

Im Flußmittelverfahren gezüchteter synthetischer Alexandrit aus Rußland

Fortsetzung von GZ 4/97

Mikroskopische Eigenschaften

Wachstumsstrukturen, Farbzonierung und Zwillingsbildung

Wie oben bereits ausgeführt wurde, sind die meisten der synthetischen russischen Alexandrite verzwillingt (Abb. 6, 8). Bei Beobachtung im polarisierten Licht sind die drei Individuen eines zyklischen Zwillings und deren Zwillingsgrenzen deutlich zu erkennen, insbesondere bei Drehung des Polarisators (Abb. 9). Der Winkel zwischen den einzelnen Kristallen des Drillings beträgt $59,88^\circ$, und somit nur näherungsweise 60° . Aufgrund dieser Abweichung sind die Zwillingsgrenzen nicht, wie etwa beim Rubin oder Saphir, als exakt ebene Flächen ausgebildet, sondern zeigen eine ausgeprägte stufige Mikrostruktur (Abb. 10, 11). Bei einigen Proben traten an der Zwillingsgrenze zwischen zwei Kristallen kleine Einschlüsse von Alexandritkriställchen auf, deren kristallographische Orientierung der des dritten Individuums des zyklischen Zwillings entsprach.

Die meisten der verzwilligten Individuen zeigten einen charakteristischen einspringenden Winkel von $141,5^\circ$, welcher durch zwei rhombische Prismen k und k' von zwei verschiedenen Kristallen des Drillings gebildet wird (Abb. 6 und 12).

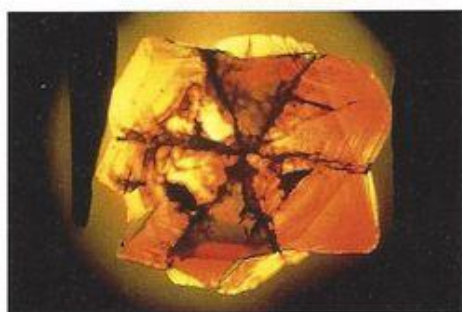


Abb. 9: Pseudohexagonaler Kontaktzwilling mit ausgeprägten Zwillingsgrenzen. – Blickrichtung parallel zur a -Achse, Immersion, polarisiertes Licht, $10\times$.



Abb. 10: Zwillingsgrenze mit stufiger Mikrostruktur. – Immersion, # Pol., $60\times$.

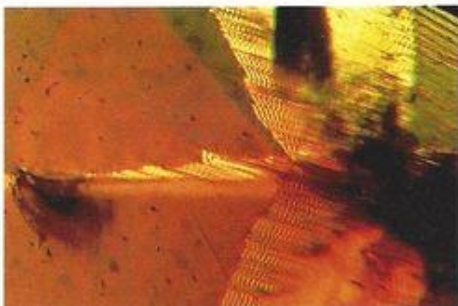


Abb. 11: Zwillingsgrenzen mit stufigen Mikrostrukturen in einem pseudohexagonalen Drilling. – Blick parallel zur a -Achse, Immersion, # Pol., $60\times$.



Abb. 12: Wachstumsstrukturen parallel zu zwei verschiedenen k -Prismenflächen mit charakteristischem Winkel von $81,5^\circ$; zwei einspringende Winkel von $141,5^\circ$ werden von k -Prismenflächen verzwilligter Individuen gebildet. – Blick parallel zur a -Achse, Immersion, $35\times$.

Die inneren Wachstumsflächen von Rohkristallen und von facettierten Steinen stimmen mit der äußeren Morphologie der synthetischen Alexandrite überein. Alle Einkristalle und zyklischen Zwillinge, welche eine unregelmäßig orientierte, leicht unebene Fläche aufwiesen, d. h. alle Alexandrite, welche im direkten Kontakt zum Tiegelboden gewachsen waren, zeigten ausgeprägte innere Wachstumsflächen parallel zu den vier morphologisch dominanten Kristallflächen a , x , k und o .

In Blickrichtung parallel zur a -Achse der Kristalle (d. h. senkrecht zum Pinakoid a) waren in etwa $\frac{2}{3}$ der Proben Wachstumsflächen parallel zu verschiedenen k -Prismenflächen ausgebildet (Abb. 6, 12). In dieser Orientierung sind zwei charakteristische Winkel zu beobachten, einerseits ein Winkel von $81,5^\circ$, der durch zwei k -Flächen desselben Kristalls gebildet wird, und andererseits ein Winkel von $141,5^\circ$, der durch zwei k -Flächen unterschiedlicher Kristalle des zyklischen Zwillings gebildet wird (vgl. Tabelle 1). Alle genannten charakteristischen Wachstumsstrukturen sind auch in facettierten Steinen dieses Synthesetyps zu erkennen (Abb. 13). →

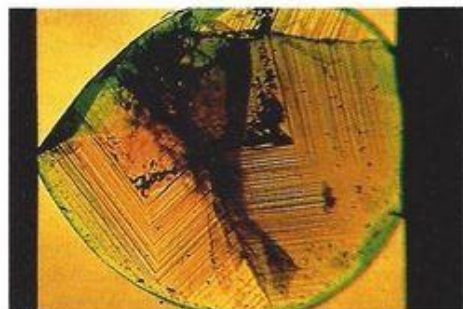


Abb. 13: Facettierter Stein mit charakteristischen Winkeln von $81,5^\circ$ und $141,5^\circ$, die durch verschiedene k -Prismenflächen des zyklischen Zwillings gebildet werden. – Blick parallel zur a -Achse, Immersion, $45\times$.

Synthetischer Alexandrit

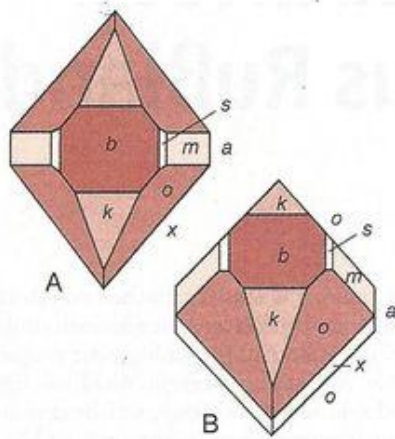


Abb. 14 (A) die Projektion eines Einkristalls mit Blickrichtung parallel zur b-Achse zeigt ein charakteristisches Wachstumsmuster ax aus dem Pinakoid a und dem Prisma x, zwei Prismenflächen bilden einen Winkel von 78°; (B) nach Drehung des Kristalls um etwa 29° um die a-Achse ist ein charakteristisches Wachstumsmuster ao aus dem Pinakoid a und der Dipyramide o zu sehen, zwei Dipyramiden bilden einen Winkel von 86°.

In Blickrichtung parallel zur b-Achse (siehe Abb. 14A) ist in der Regel ein zweites charakteristisches Wachstumsmuster ax mit einem Winkel von 78° ausgebildet, welcher durch zwei x-Flächen gebildet wird (Abb. 15A, B). Ferner sind bei dieser Orientierung Wachstumsflächen parallel zu zwei a-Pinakoiden zu erkennen. Nach einer Drehung der Kristalle um einen Winkel von etwa 29° um die a-Achse (siehe Abb. 14B) wird eine dritte charakteristische Wachstumsstruktur ao sichtbar. Dieses in allen Proben deutlich zu erkennende Wachstumsmuster wird vom Pinakoid a und der rhombischen Dipyramide o gebildet (Abb. 16A, B), in diesem Falle beträgt der charakteristische Winkel zwischen zwei o-Flächen 86°.

Zusammenfassend läßt sich somit angeben, daß in synthetischen, in Rußland nach dem Flußmittelverfahren gezüchteten Alexandriten drei charakteristische Muster von Wachstumsstrukturen auftreten, und zwar sowohl in Einkristallen als auch in zyklischen Zwillingen. Die Strukturen ax und ao sind in allen Kristallen ausgebildet, während charakteristische Muster aus k-Prismenflächen nur bei etwa $\frac{2}{3}$ der Proben beobachtet werden (vgl. Abb. 6).

Bei den kleineren Einkristallen, die offensichtlich ohne einen Kontakt zum Tiegel gewachsen waren (siehe Abb. 4), waren mikroskopisch lediglich schwache innere Wachstumsflächen zu beobachten, welche parallel zu den äußeren Kristallflächen orientiert waren.

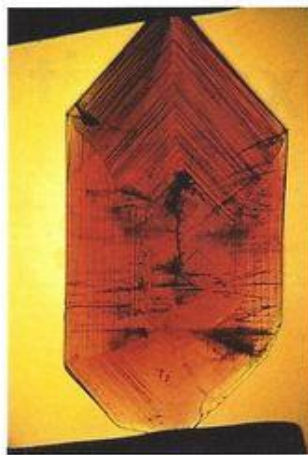


Abb. 15a, b: Wachstumsstruktur aus dem Pinakoid a und dem Prisma x, die Orientierung des Kristalls entspricht der in Abb. 14A gezeichneten Projektion. – Immersion, Abb. 15a 30×, Abb. 15b 50×.

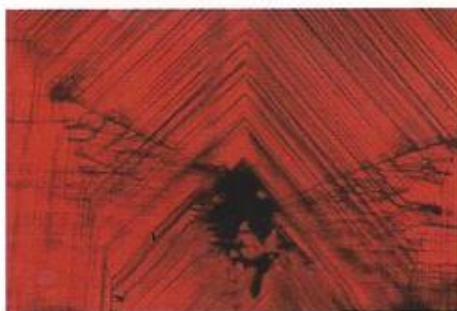


Abb. 16a, b: Wachstumsstruktur aus dem Pinakoid a und der Dipyramide o, die Orientierung des Kristalls entspricht der in Abb. 14B gezeichneten Projektion. – Immersion, Abb. 16a 30×; Abb. 16b 50×.

In etwa 10 % der untersuchten Einkristalle und Zwillinge war mikroskopisch eine ausgeprägte Farbzonierung zu erkennen. Diese Alexandrite zeigten im Immersionsmikroskop einen bei Kunstlicht intensiv roten Kern und einen heller roten Rand.

Diese beiden Wachstumsbereiche sind durch eine oder mehr oder weniger gerundete, sehr intensiv rot gefärbte Grenzzone voneinander getrennt (Abb. 17, 18). Weitere Typen einer Farbzonierung wurden bei den untersuchten synthetischen Alexandriten nicht beobachtet.

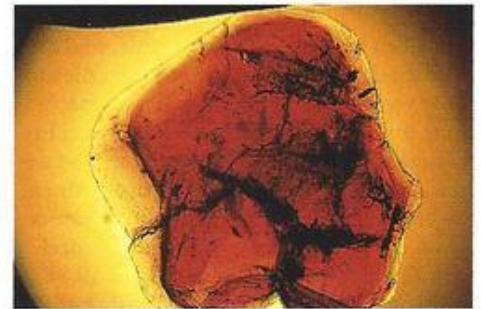


Abb. 17: Farbzonierung mit sehr intensiv rot gefärbter, gerundeter Grenzzone zwischen einem roten Kern und einem heller roten Rand. – Immersion, 20×.

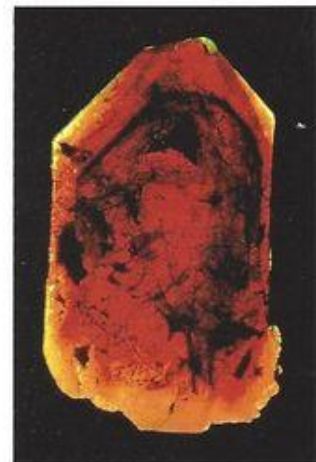


Abb. 18: Farbzonierung mit sehr intensiv rot gefärbter, gerundeter Grenzzone zwischen einem roten Kern und einem heller roten Rand. – Immersion, # Pol., 15×.

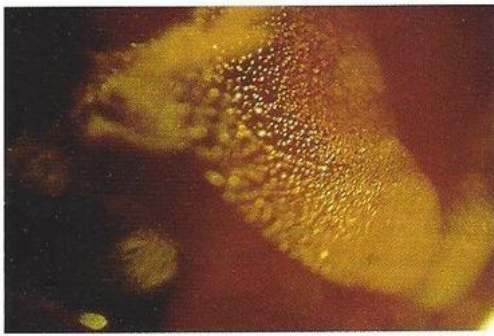


Abb. 19: „Fahne“ aus isolierten Tröpfchen von Flußmittelresten. – Faseroptische Beleuchtung, 100×.

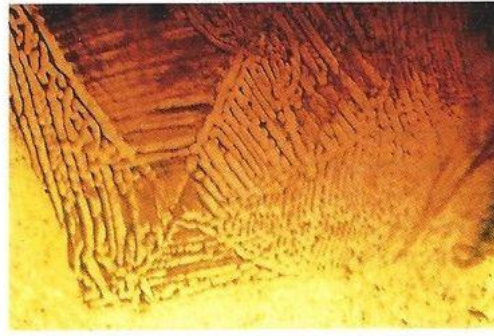


Abb. 22: Netzartiges Muster mit dünnen Filmen aus Flußmittelresten. – Immersion, 50×.



Abb. 20: „Fahne“ aus miteinander verbundenen Röhren oder Kanälen von Flußmittelresten. – Immersion, 40×.

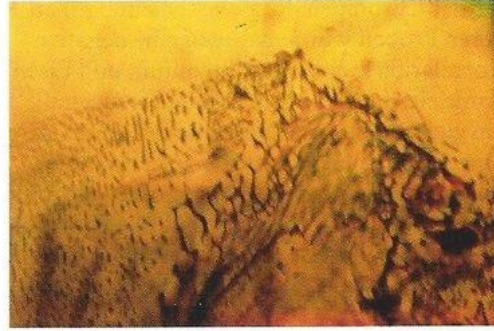


Abb. 23: Netzartiges Muster aus Flußmittelresten mit doppelbrechenden Bestandteilen. – Immersion, # Pol., 80×.

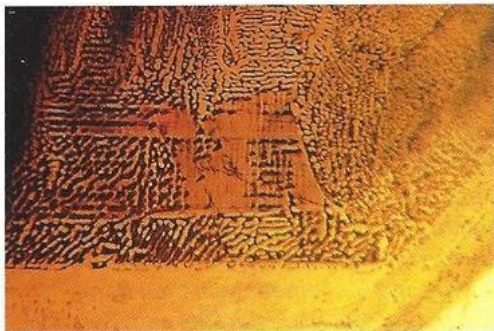


Abb. 21: Netzartiges Muster mit dünnen Filmen aus Flußmittelresten. – Immersion, 50×.



Abb. 24: „Schleierartige Fahne“ aus Flußmittelresten. – Faseroptische Beleuchtung, 70×.

Einschlüsse

In einem großen Teil der synthetischen Alexandrite aus Rußland waren unterschiedliche Formen von Flußmittelresten als Einschlüsse zu beobachten. So traten häufig „Fahnen“ und „fingerabdruckartige Muster“ auf, die hauptsächlich aus isolierten Tröpfchen des Flußmittels bestehen (Abb. 19). Diese Erscheinungsformen von Flußmittelresten können leicht mit den Heilungsrissen natürlicher Alexandrite verwechselt werden. Gelegentlich wurden auch Zweiphaseneinschlüsse aus Flußmittelresten mit einer rundlichen Blase beobachtet. Dieser Einschlusstyp ist durch eine Volumenabnahme („Schrumpfung“) des eingeschlossenen Flußmittels während der Abkühlperiode zu deuten. „Fahnen“ aus miteinander verbundenen Röhren oder Kanälen (Abb. 20) waren ebenfalls häufig zu beobachten. Ferner traten in einigen Kristallen nahezu eben und kontinuierlich ausgebildete, dünne Filme

auf, welche meist von einem netzartig ausgebildeten Muster aus kommunizierenden Flußmittelresten umgeben waren (Abb. 21, 22). Gelegentlich waren auch doppelbrechende Komponenten in diesen „Netzen“ aus Flußmittelresten zu beobachten (Abb. 23). In einigen Steinen erstreckten sich diese Netze, von einem Kern ausgehend, dreidimensional in alle Raumrichtungen. Häufig tragen Flußmittelreste auch in Form der sogenannten „schleierartigen Fahnen“ aus sehr kleinen Partikeln auf (Abb. 24).

In einigen Proben waren metallische Platineinschlüsse (Partikelchen oder Nadeln) zu beobachten. Diese wurden durch einen Vergleich mit ähnlich ausgebildeten Festkörpern auf den Oberflächen einiger Kristalle bestimmt, welche im Röntgenfluoreszenzspektrum die charakteristischen Linien von Platin aufwiesen. →

Chemische Daten

Erste Röntgenfluoreszenzspektren von facettierten Steinen und Rohkristallen mit sauberen Oberflächen, d. h. ohne Flußmittelreste auf den Kristallflächen oder in offenen Vertiefungen (Sprüngen oder Hohlräumen), zeigten variable Gehalte an Chrom, Vanadium, Eisen, Gallium, Germanium, Wismut und Molybdän (Abb. 25). Aufgrund dieser qualitativen chemischen Analysen wurde das Meßprogramm der Elektronenmikrosonde um das Element Germanium erweitert, dessen Vorhandensein in russischen Alexandritsynthesen zuvor nicht bekannt gewesen war. Im Verlauf der Mikrosondenanalysen wurden außerdem geringe Spuren von Zinn nachgewiesen, was später durch ergänzende Röntgenfluoreszenzanalysen bestätigt werden konnte. Die ersten Traversen aus einer Vielzahl von Analysenpunkten, welche mit der Mikrosonde gemessen wurden, zeigten deutliche

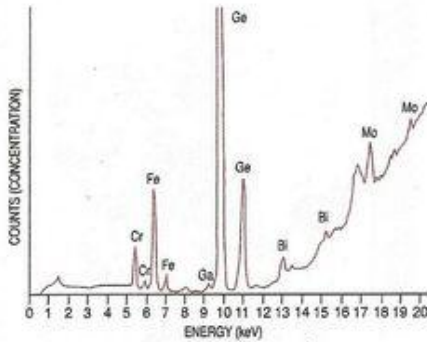


Abb. 25: Röntgenfluoreszenzspektrum eines Rohkristalls ohne Fremdsubstanz auf den Kristallflächen; das Spektrum zeigt Chrom und Eisen als chromophore Bestandteile, Spuren von Gallium, hohe Gehalte an Germanium, Wismut und Molybdän als Bestandteile der Schmelzlösung.

Zonierungen aller Spurenelemente, wobei insbesondere eine starke Variationsbreite der Gehalte an Chrom, Eisen und Germanium, manchmal auch von Vanadium, festgestellt werden konnte. In einer Traverse aus 625 einzelnen Meßpunkten auf einer Strecke von etwa 3 mm konnte bei einer Probe nachgewiesen werden, daß eine deutliche Korrelation der Zonierungen von Chrom, Eisen und Germanium vorliegt. In diesem Alexandrit zeigte das Germanium eine positive Korrelation zum Eisen und eine negative Korrelation mit Chrom, d. h. bei steigenden Germaniumgehalten war eine Zunahme der Eisengehalte und eine Abnahme der Chromgehalte zu beobachten. In anderen Proben wurde dagegen eine negative Korrelation zwischen Germanium und Eisen ermittelt, da bei abnehmenden Eisengehalten gleichzeitig eine Zunahme der Germaniumgehalte gemessen wurde. Zwei synthetische Alexandrite zeigten eine positive Korrelation zwischen Vanadium und Eisen und in einem Stein konnte eine positive Korrelation zwischen Chrom- und Germaniumgehalten ermittelt werden. Für die untersuchten Proben liegt somit kein einheitliches Einbau- und Korrelationschema zwischen den wichtigsten Spurenelementen Chrom, Eisen, Vanadium und Germanium vor.

Die wichtigsten analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In allen synthetischen Alexandriten waren deutliche Gehalte der farbgebenden Spurenelemente Chrom und Eisen vorhanden, zwei Kristalle (Proben 2 und 5) enthielten zusätzlich geringe Gehalte an Vanadium. In einem der sieben kleineren, vollständig ausgebildeten Einkristalle (Probe 9) waren die Vanadiumgehalte deutlich höher als die Chromgehalte, was später durch Röntgenfluoreszenzanalysen bei zwei weiteren dieser Kristalle bestätigt werden konnte.

Eine extrem hohe Variation der Gehalte an Chrom, Eisen und Germanium konnte bei zwei synthetischen Alexandriten (Proben 2 und 6) festgestellt werden. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde bei beiden Proben eine ausgeprägte Farbzonierung mit einer sehr intensiv gefärbten Grenzzone zwischen einem etwas helleren Kern und einem ebenfalls weniger intensiv gefärbten Rand festgestellt (vgl. Abb. 17, 18). Einer dieser synthetischen Alexandritkristalle (Probe 6) wurde so gesägt und anschließend poliert, daß seine Orientierung derjenigen des in Abb. 14A gezeichneten Kristalls entsprach (Abb. 26).



Abb. 26: Farblich zonierter Alexandrit mit einem inneren und einem äußeren roten Kern, einer sehr intensiv rot gefärbten Grenzzone und einem hellroten Rand, Wachstumsbereiche parallel zum rhombischen Prisma x und parallel zum Pinakoid a sind ausgebildet. – Blick parallel zur b-Achse, Immersion, # Pol., 15x.

Tabelle 2. Spurenelemente von synthetischen Alexandriten aus Rußland (in Gew.-%)

Probe	Herkunft/ Jahr	Beschreibung/ Farbzonierung	Anzahl der Analysenpunkte	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	GeO ₂
1	Novosibirsk 1988	Zwilling nein	160	0,00–0,03	0,17–0,32	0,43–0,62	0,00–0,06
2	Novosibirsk 1991	Zwilling ja	85	0,00–0,29	0,28–4,64	0,33–1,37	0,13–0,50
3	Novosibirsk 1993	Zwilling nein	66	0,01–0,03	0,29–0,36	0,50–0,56	1,48–3,33
4	Novosibirsk 1993	Zwilling nein	50	0,00–0,03	0,33–0,74	0,43–0,56	0,30–1,93
5	Novosibirsk 1993	Einkristall nein	71	0,01–0,19	0,21–0,27	0,73–0,91	0,27–0,85
6	Novosibirsk 1993	Zwilling ja	560	0,00–0,03	0,44–4,55	0,33–1,42	0,10–1,57
7	Bangkok 1994	Zwilling nein	100	0,00–0,03	0,28–0,96	0,22–0,46	0,27–1,89
8	Bangkok 1995	Zwilling nein	85	0,00–0,03	0,34–0,43	0,51–0,60	0,59–1,16
9	Bangkok 1994	Einkristall nein	60	0,70–1,01	0,43–0,49	1,27–1,42	0,00–0,04

Mit der Mikrosonde konnten somit Traversen über Wachstumsbereiche gelegt werden, welche dem rhombischen Prisma x und dem Pinakoid a zuzuordnen waren. Die räumliche Verteilung von Chrom, Eisen und Germanium in diesem Kristall, die in einer Traverse aus 120 Analysenpunkten gemessen wurde, ist in Abb. 27 dargestellt. Die Spurenelementverteilung zeigt einen inneren und einen äußeren Kern, eine Grenzzone und einen äußeren Randbereich, sie stimmt mit der mikroskopischen Beobachtung der Farbzonierung (Abb. 26) gut überein. Im inneren Kern wurden die höchsten Gehalte an Germanium sowie deutliche Gehalte an Chrom und Eisen gemessen. Im Gegensatz dazu zeigte der äußere Kern nur einen etwa halb so großen Germaniumgehalt, während die Gehalte an Chrom und Eisen leicht gegenüber den Werten des inneren Kerns erhöht waren. Der äußere Rand enthielt deutlich weniger Germanium und Eisen als der Kern sowie etwas geringere Gehalte an Chrom.

In der Grenzzone zwischen Kern und Rand stiegen die Chromgehalte von innen nach außen in einer Stufe sprunghaft auf extrem hohe Werte an, von denen sie in mehreren kleineren Schritten langsam zu den Werten des Randbereichs hin absanken. Die anderen beiden Traversen über diesen Stein ergaben ähnliche Verhältnisse. Bei der Untersuchung eines zweiten, farblich zonierten Steins (Probe 2) mit der Mikrosonde konnte eine ähnliche Chromverteilung in der Grenzzone zwischen Kern und Rand ermittelt werden.

In allen Proben wurden Spurenelementgehalte von Gallium bis zu Werten von 0,13 % Ga_2O_3 sowie geringe Gehalte von Zinn bis zu 0,45 % SnO_2 ermittelt.

Substanzen auf den Oberflächen der Kristalle

Auf den Oberflächen von Rohkristallen sowie in Vertiefungen (Sprüngen oder offenen Hohlräumen) konnten rein visuell mehrere Typen von Fremdschubstanz festgestellt werden. Weiße, feinkörnige Krusten auf den Oberflächen von vier Kristallen wurden durch eine Kombination von Röntgenbeugung, elektronenmikroskopischer Untersuchung und Röntgenfluoreszenzanalyse als Anatas, TiO_2 , bestimmt. Hochreflektierende Partikel (Abb. 28) auf den Oberflächen anderer Rohsteine wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse als Platin identifiziert, so daß es sich bei diesen Partikelchen höchstwahrscheinlich um Teilchen des Tiegelmaterials handelt. Auf der Oberfläche mehrerer Kristalle waren diese Partikel in einem speziellen Muster angeordnet. Ähnliche Partikelchen, z. B. kleine Nadeln, wurden auch als Einschlüsse in den synthetischen Alexandriten beobachtet.

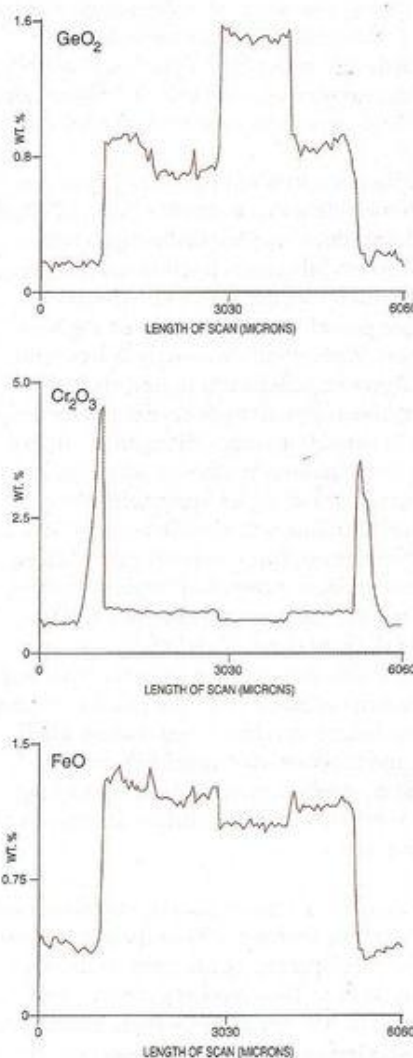


Abb. 27: Eine Mikrosondentraverte quer über den in Abb. 26 abgebildeten Kristall zeigt die Spurenelementverteilung für Germanium, Chrom und Eisen in einem inneren und einem äußeren Kern, einer schmalen Grenzzone und einem äußeren Rand. Länge der Traverse etwa 6 mm, Anzahl der Analysenpunkte 120.

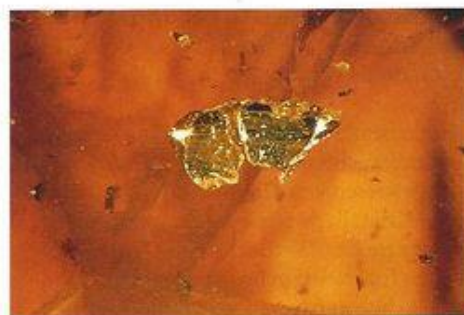


Abb. 28: Hochreflektierende Partikel auf der Oberfläche eines Rohkristalls; die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt, daß es sich um Platin, sehr wahrscheinlich um Reste des Tiegelmaterials, handelt. – 50 \times .

Alle Größenangaben der mikroskopischen Abbildungen beziehen sich auf die am Mikroskop eingestellte Vergrößerung bei Aufnahme des Bildes auf Diamaterial im Format 24 \times 36 mm.

Graue bis gelbliche, feinkörnige Substanzen in Rissen oder Hohlräumen wurden bei mehreren Proben als Molybdän- und Wismuthaltige Verbindungen bestimmt, d. h. als Reste des zur Kristallzüchtung verwendeten Flußmittels. Bei einem Alexandrit zeigte das Röntgenfluoreszenzspektrum einer grauen, feinkörnigen Kruste neben den Linien von Molybdän und Wismut auch die charakteristischen Linien von Wolfram. Die Morphologie dieser besonderen Probe zeigte jedoch keine Unterschiede zur Morphologie der anderen synthetischen Alexandrite (vgl. Abb. 6).

Spektroskopische Merkmale

Sichtbarer und ultravioletter Spektralbereich

Polarisierte Spektren von Alexandriteinkristallen zeigten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich keine Unterschiede zu den bereits in der Literatur publizierten Spektren Chrom-, Eisen- und/oder Vanadiumhaltiger natürlicher und synthetischer Chrysoberyll und Alexandrite.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren roher und geschliffener Steine zeigen eine Anzahl charakteristischer Banden im Spektralbereich zwischen 2 800 und 3 300 cm^{-1} . Aufgrund der Abwesenheit von Wasser und/oder Hydroxylbanden in den Spektren von Flußmittelsynthesen, insbesondere im Spektralbereich von 2 500 bis 3 000 cm^{-1} , läßt sich die infrarotspektroskopische Untersuchung zur Unterscheidung natürlicher Alexandrite von im Flußmittelferfahren gezüchteten Synthesen verwenden.

Diskussion

Wachstumsbedingungen der in Rußland im Flußmittelferfahren gezüchteten synthetischen Alexandrite

Die experimentellen Ergebnisse unserer Untersuchungen und die daraus ableitbaren Details des Herstellungsverfahrens der synthetischen Alexandrite stimmen gut mit den Angaben russischer Autoren überein (siehe insbesondere die Arbeiten von Rodionov und Novgorodtseva, 1988, sowie Bukin, 1993). Die einheitliche Morphologie und die einheitlichen chemischen Daten der untersuchten Kristalle zeigen, daß die synthetischen Alexandrite aus einer Schmelzlösung gezüchtet wurden, welche Molybdän-, Wismut- und Germaniumverbindungen enthielt. Das Nährmaterial besteht zumindest aus den Hauptbestandteilen von Chrysoberyll, Aluminiumoxid und Berylliumoxid, und enthält verschiedene Übergangsmetalloxide als chromophore Bestandteile, in der Regel Chrom- und Eisenoxid, manchmal auch Vanadiumoxid. →

Synthetischer Alexandrit

Chrom, Eisen und Vanadium sind bereits seit längerem als farbgebende Spurenelemente in natürlichen und synthetischen Alexandriten bekannt. Die unterschiedliche Intensität des Farbwechsels bei verschiedenen Proben ist durch die absoluten Gehalte an Chrom und Eisen sowie durch eine unterschiedliche Chromverteilung zwischen zwei verschiedenen Aluminiumpositionen im Kristallgitter des Chrysoberyll erklärbar.

Zu Beginn unserer Studie war aus der russischen Literatur sowie durch persönliche Mitteilungen russischer Kollegen bereits bekannt, daß Molybdän- und Wismutverbindungen als Komponenten des Flußmittels verwendet werden. Das Vorliegen von Schwefel, der in einigen Arbeiten angeblich bei Röntgenfluoreszenzanalysen nachgewiesen wurde, konnte bei unseren Untersuchungen dagegen nicht bestätigt werden. Germanium war bislang als Spurenelement in russischen Alexandritsynthesen nicht bekannt geworden. Bei der einzigen Literaturstelle, bei der Germanium als Bestandteil synthetischer Alexandrite erwähnt wird, handelt es sich um eine japanische Patentveröffentlichung, in welcher eine Dotierung mit Germaniumoxid bei der Synthese von Chrysoberyll- und Alexandritkatzenaugen beschrieben wird.

Da Germanium in Oxidstrukturen normalerweise in tetraedrischer Koordination auftritt, läßt sich aus den mit der Mikrosonde gemessenen Germaniumkonzentrationen bei den untersuchten Proben ein isomorpher Ersatz von Beryllium durch Germanium im Kristallgitter der synthetischen Chrysoberyll ableiten. Eine erste Vermutung, wonach Germaniumverbindungen mit anderen Komponenten des Flußmittels einen Bestandteil der grauen, feinkörnigen Substanzen in Hohlräumen und Sprüngen darstellt, konnte somit experimentell nicht bestätigt werden. Aus der großen Variationsbreite der Germaniumgehalte und der starken, oft sprunghaften Änderung der Germaniumwerte läßt sich ableiten, daß die Einbaureate von Germanium in das Kristallgitter von Chrysoberyll stark von geringen Temperaturschwankungen und/oder von Änderungen der Zusammensetzung der Schmelzlösung abhängig ist. Aufgrund der in einigen Proben vorliegenden positiven, in anderen Alexandriten dagegen negativen Korrelation zwischen Germanium und Eisen konnte ein allgemeingültiger Einbaumechanismus und insbesondere ein Mechanismus eines Ladungsausgleichs zwischen Aluminium, Beryllium, Germanium und Eisen bislang nicht erarbeitet werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich bei einer der speziellen Wachstumsbedingungen, welche in der russischen Literatur als notwendig zur Züchtung von Kristallen mit dicktafeligem bis prismatisch-dipyramidalem Habitus genannt wird (und nicht zum

Wachstum von dünnen, nicht schleifwürdigen Plättchen), um die Anwesenheit von Germanium in der Schmelzlösung handelt, welches analytisch in allen seit 1988 erhaltenen Proben nachgewiesen werden konnte.

Gallium ist schon seit den 60er Jahren als Spurenelement in natürlichen Alexandriten bekannt, doch wurden Galliumgehalte in den letzten Jahren auch schon in nach dem Flußmittel- und nach dem Czochralskiverfahren gezüchteten Alexandriten nachgewiesen. Zinngehalte waren nach Kenntnis der Autoren bislang nur in natürlichen Alexandriten analytisch bestimmt worden. Der Nachweis geringer Zinngehalte in den hier untersuchten Synthesen schränkt die Anwendbarkeit dieses Spurenelements zur Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Alexandriten nunmehr deutlich ein. Wie von einem russischen Wissenschaftler, der mit der Züchtung synthetischer Alexandrite über längere Zeit befaßt war, zu erfahren war, stammen die analytisch nachgewiesenen Gallium- und Zinngehalte aus der Verwendung unreiner Chemikalien. Gallium und Zinn werden angeblich nicht bewußt zugegeben, um eine Unterscheidung der Synthesen von natürlichen Steinen zu erschweren.

Die meisten der untersuchten synthetischen Alexandrite wurden in Platintiegeln mit negativen Temperaturgradienten im direkten Kontakt zum Tiegelboden gezüchtet (vgl. Abb. 2C). Als einzige Ausnahme können die sieben kleinen Einkristalle angegeben werden, welche keine unregelmäßig orientierte, leicht unebene Tiegelkontaktfläche zeigten. Diese kleinen Kristalle sind offensichtlich durch spontane Keimbildung entstanden, ein Vorgang, der in den kälteren unteren Bereichen eines Tiegels mit negativem Temperaturgradienten möglich ist (Abb. 2C), aber auch unter Zuchtbedingungen, bei denen die Schmelzlösung langsam abgekühlt wird (Abb. 2A). Für die Züchtung dieser kleineren Kristalle enthielt das Nährmaterial neben Chrom- und Eisenoxid auch deutliche Bestandteile von Vanadium.

Keimkristalle konnten bislang bei keinem der untersuchten Einkristalle oder Zwillinge nachgewiesen werden. Somit wurden diejenigen Kristalle, welche eine unregelmäßig orientierte Kontaktfläche zum Tiegelboden zeigten und keine gebrochenen oder gesägten Flächen aufwiesen, ebenfalls durch spontane Keimbildung aus der Schmelzlösung gezüchtet. Ob bei den gesägten oder gebrochenen Kristallen ein möglicherweise vorhandener Keimkristall entfernt wurde, läßt sich nicht angeben.

Die Merkmale der Alexandritkristalle mit ausgeprägter Farbzonierung lassen auf einen mehrstufigen Wachstumsvorgang schließen. Auf das Wachstum eines Kerns in einer ersten Stufe folgte ein Zeitabschnitt, in wel-

chem der bereits gewachsene Kern bei höherer Temperatur der Schmelzlösung teilweise wieder aufgelöst oder zumindest angelöst wurde. Danach folgte ein zweiter Wachstumszeitraum bei wiederum niedrigerer Temperatur. Die extrem hohen Chromgehalte in den Bereichen der Grenzzone, die zu Beginn der zweiten Wachstumsperiode gebildet wurden, läßt auf eine deutliche Zunahme der Chromkonzentration in der Schmelzlösung in der Zeit zwischen den beiden Wachstumsphasen schließen.

Alle Proben mit einer ausgeprägten Farbzonierung, d. h. mit einer starken Chromzonierung, zeigten eine intensivere Grünfärbung bei Tageslicht und einen guten bis sehr guten Farbwechsel bei Kunstlicht. Diese Eigenschaften der Alexandritkristalle lassen sich durch die sehr intensiv gefärbte Grenzzone mit extrem hohen Chromkonzentrationen erklären.

Diagnostische Merkmale

Facettiert geschliffene Alexandrite des in Rußland im Schmelzlösungsverfahren gezüchteten Kristallmaterials weisen eine Reihe diagnostischer Merkmale auf, welche eine Unterscheidung dieser Steine von natürlichen Alexandriten ermöglichen.

Durch eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung können Platinpartikel oder Flußmittelreste in verschiedenen Ausbildungsformen festgestellt werden. Flußmittelreste sehen in einigen ihrer Erscheinungsformen Heilungsrissen in natürlichen Alexandriten täuschend ähnlich. Im Gegensatz dazu besitzen Flußmittelreste mit doppelbrechenden Komponenten sowie dünne Flußmittelfilme, die innerhalb eines netzartigen Musters angeordnet sind, bei natürlichen Alexandriten kein entsprechendes, optisch täuschend ähnliches Gegenstück.

Charakteristische Zwillingsgrenzen sowie typisch ausgebildete Wachstumsstrukturen, welche bei den russischen Synthesen durch die vier dominanten Kristallflächen a, x, k und o gebildet werden, lassen sich im Immersionsmikroskop ohne Mühe nachweisen. Bislang wurden Untersuchungen der Erscheinungsformen von Zwillingsgrenzen sowie Untersuchungen über die charakteristischen Wachstumsstrukturen natürlicher Alexandrite der wichtigsten Vorkommen noch nicht veröffentlicht. Somit ist noch nicht geklärt, welche Wachstumsstrukturen sich für eine Unterscheidung zwischen natürlichen und synthetischen Alexandriten diagnostisch verwenden lassen. Erste Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß das rhombische Prisma k, welches in den meisten der russischen Synthesen beobachtet wurde, bei natürlichen Alexandriten nur sehr selten oder überhaupt nicht auftritt.

Eine charakteristische Farbzonierung, bestehend aus einer gerundeten, sehr intensiv ge-

färbten Übergangszone zwischen einem helleren Kern und einem hellen Rand ist für den Teil der russischen Proben, die in zwei Wachstumsperioden gezüchtet wurden, von diagnostischer Bedeutung.

Spurenelementgehalte von Germanium, Molybdän und/oder Wismut sowie gelegentlich auch von Wolfram beweisen das Vorliegen einer Synthese. Diese Daten lassen sich leicht zerstörungsfrei durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermitteln. Spurenelementgehalte von Gallium und Zinn sind nunmehr für natürliche und synthetische Alexandrite bekannt, ebenso wie Gehalte der farbgebenden Übergangsmetalle Chrom, Eisen und Vanadium. Diese Spurenelemente sind somit für eine Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Alexandriten weniger geeignet.

Durch spektroskopische Untersuchungen im Infrarot konnten bei russischen Synthesen eine Reihe charakteristischer Banden ermittelt werden. Wie bei anderen synthetischen Alexandriten verschiedener Hersteller fehlen auch bei den russischen Synthesen die charakteristischen Absorptionsbanden des Wassers, welche bei natürlichen Alexandriten in der Regel spektroskopisch nachweisbar sind.

Gemmologische Merkmale wie Brechungsindizes, Dichte und Pleochroismus sowie spektroskopische Merkmale im Sichtbaren und UV sind dagegen für eine Unterscheidung zwischen russischen Flußmittelsynthesen und natürlichen Alexandriten nicht verwendbar.

Schlußbetrachtung

Die chemischen, physikalischen und mikroskopischen Merkmale der mehr als 200 untersuchten, in Rußland nach dem Flußmittelverfahren gezüchteten synthetischen Alexandrite bestätigen und ergänzen die bereits bekannten Merkmale des in Novosibirsk entwickelten Herstellungsverfahrens für diesen Synthesetyp. Platintiegel mit einem Flußmittel aus Molybdän-, Wismut- und Germaniumverbindungen werden in einem Ofen mit inversem Temperaturgradienten angeordnet, bei dem die Wachstumszone für die Alexandritkristalle unterhalb der Lösungszone für das Nährmaterial liegt, welches die Hauptkomponenten von Chrysoberyll sowie chromophore Bestandteile enthält. Dicktafelig ausgebildete, meist verzwilligte Kristalle wachsen unter diesen Bedingungen nach spontaner Keimbildung in direktem Kontakt zum Tiegelboden. Die Morphologie der Kristalle sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind eine Funktion der prozentualen Zusammensetzung des Flußmittels und des Nährmaterials sowie der Temperaturen in den

oberen und unteren Bereichen des Tiegels. Diese speziellen Zuchtparameter werden von den Herstellern nicht angegeben, sie lassen sich auch nicht exakt aus den chemischen und/oder physikalischen Merkmalen der synthetischen Alexandrite ermitteln.

Eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung der Einschlüsse und strukturellen Merkmale (Wachstumsstrukturen und Zwillingsgrenzen) kann für eine Unterscheidung natürlicher und synthetischer Alexandrite sehr hilfreich sein, sie liefert aber nicht in allen Fällen ein eindeutiges Ergebnis. Durch die zusätzliche Anwendung moderner analytischer Verfahren, z. B. der Röntgenfluoreszenzanalyse oder der Infrarotspektroskopie, welche in modernen Edsteinlaboratorien normalerweise verfügbar sind, sollten sich Probleme bei der Bestimmung von Alexandriten jedoch weitgehend vermeiden lassen.

Danksagung

Eine größere Partie der für die vorliegende Untersuchung verwendeten Alexandrite wurde den Autoren dankenswerterweise von der Firma R. Goerlitz, Idar-Oberstein, leihweise überlassen. Die in Bangkok, Thailand, erworbenen Steine stammen aus dem Verkaufslager der Firma Pinky Trading Co. Einzelne zusätzliche Proben wurden 1988 und 1991 von Dr. A. Ya. Rodionov und Dr. A. S. Lebedev zur Verfügung gestellt, welche damals als Wissenschaftler am Institut für Geologie und Geophysik in Novosibirsk tätig waren. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden von Dr. L. Kiefert, SSEF, Basel, Schweiz, durchgeführt. Prof. Dr. W. Stern, Geochemisches Laboratorium der Universität Basel, war bei der Anfertigung der Röntgenfluoreszenzspektren behilflich.

Anschriften der Verfasser

Dr. Karl Schmetzer
Marbacher Str. 22b
D-85238 Petershausen

Dr. Adolf Peretti
GRL Gemresearch Laboratory AG
Postfach 40 28
CH-6002 Luzern, Schweiz

Dr. Olaf Medenbach
Dr. Heinz-Jürgen Bernhardt
Institut für Mineralogie
Ruhr-Universität Bochum
D-44780 Bochum