorptionsspektren klar belegt werden. Voraussetzung für alle Anwendungen ist die Erstellung von verlässlichen und plausiblen Modellen, da ansonsten zu viele Freiheitsgrade entstehen. Zusätzlich sorgen diese Modelle dafür, dass die Auswertung reproduzierbar wird. Zur Erstellung der Modelle wiederum werden spezielle Proben benötigt.

Als größte Unsicherheit zur Beschreibung der Absorptionsspektren hat sich die Kombination aus OMCT-Banden, Reflexion- und Lichtstreuung herausgestellt. Für Anwendungen wie die Quantifizierung der Spektren sowie das Herausarbeiten von Farbtrends sind diese Faktoren zwar vernachlässigbar, jedoch würde ein besseres Verständnis zur einer allgemein besseren Auswertung führen.

Trotz dieser Unsicherheit hat sich die Methode des Spectral Fittings zweifelsohne als starkes und wichtiges Tool zur Bearbeitung und Auswertung von Absorptionsspektren herausgestellt und könnte insbesondere bei den im Edelsteinhandel häufig geführten Farbdiskussionen (Krzemnicki, 2019) für mehr Reproduzierbarkeit sorgen.

Als Ausblick ergeben sich verschiedene Ansätze um die Anwendung des Spectral Fittings zu verbessern und fortzuführen:

1. Die Genauigkeit beim Fitten kann weiter erhöht werden, indem verlässliche Modelle für möglichst alle Farbursachen eines bestimmten Minerals erstellt werden. Beispielsweise hat die Erstellung von Modellen für Eisen in Beryll mit Hilfe von Aquamarinproben in einem Projekt, das zur Zeit der Erstellung dieser Arbeit unter Mitarbeit des Autoren bei DGemG und DSEF bearbeitet wird, zur bessern Auswertbarkeit der für diese Arbeit aufgenommenen Beryll-Absorptionsspektren geführt. Letztendlich hat die Verwendung dieser Modelle dazu geführt, dass die Modelle für Cr^{3+} und V^{3+} in Beryll im Vergleich zur früheren Publikationen (Stephan, et al., 2019a; Stephan, et al., 2019b) nochmals grundlegend überarbeitet wurden. Hieraus ergab sich eine bessere Übereinstimmung mit den chemischen Analysen sowie eine Verschiebung in den errechneten Farbfeldern.

Eine Fassung aller Farbursachen mit verlässlichen Modellen verringert somit die restlichen Freiheitsgrade, was wiederum die verbleibenden Unsicherheiten minimiert. Diese Modelle sollten möglichst anhand von Proben erstellt werden, die lediglich durch einen Parameter (zzgl. der OMCT-Banden) gefärbt sind, bzw. mittels Proben bei denen die anderen Parameter mit bereits bestehenden Modellen verlässlich erfasst werden können.

2. Weiterhin kann die Auswertung durch ein besseres Verständnis der OMCT-Banden verbessert werden. Speziell müsste insbesondere das Verhalten beim Anstieg bzw. bei Abnahme der OMCT-Banden geklärt werden. Da die Sauerstoff-Metall-Ladungstransfers zumeist in Verbindung mit bestimmten Chromophoren auftreten, könnten erste Untersuchungen mittels speziellen Probenserien durchgeführt werden. Diese Proben sollten durch ein einzelnes Chromophor gefärbt sein. Dazu sollten die Serien in verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Schichtdicken erstellt werden. Letztendlich würde hierdurch die Erfahrung bzgl. dieses Bandensystems verbessert. Gegebenenfalls könnten sogar erste Modelle erstellt werden.
3. Weiterhin sollten die Möglichkeiten das Reflexionslicht herauszuarbeiten verbessert werden. In der Literatur (Sun, et al., 2015; Emmett, et al., 2017) werden verschiedene Ansätze vorgestellt: Zum einen könnte eine hochreine Synthese im Referenzstrahl platziert werden. Diese Probe müsste jedoch den gleichen Politurgrad wie die restlichen Proben aufweisen. Zum anderen gibt es Methoden um den Anteil des reflektierten Lichts herauszurechnen. Beide Methoden sollten in weiteren Untersuchungen in Kombination mit dem Spectral Fitting überprüft werden.
4. Analog zu Punkt 3. sollten die Möglichkeiten das Streulicht herauszuarbeiten verbessert werden. Die größte Problematik hierbei besteht darin, dass diese Größenordnung von Probe zu Probe schwankt, in Abhängigkeit ihrer Reinheit. Da das Streulicht oftmals vom OMCT-Bandensystem überlagert wird, ist die Herausrechnung dieses Effekts abhängig vom besseren Verständnis des Untergrundbandensystems im Allgemeinen.

Einige der angesprochenen Punkte werden bereits in weiteren Projekten, an denen der Autor dieser Arbeit maßgeblich beteiligt ist, bearbeitet. So wird in einem Projekt, welchem auch die an Aquamarinproben erstellten Fe-Modelle für Beryll entnommen wurden, die Beryllgruppe weiter untersucht, mit besonderem Augenmerk auf die Farbunterschiede der eisen-, chrom- und/oder vanadiumgefärbten grünen bis blauen Berylle. In diesem Projekt muss maßgeblich auch der Einfluss der OMCT-Banden ins Auge gefasst werden.

Zudem arbeitet der Autor zurzeit daran, Probenserien von Cr^{3+} -gefärbten Korunden mit verschiedenen Chromkonzentrationen und Schichtdicken zusammenzustellen, anhand welcher zum einen das Verständnis der OMCT-Banden verbessert werden soll. Zum anderen sollen diese Probenserien dazu dienen Standards zum Umgang mit der im Edelsteinhandel häufig diskutierten Unterscheidung von pinkfarbigen Saphiren und Rubinen aufzubauen.

Des Weiteren ergeben sich aus der erfolgreichen Anwendung des Spectral Fitting im Rahmen dieser Promotionsschrift eine Vielzahl anderer Projekte, die ins Auge gefasst werden könnten. So gibt es viele Minerale, die durch eine Kombination aus Chrom und Vanadium gefärbt sind (Schmetzer, 1978; Schmetzer, 1982) und bei welchen eine Unterscheidung des Einflusses beider Chromophore von wissenschaftlichem oder gar kommerziellem (z.B. Farbwechsel bei Alexandrit) Interesse wäre.

Weiterhin ist der in der Gemmologie verwendete Varietätsbegriff wissenschaftlich nicht vollständig definiert (Krzemnicki, 2019), wobei eine verlässliche und reproduzierbare Farbbeschreibung helfen könnte. Beispiele sind unter anderem die Unterscheidung von eisen- und kobaltgefärbten Spinellen (und die Überlagerung beider Chromophore), die Unterscheidung von eisengefärbten Turmalinen und Paraiba-Turmalinen (und ab welcher Farbintensität ein kupfergefärbter Turmalin als Paraiba-Turmalin bezeichnet werden kann), oder auch die bereits angesprochenen Diskussionen zwischen pinkfarbigem Saphir und Rubin, sowie grünem Beryll und Smaragd.

Hierbei geht der Autor, insbesondere in Bezug auf die Farbbezeichnungen, nicht davon aus, dass diese Problematiken mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methodik gelöst werden könnten, erhofft sich jedoch, dass hierdurch verstärkt ein wissenschaftlicher Aspekt in die Debatte eingebracht werden kann.

Danksagung

Literaturverzeichnis

- Bakakin, V. V., Rylov, G. M. & Belov, N. V., 1970. Crystal Structure of Lithium-Bearing Beryl. *Dokl. Acad. Nauk SSR, Earth Science Sections*, Band 188, pp. 136-139.
- Ballhausen, C. J., 1962. *Introduction to Ligand Field Theory*. New York: McGRAW-HILL.
- Baltes, H. P., Kneubühl, F. K. & Moser, J. F., 1972. Energy levels of chromium ion pairs in ruby. *Solid State Commun.*, Band 11, pp. 515-518.
- Bastos, F. M., 1965. Occurrences of emerald in Brazil. *Lapidary Journal*, Band 19, p. 450.
- Bauer, M., 1909. *Edelsteinkunde*. 2. Hrsg. Leipzig: Chr. Herm. Tauchnitz.
- Beckwith, P. J. & Troup, G. J., 1973. The optical and infrared absorption of V³⁺ in beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈). *Physica Status Solidi (a)*, Band 16, pp. 181-186.
- Beleites, C., 2015. *Fitting Baselines to Spectra*, University of Trieste: s.n.
- Belem, J., 1965. The real story of Brazil's first "emerald rush". *Lapidary Journal*, Band 19, pp. 454-460.
- Belov, N. V. & Mateeva, R. G., 1950. Parameterbestimmung von Beryll mit der Methode der Teilprojektionen (russ.). *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, Band 73, pp. 299-302.
- Bragg, W. L., 1926. The structure of beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈. *Proc. Roy. Soc.*, Volume 111, pp. 691-714.
- Burns, R. G., 1993. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. 2nd edition ed. New York: Cambridge University Press.
- Chudoba, K. F., 1957. Zur allochromatischen Färbung von Mineralien durch Chrom. *N. Jb. Mineral. Abh.*, Band 91, pp. 17-34.
- CIE, 2006a. *Colorimetry - Part 1: CIE Standard Colorimetric Observers*. s.l.:<http://cie.co.at/publications/colorimetry-part-1-cie-standard-colorimetric-observers>.
- CIE, 2006b. *Colorimetry - Part 2: CIE Standard Illuminants for Colorimetry*. s.l.:<http://cie.co.at/publications/colorimetry-part-2-cie-standard-illuminants-colorimetry-0>.
- CIE, 2007. *Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour Space*. s.l.:<http://cie.co.at/publications/colorimetry-part-4-cie-1976-lab-colour-space-0>.
- Cronmeyer, D. C., 1966. Optical Absorption Characteristics of Pink Ruby. *J. Opt. Soc. Am.*, Band 56, pp. 1703-1706.

- Deshpande, K., 2015. *N-colour separation methods for accurate reproduction of spot colours*. London: Ph.D. thesis, University of Arts.
- Dunn, T. M., McClure, D. S. & Pearson, R. G., 1965. *Some Aspects of Crystal Field Theory*. New York: HARPER & ROW.
- Emmett, J. L., Dubinsky, E. V., Hughes, R. W. & Scarratt, K., 2017. Color, Spectra & Luminescence. In: R. W. Hughes, Hrsg. *Ruby & Sapphire - a gemologist's guide*. 1. Hrsg. Thailand: RWH Publishing/Lotus Publishing, pp. 107-142.
- Fritsch, E. & Rossman, G. R., 1988. An update on color in gems. Part III: Colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology*, 24(2), pp. 81-102.
- Gibbs, G. V. & Breck, D. W. & M. E. P., 1968. Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ and emerald, $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}(\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}))$. *Lithos*, Band 1, pp. 275-285.
- Grum-Grzhimailo, S. V., Brilliantov, N. A. & Sviridova, R. K., 1959. Absorption spectra of vanadium-coloured corundum at low temperatures (down to 1.7°K). *Opt. Spect.*, Band 6, pp. 152-153.
- Gübelin, E. J., 1975. *The Color Treasury of Gemstones*. London: Elsevier Phaidon.
- Häger, T., 2018. Temperaturbehandlung von Korund. *Z. dt. Gemmol. Ges.*, 67(3/4), pp. 11-20.
- Harder, H., 1969. Farbgebende Spurenelemente in den natürlichen Korunden. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, Band 110, pp. 128-141.
- Hawthorne, F. C. & Cerny, P., 1977. The alkali-metal positions in Cs-Li beryl. *Can. Mineral.*, Band 15, pp. 414-421, p. 15.
- Krzemnicki, M., 2019. Red ruby or pink sapphire, that's the question - Where is the boundary between colour varieties of gems?. *Vortrag 7th European Gemmological Symposium*.
- Krzemnicki, M., Cartier, L. E., Lefèvre, P. & Zhuo, W., 2020. Color Varieties of Gems - Where To Set the Boundary?. *InColor*, Band 4, pp. 100-103.
- Lebedev, A. S., Ilyin, A. G. & Klyakhin, V. A., 1983. Varieties of beryl "gemme" hydrothermal. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, Band 76, pp. 4-5.
- Lebedev, A. S., Ilyin, A. G. & Klyakhin, V. A., 1986. Hydrothermal grown beryls of gem quality. In: Morphology and phase equilibria of minerals. *Proceedings of the 13th General Meeting of the International Mineralogical Association, Varna 1983, Sofia 1986*, pp. 403-411 (Russ.).

- Lebedev, A. S., Klyakhin, V. A. & Solntsev, V. P., 1988. Crystal-chemical characteristics of hydrothermal beryls. *Trudy Instituta Geologii i Geofiziki (Novosibirsk)*, Band 708, pp. 75-94 (Russ.).
- Leelawatanasuk, T. et al., 2020. Two Decades of GIT's Ruby and Sapphire Color Standards. *InColor*, Band 4, pp. 96-98.
- Lind, T. & Stephan, T., 2016. Spektrentypen und Farben von Turmalinen. *Z. dt. Gemmol. Ges.*, 65(3/4), pp. 19-40.
- Marfunin, A. S., 1979. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- McClure, D. S., 1959. *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*. New York: Academic Press.
- McClure, D. S., 1962. Optical spectra of transition-metal ions in corundum. *J. Chem. Phys.*, Volume 36, pp. 2757-2779.
- McClure, D. S., 1963. Comparison of the Crystal Fields and Optical Spectra of Cr₂O₃ and Ruby. *J. Chem. Phys.*, Band 38, pp. 2289-2294.
- Morosin, B., 1972. Structure and Thermal Expansion of Beryl. *Acta Cryst.*, Band B28, pp. 1899-1903.
- Nassau, K., 2001. *The Physics and Chemistry of Colour - The Fifteen Causes of Colour*. 2. Hrsg. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..
- Neuhaus, A., 1960. Über die Ionenfarbe der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbungen. *Zeit. Krist.*, Band 113, pp. 195-233.
- Newnham, R. E. & De Haan, Y. M., 1962. Refinement of the α -Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, Band 117, pp. 235-237.
- Pauling, L. & Hendricks, S. B., 1925. The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc.*, Band 47, pp. 781-790.
- Platonov, A., Taran, M. N. & Minko, O. P. E., 1978. Optical Absorption Spectra and Nature of Color of Iron-Containing Beryls. *Physics and Chemistry of Minerals*, Band 3, pp. 87-88.
- Richter, M., 1980. *Einführung in die Farbmeterik*. Berlin: Walter de Gruyter Verlag.
- Rodinov, A. Y., Solntsev, V. P. & Weis, N. S., 1987. Crystallisation and properties of colored varieties of gas-transport beryl. *Trudy Instituta Geologii i Geofiziki (Novosibirsk)*, Band 679, pp. 41-53 (Russ.).

- Rossmann, G. R., 1988. Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology: Optical Spectroscopy. *Reviews in Mineralogy*, Volume 18, pp. 207-254.
- Scarratt, K., 2017. Trace Element Chemistry of Ruby & Sapphire. In: R. W. Hughes, Hrsg. *Ruby & Sapphire - a gemmologist's guide*. Thailand: RWH Publishing/Lotus Publishing, pp. 78-79.
- Schläfer, H. L. & Gliemann, G., 1980. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. 2. Hrsg. Wiesbaden: Akademische Verlagsgesellschaft.
- Schmetzer, K., 1978. Vanadium III als Farbträger bei natürlichen Silikaten und Oxiden - ein Beitrag zur Kristallchemie des Vanadiums. *Dissertation, Naturwissenschaftliche Gesamtfakultät, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg*.
- Schmetzer, K., 1982. Absorptionsspektroskopie und Farbe von V (III)-haltigen natürlichen Oxiden und Silikaten - ein Beitrag zur Kristallchemie des Vanadiums. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 144(1), pp. 73-106.
- Schmetzer, K., 2010. *Russian Alexandrites*. Stuttgart: Schweitzerbart Science Publishers.
- Schmetzer, K., Schwarz, D., Bernhardt, H.-J. & Häger, T., 2006. A new type of Tairus hydrothermally-grown synthetic emerald, coloured by vanadium and copper. *Journal of Gemmology*, 30(1/2), pp. 59-74.
- Sinkankas, J., 1975. Beryl in Brazil. *Lapidary Journal*, pp. 324-332, 506-515, 646-655.
- Smith, C. P., 2020. ColourCodex™ - A New Tool for the Gemstone Industry. *InColor*, Band 4, pp. 88-94.
- Solntsev, V. P., 1981a. Nature of color centers and EPR in beryl and chrysoberyl. *Trudy Instituta Geologii i Geofiziki (Novosibirsk)*, Band 499, pp. 92-140 (Russ.).
- Solntsev, V. P., 1981b. Absorption spectra and EPR of trace impurities in beryllium-containing minerals and their relation to specimen color. *Issled. Fiz. Svoistv i Sostova Sintet. Mineralov i Monokristallov, Novosibirsk*, pp. 37-47 (Russ.).
- Solov'eva, L. N. & Bakakin, V. V., 1966. More precise determination of the beryl structure. *J. Struct. Chem.*, Band 7, pp. 446-447.
- Stephan, T., 2016. *Vergleichende spektroskopische, elementanalytische und mikroskopische Untersuchungen an Rubinen aus Ostafrika*. JGU Mainz: Masterarbeit.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W., 2018. Quantitative Determination of Cr (III) and V (III) Contents in Rubies by Spectral Fitting of UV-Vis-NIR Spectra. *Gems & Gemology*, 54(3), pp. 345-346.

- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W., 2019a. The influence of V (III) on the colour of rubies and emeralds, shown by spectral fitting of UV/Vis/NIR absorption spectra. *Z. dt. Gemmol. Ges.*, 68(1/2), pp. 53-57.
- Stephan, T., Häger, T., Henn, U. & Hofmeister, W., 2019b. Spectral fitting of UV/Vis/NIR spectra for the quantitative determination of Cr (III) and V (III) in gemstones, with special emphasis on ruby and emerald. *Abstracts of the 36th International Gemmological Conference, Nantes, France*, pp. 184-188.
- Stephens, D. R. & Drickamer, H. G., 1961. Effect of Pressure on the Spectrum of Ruby. *J. Chem. Phys.*, Band 35, pp. 427-429.
- Sugano, S., Tanabe, Y. & Kamimura, H., 1970. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. New York: Academic Press.
- Sun, Z., Palke, A. C. & Renfro, N., 2015. Vanadium- and chromium-bearing pink pyrope garnet: characterization and quantitative colorimetric analysis. *Gems & Gemology*, 51(4), pp. 348-369.
- Taran, M. N. & Rossman, G. R., 2001. Optical spectroscopic study of tuzovite and a re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra. *American Mineralogist*, Band 86, pp. 973-980.
- Taran, M. N. & Vyshnevskiy, O., 2019. Be, Fe²⁺-substitution in natural beryl: an optical absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 46(8), pp. 795-806.
- Wehrmeister, U. & Häger, T., 2005. *Edelsteine erkennen - Eigenschaften und Behandlung*. Stuttgart: Rühle-Diebener-Verlag.
- Wood, D. L., 1965. Absorption Fluorescence and Zeeman Effect in Emerald. *J. Chem. Phys.*, Volume 42, pp. 3404-3410.
- Wood, D. L., Ferguson, J., Knox, K. & Dillon, J. F., 1963. Crystal-Field Spectra of d^{3,7} ions. III. Spectrum of Cr³⁺ in Various Octahedral Crystal Fields. *J. Chem. Phys.*, Band 39, pp. 2220-2228.
- Wood, D. L. & Nassau, K., 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, Volume 53, pp. 777-800.
- Zaw, K. T. T. et al., 2015. Vanadium-rich ruby and sapphire within Mogok Gemfield, Myanmar: implications for gem color and genesis. *Mineralium Deposita*, Volume 50, pp. 25-39.

Anhang

Messprogramm Elektronenstrahlmikrosonde Beryll

Beschreibung: Beryll, Smaragd Be3Al2Si6O18
--

Quantitative Analysis *Analysenprogramm* = **SAMPLE** (Meas. + Std. + Stg. Conditions)

Jx4	Edel_15kV	Beryll
-----	-----------	---------------

USER

Std GROUP

SAMPLE

ACC. Voltage	15 kV	Probe_Dia.	10 µm	calc. Elements	O
Beam	12 nA	Aperturblende	2	fix. Elements	13.6% BeO, 0,85% H2O

Standard Analysis *Standard* = **SAMPLE** (Meas. + Stg. Conditions)

WDS Channel

(Spektrometer)

1 2 3 4 5

WDS Kristalle

T	T	P	P	LH
----------	----------	----------	----------	-----------

WDS Elemente

Na	Si	K	Cr	Fe
Mg	Rb	Ca	Ti	Mn
Al		Cs	Cs	V

Nr	Element Linie	Val	Mem	Block	Standardname	.cond	Net.-Int. / DL Cps / ppm
1	Na Ka	1	1	a	aAlbit	15	665 / 185
2	Cr Ka	3	1	a	aCr2O3	15	7135 / 95
3	Fe Ka	3	1	a	aFe2O3	15	6589 / 80
4	Mn Ka	2	1	a	aMnTiO3	be	3053 / 70
5	Ti Ka	4	1	a	aMnTiO3	be	3112 / 85
6	K Ka	1	1	a	aORTHO	15	1238 / 60
7	V Ka	3	1	a	aV	15	7460 / 70
8	Cs La (3P)	1	1	b	bPOLLUCIT	15	1160 / 170
9	Cs La (4P)	1	1	b	bPOLLUCIT	15	1110 / 170
10	Ca Ka	2	2	a	cDiopsid	15	1969 / 75
11	Mg Ka	2	2	a	cDiopsid	15	1400 / 95
12	Al Ka	3	5	W	wAl2SiO5	15	7870 / 140
13	Si Ka	4	5	W	wAl2SiO5	15	2814 / 120
14	Rb La	1	5	W	wRbGlass	15	532 / 95
15							
16							
17							
18							
19							
20							

Korrektur: Oxid, PRZ, 36 O

Overlap: Si>Rb 0,00107

V>Cr 0,11294 Ti>V 0,00466

Cs>V 0,01477

Kommentar

Si2T mit Bkg +3 wg Rb

Zur Kontrolle **cBeryll** messen

Nacheichzeit: 50'

Gesamtmesszeit: 6,5'

Datum Bearbeiter

30.12.15 ng

Empfohlene Messzeiten **PEAK:** UNKsec (STDsec * n points)

Na 30(20*6)–Cr 60(10*4) – Fe 60(15*4) - Mn 60(20*4) – Ti 60(20*4) – K 60(20*5) – V 60(10*5) – Cs 2x60(20*5) – Ca 60(20*4)
Mg 60(20*4) – Al 30(15*4) – Si 30(15*4) – Rb 120(25*5)

Messprogramm Elektronenstrahlmikrosonde Korund

Beschreibung: Korund mit Spurenelementen

Quantitative Analysis *Analysenprogramm* = **SAMPLE** (Meas. + Std. + Stg. Conditions)

jx4	20 kV	Korund
USER	Std GROUP	SAMPLE

ACC. Voltage 20 kV	Probe_Dia. 5 - 10 μ m	calc. Elements O
Beam 20 - 50 nA	Aperturblende 1	fix. Elements -

Standard Analysis *Standard* = **SAMPLE** (Meas. + Stg. Conditions)

WDS Channel

(Spektrometer)

1 2 3 4 5

WDS Kristalle

T	P	L	L	LH
----------	----------	----------	----------	-----------

WDS Elemente

Al	Cr	V	Ga	Fe
Si	Ti			Mn
Mg				

Nr	Element Linie	Val	Mem	Block	Standardname	.cond	Net.-Int. / DL Cps / ppm
1	Al Ka	3	1	a	aAl2O3	.20	28091 / 105
2	Cr Ka	3	1	a	aCr2O3	.20	15435 / 50
3	Fe Ka	3	1	a	aFe2O3	.20	24168 / 16
4	Ga Ka	3	1	a	aGaAs	.20	5110 / 42
5	Mg Ka	2	1	a	aMgO	.20	21073 / 37
6	Mn Ka	2	1	a	aMnTiO3	.20	10615 / 17
7	Ti Ka	4	1	a	aMnTiO3	.20	8916 / 35
8	V Ka	3	1	a	aV	.20	5190 / 38
9	Si Ka	4	1	a	aWOLLA	.20	14433 / 21
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

Korrektur: PRZ

Overlap: Ti>V= 0.00894

V>Cr= 0.43994

Si Bkg F: 1,0982

Kommentar

UNK-Messung 50 nA

Nacheichzeit: 35 min

Gesamtmesszeit: 6,5 min

Datum Bearbeiter

16.10.15

Empfohlene Messzeiten **PEAK:** UNKsec (STDsec * n points)

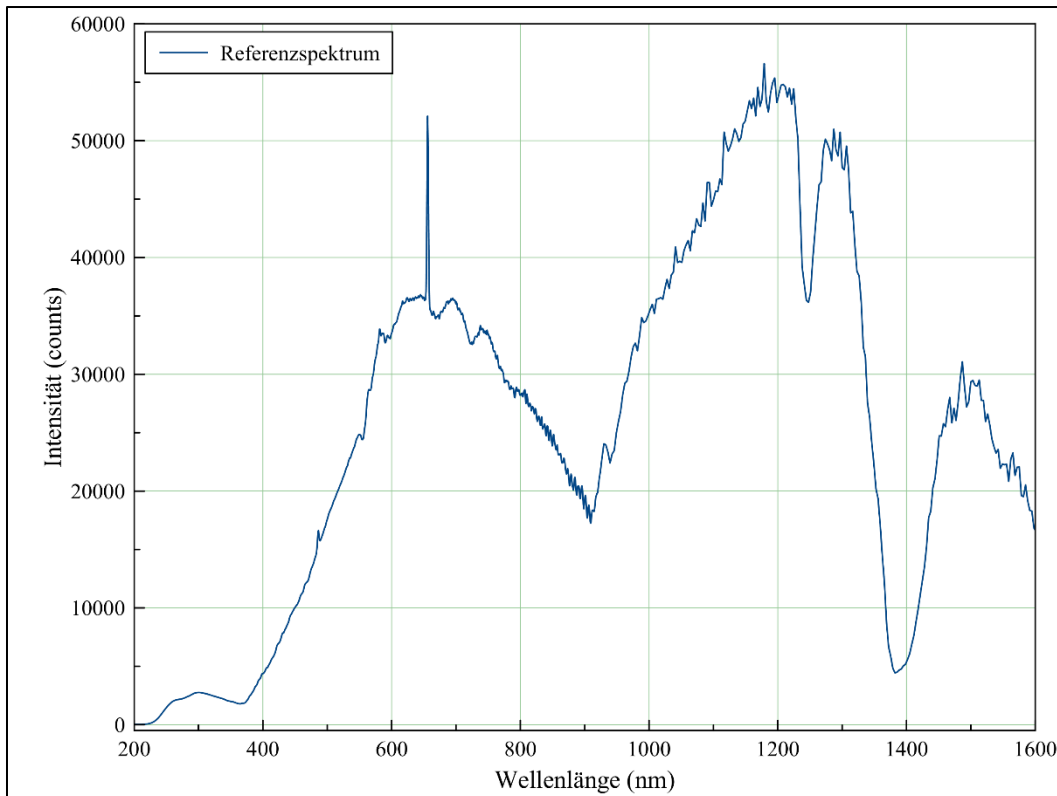
Al 15(10*4) – Cr 100(10*4) – Fe 100(10*4) – Ga 200(15*4) – Mg 100(10*4) – Ti 100(15*4) – Mn 100(15*4)

V 200(15*4)– Si 80(15*4)

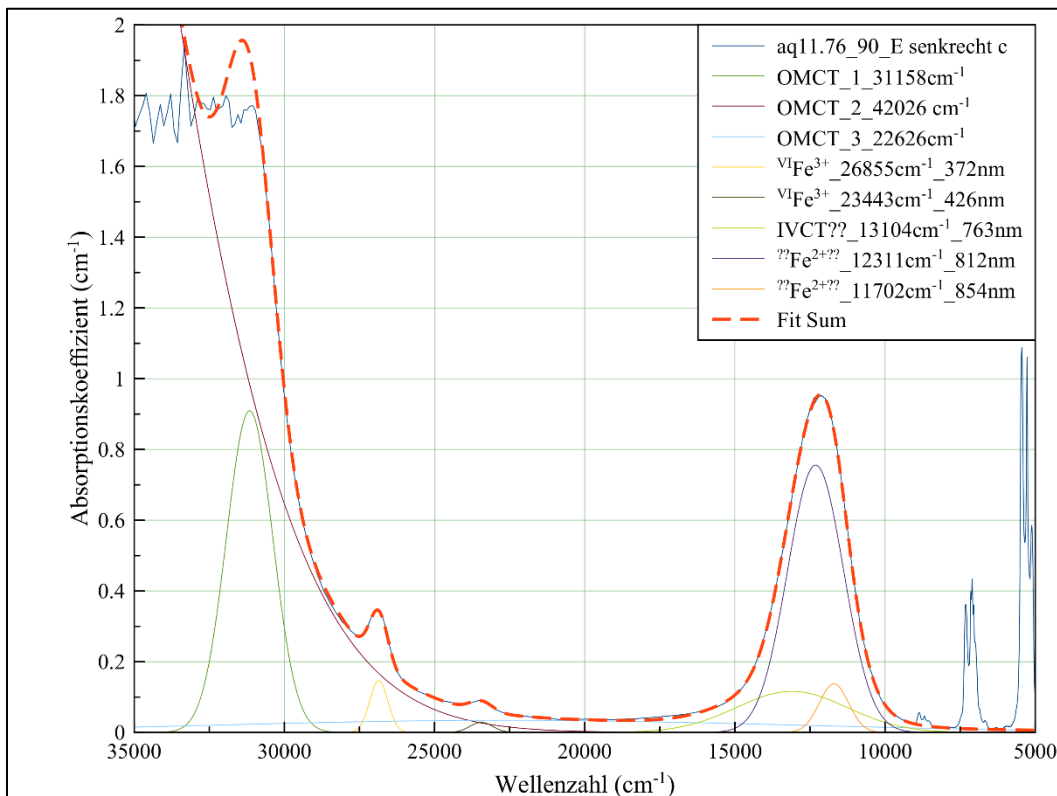
Chemische Analysen 1: Chrom-, Vanadium- und Eisengehalte (in ppmw) der untersuchten Proben, gemessen mit der LA-ICP-MS. Die restlichen Analysen sind der beigefügten CD zu entnehmen. bdl = below detection limit.

Probe	V	Cr	Fe
amb1	25,07-27,94	1267,33-1381,21	3694,24-3853,30
amb2	26,21-30,43	848,57-908,84	4341,43-4575,07
amb3	28,48-37,11	892,01-1451,14	4575,07-6057,54
amb4	18,13-21,20	758,93-921,8	4341,35-5230,55
cr1	bdl-0,347	4944,54-5315,22	bdl
m1	131,17-228,51	471,56-1640,80	40,94-58,80
m2	108,91-127,50	55,78-256,18	bdl-26,82
m3	177,64-439,76	1416,57-3215,90	45,69-360,60
m4	183,31-225,26	33,75-64,11	50,44-70,40
m5	146,16-168,99	1837,46-3096,54	bdl-45,21
m6	235,24-261,36	231,43-288,56	37,60-40,91
m7	85,35-94,01	426,01-1377,92	22,87-45,17
m8	134,24-157,28	182,85-375,03	bdl-33,10
mh1	139,53-266,87	1813,25-5748,1	bdl
mh2	100,55-183,51	3873,13-6662,52	bdl
mh3	179,90-323,94	3227,05-5904,96	bdl
mh4	183,52-211,64	4692,76-5267,81	bdl
mal1	9,85-11,22	847,69-1171,70	3592,34-4901,00
man1	3,27-3,73	706,68-792,90	892,21-1060,22
man2	6,28-8,42	3524,45-4056,38	912,95-995,04
man3	3,95-5,83	4857,56-8404,20	790,89-1102,25
man4	4,46-5,22	4182,53-3413,27	743,45-916,80
moro1	69,99-80,40	2909,43-3455,94	122,68-139,72
moro2	102,72-113,16	1718,61-2078,12	383,94-536,30
moro3	40,37-43,05	2199,70-2440,95	432,85-498,85
mug1	8,16-10,05	3905,30-4114,64	4996,23-5412,39
mug2	8,17-12,67	4194,79-4949,15	3536,13-3933,97
son1	29,07-29,77	3184,59-4271,32	7081,44-8291,21
son2	96,90-104,64	2173,81-2341,33	7031,23-7540,09
tund1	11,24-16,25	941,82-2419,32	710,64-959,45
tund2	9,46-12,88	1634,64-2226,76	7327,48-7701,99
tund3	38,17-43,32	994,61-1231,27	6825,04-7263,27
tund4	42,93-45,30	3072,76-3195,77	7139,00-7360,59
tund5	19,65-50,46	530,25-2722,01	640,58-1016,43
tund6	28,06-29,7	3920,71-5562,57	6922,53-7274,96
tund7	21,28-22,66	1880,85-2006,69	6848,32-7101,6

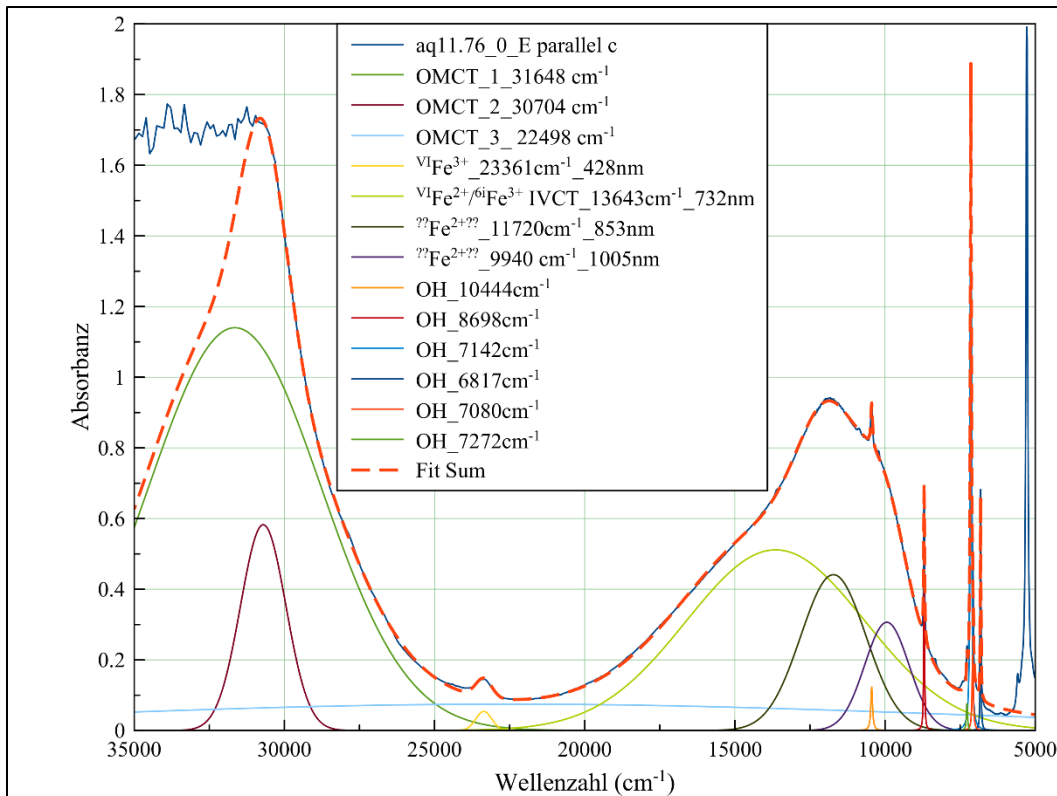
v1	91,96-331,23	bdl	bdl
v2	997,52-1523,78	bdl	bdl
v3	1539,98-1783,24	40,56-45,62	bdl
v4	1649,00-2242,1	44,70-53,12	bdl
v5	199,36-272,45	bdl-6,45	bdl
v6	458,16-744,16	bdl	bdl
sm1	518,73-528,03	9354,42-9885,22	10690,34-11019,84
sm2	179,10-193,97	125,00-129,85	1730,98-4608,42
sm3	98,28-105,27	838,35-1235,45	4338,12-4479,80
sm4	108,82-109,97	1359,21-1479,46	4019,14-4888,6
sm5	269,47-291,1	1283,93-2255,93	4531,9-5248,99
sm6	463,63-565,9	847,12-1304,68	246,29-459,52
sm7	112,39-125,99	247,08-298,51	138,68-169,26
sm8	105,18-111,63	123,26-131,7	221,51-251,28
sm9	356,87-393,32	1270,07-1730,45	193,18-261,66
sm10	209,76-578,27	696,34-882,55	322,34-470,05
sm11	bdl-0,151	3581,22-7190,43	bdl
vb1	3903,53-5346,41	6,36-11,00	4608,42-6666,93
vb2	825,62-843,41	bdl	3886,51-4005,70
vb3	675,75-709,23	bdl-6,54	3731,40-3899,46
vb4	368,16-465,81	bdl	4630,64-5248,01



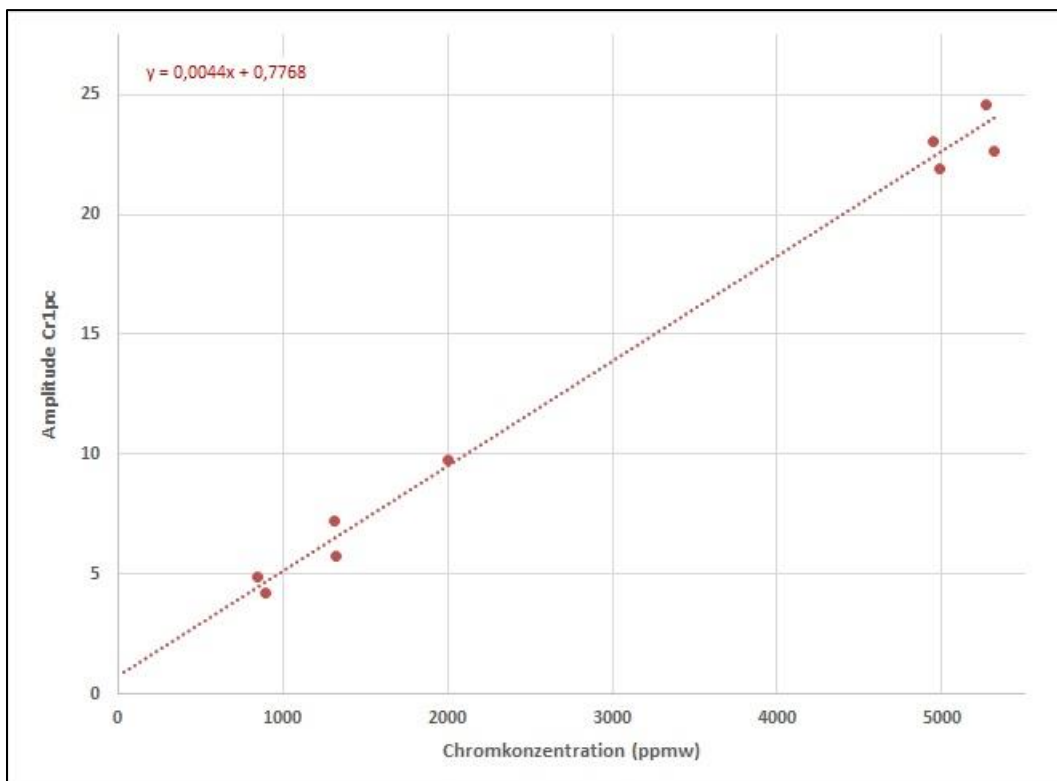
Anhang 1: Referenzspektrum der Lichtquellen des verwendeten Mikroskopphotometers.



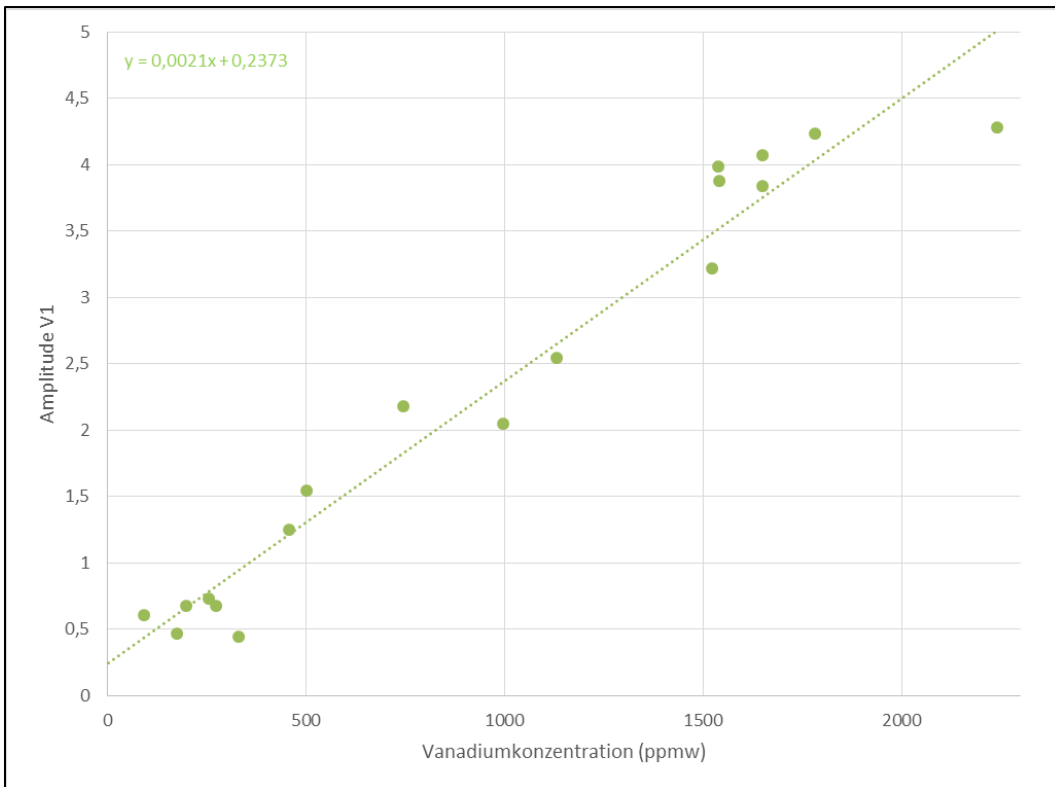
Anhang 2: Gefittetes Aquamarinspektrum in der Orientierung E senkrecht c. Die Abbildung ist einer aktuellen Forschungsarbeit bei DGemG und DSEF entnommen. Die für Eisen erstellten Modelle wurden im Rahmen dieser Promotionschrift für Fe in Beryll verwendet.



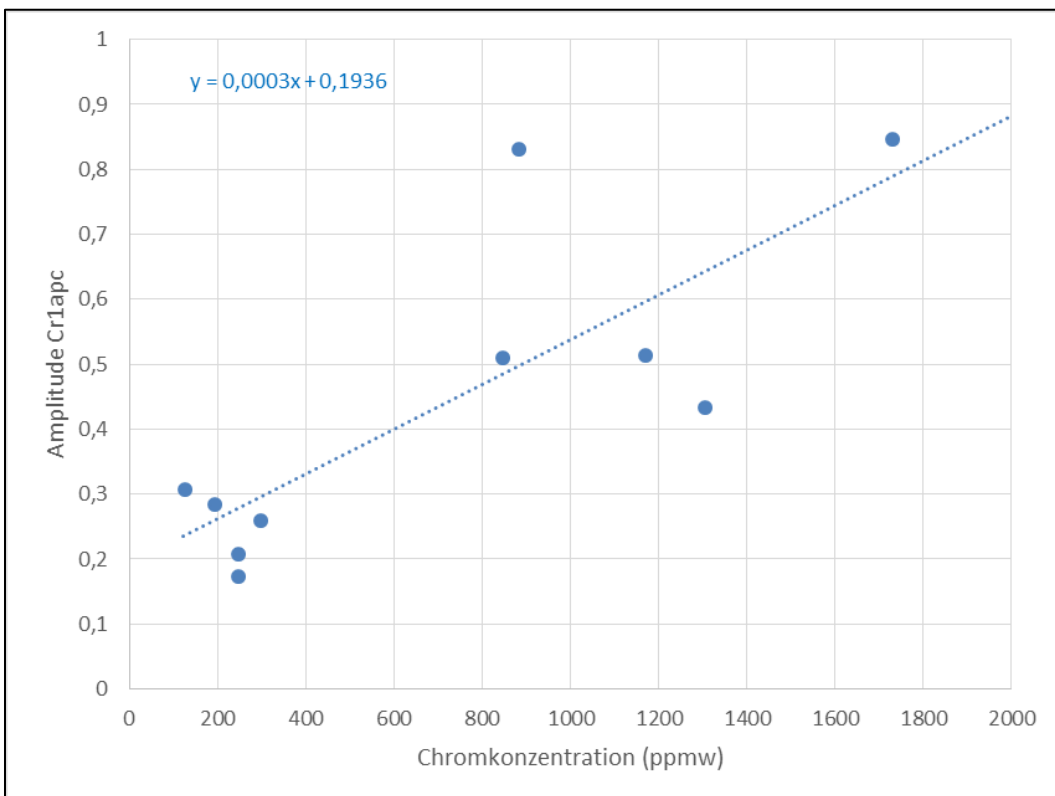
Anhang 3: Gefittetes Aquamarinspektrum in der Orientierung E parallel c. Die Abbildung ist einer aktuellen Forschungsarbeit bei DGemG und DSEF entnommen. Die für Eisen erstellten Modelle wurden im Rahmen dieser Promotionschrift für Eisen in Beryll verwendet.



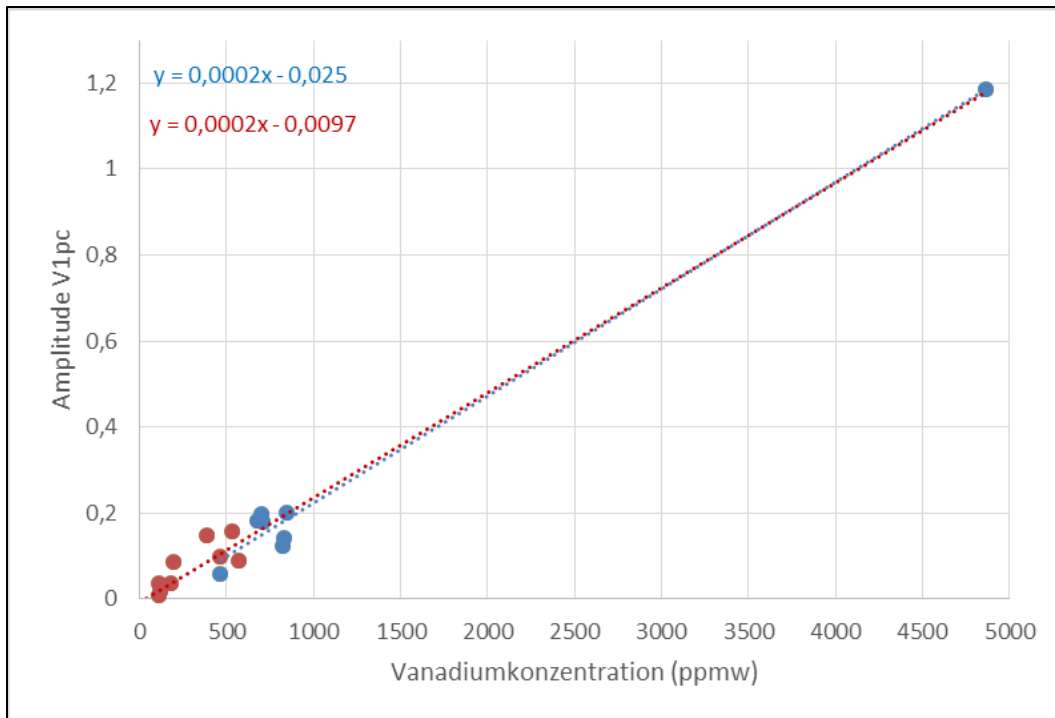
Anhang 4: Chromkonzentration der Korunde, im Vergleich zur Amplitude der Kurve Cr1pc.



Anhang 5: Vanadiumkonzentration der Korunde, im Vergleich zur Amplitude der Kurve V1pc.



Anhang 6: Chromkonzentration der Berylle, im Vergleich zur Amplitude der Kurve Cr1apc.



Anhang 7: Vanadiumkonzentration der Berylle, im Vergleich zur Amplitude der Kurve V1pc. Die blauen Punkte, die blaue Regressionsgerade sowie die blaue Geradengleichung stellen chromfreie Proben dar, die roten Punkte, die rote Regressionsgerade sowie die rote Geradengleichung chrom- und vanadiumhaltige Proben.

Lebenslauf