

## RAMANSPEKTROSKOPISCHE ANWENDUNGEN IN DER EDELSTEINKUNDE

von

**W. Winkler<sup>1</sup>, E.Ch. Kirchner<sup>1</sup>, M. Musso<sup>2</sup> & J.A. Asenbaum<sup>2</sup>**

MinPet 98

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg

<sup>2</sup>Institut für Physik und Biophysik, Abteilung Experimentalphysik  
Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg

Die Raman-Spektroskopie hat in den letzten Jahren einen sprichwörtlichen Aufschwung in verschiedenen naturwissenschaftlichen Forschungsgebieten und eine rasche Entwicklung erlebt. Sie hat sich für biologische Untersuchungen, forensische Problemstellungen ebenso etabliert wie in der Chemie und in den Geowissenschaften. Als Teilbereich dessen wird die Raman-Spektroskopie auch in der Edelsteinkunde verwendet, insbesondere da mehr und mehr kompakte Geräte entwickelt werden, die speziell auch auf die Probleme der Edel- und Schmucksteinuntersuchungen (z.B. Fluoreszenzerscheinungen) durch geeignete Laserquellen abgestimmt sind (HÄNNI, 1996; FERRARO & NAKAMOTO, 1994).

Die hier gezeigten Spektren sollen die Anwendungsmöglichkeiten verdeutlichen und veranschaulichen. Die Proben bzw. geschliffenen Edel- und Schmucksteine werden entweder nur auf einen Glaträger gelegt oder mit einer Kittmasse darauf befestigt um eine optimale Lasereinstrahlung zu erzielen. So vorbereitet wird die Probe im Mikroskop justiert. Die Anregung der Proben erfolgt mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532 nm Wellenlänge, das Raman-Licht wird durch den Standard-Mikroskopeingang (Olympus) eines DILOR XY-Raman Spektrometers aufgenommen, das mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera als Multichannel-Detektor ausgestattet ist.

Der große Vorteil bei diesen Untersuchungen liegt in der einfachen Probenvorbereitung, der Zerstörungsfreiheit der Messungen und der Möglichkeit, auch gefaßte Steine zu untersuchen. Meßprobleme können durch Fluoreszenzerscheinungen auftreten, die die entstehenden Raman-Linien so stark überdecken, daß keine Auswertung mehr möglich ist (z.B. organische Materialien). Dazu muß man auf andere Laserquellen zurückgreifen. Außerdem entstehen bei anisotropen Materialien oft unterschiedliche Peak-Intensitäten, wobei jedoch die Peak-Positionen gleichbleiben und eine Auswertung immer noch möglich ist. Eine Abgrenzung von Imitaten oder Unterschiebungen wird dadurch möglich (HÄNNI, 1996).

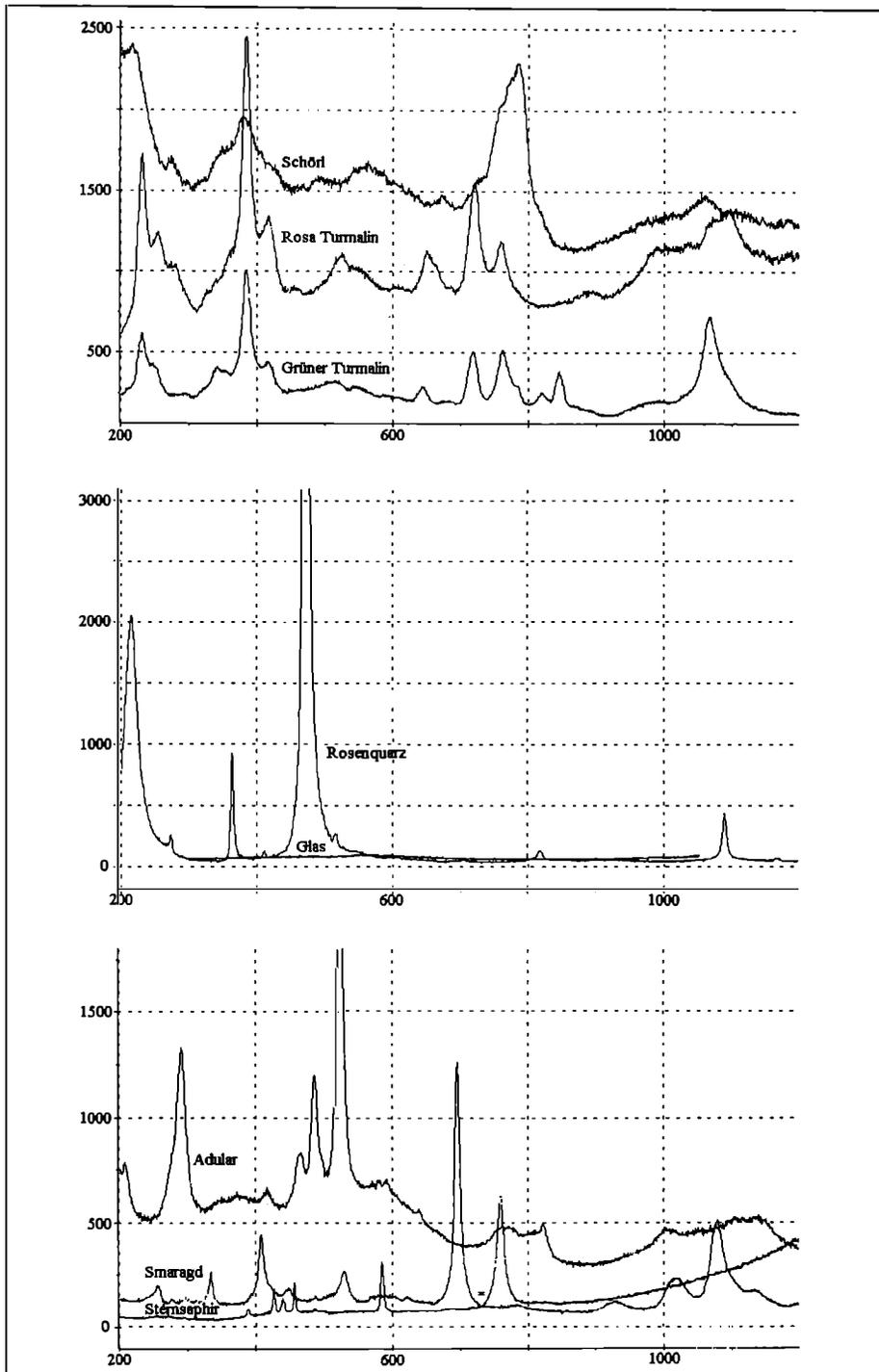


Abb. 1

Auswahl an gemessenen Edel- und Schmucksteinen im Vergleich zu möglichen Nachahmungen (x-Achse: Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ , y-Achse: Raman Intensität). \* weist auf eine Überkreuzung der Spektren hin.

Die Beispiele, die in Abb.1 angeführt sind, bieten eine kleine Auswahl an Spektren von Edel- und Schmucksteinen. Gemessen wurden ein grüner und ein rosa Turmalin jeweils im Rohzustand aus Nepal, ein Bruchstück eines schwarzen Turmalines (Schörl) aus Nepal, ein geschliffener, graublauer Sternsaphir ebenfalls aus Nepal, ein Adular-Cabochoon aus dem Zillertal und ein geschliffener Smaragd aus dem Habachtal. Die Färbungen der Turmaline kommen durch Cr oder V (grün), durch Mn, Li, Cs (rosa), oder durch Fe (schwarz) zustande. Die Farbe der Saphire durch Fe oder Ti (blau) und die der Smaragde durch Cr<sup>+</sup> oder V (MATTHES, 1987; EPPLER, 1994).

Generell sind für die Identifizierung zwei Auswertemethoden hilfreich. Einerseits der Vergleich der einzelnen Spektren anhand der Kurvenform, d.h. jedes Material erzeugt einen typischen „fingerprint“ durch seine Struktur anhand dessen es identifiziert werden kann. Andererseits können die einzelnen Peaks vermessen werden (mit geringer geräteabhängiger Ungenauigkeit bzw. daraus resultierender Verschiebung von Peaks). In diesem Fall sind die einzelnen Spektren zur Vergleichsmöglichkeit dargestellt.

Der rosa und der grüne Turmalin zeigen sehr ähnliche Spektren, der schwarze Turmalin weicht stark davon ab. GASHAROVA et al. (1997) beschreiben in ihren Untersuchungen an Turmalinen variable Peak-Lagen je nach chemischer Zusammensetzung. Die Daten der hier gemessenen nepalesischen Turmaline lassen sich durchaus mit den Daten von GASHAROVA et al., 1997 vergleichen, sind jedoch nicht eindeutig in deren Klassifizierung nach dem Chemismus einordenbar. Jedenfalls zeigen alle drei Typen charakteristische Spektren, die eine eindeutige Identifizierung als Turmalin zulassen. EPPLER (1994) schreibt von als „synthetischen Turmalinen“ bezeichneten Steinen, die eigentlich synthetische, turmalinfärbige Spinelle sind. Hier hat man mit der Raman-Spektroskopie eine schnelle und einfache Unterscheidungsmöglichkeit.

Der nepalesische Sternsaphir zeigt ein klares Korundspektrum (vgl. PORTO & KRISHNAN, 1967; HÄNNI, 1996) und kann deshalb von eventuellen Nachahmungen aus Rosenquarz bzw. Glas (EPPLER, 1994) bestens unterschieden werden.

Der Adular aus dem Zillertal zeigt ebenfalls ein deutlich auswertbares Spektrum. Nachahmungen aus behandeltem Amethyst, synthetischem Spinell oder Chalcedon (EPPLER, 1994) können identifiziert werden.

Der kräftig gefärbte, geschliffene Smaragd aus dem Habachtal mit seinem „fingerprint“ macht ebenfalls eine Abgrenzung zu Dubletten (EPPLER, 1994 erwähnt Granat und grünes Glas oder hellen Beryll mit dunkelgrünem Kunstharz verkittet) möglich.

Die Resultate, die Raman-Untersuchungen generell liefern, sind sicher für die Gemmologie und Mineralogie zukünftig von großem Interesse. Einzelne Edelstein-Labors befassen sich schon intensiv mit dem Aufbau von Datenbanken, die für die Auswertung von unbekanntem Materialen und deren Vergleich notwendig sind. Der Vorteil der Zerstörungsfreiheit, der Möglichkeit gefaßte und große Stücke zu untersuchen und die Zuordnung zu bestimmten Fundorten anhand der Einschlüsse ist ein wesentlicher Pluspunkt für die Raman-Spektroskopie.

## Literatur

- EPPLER, W.F. (1994): Praktische Gemmologie. 5. Auflage. - Rühle-Diebener-Verlag, Stuttgart.
- FERRARO, J.R. & NAKAMOTO, K. (1994): Introductory Raman Spectroscopy. - Academic Press, Inc., Boston.
- GASHAROVA, B., MIHAILOVA B. & KONSTANTINOV, L. (1997): Raman spectra of various types of tourmaline. - Eur. J. Mineral., 9, 935-940.
- HÄNNI, H.A., KIEFERT, L., CHALAIN, J.-P. & WILCOCK, I.C. (1996): Ein Renishaw Raman Mikroskop im gemmologischen Labor: Erste Erfahrungen bei der Anwendung. - Z. Dt. Gemmol. Ges., 45/2, 55-69.
- MATTHES, S. (1987): Mineralogie. Eine Einführung in die Spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 2. Aufl. - Springer, Berlin.
- PORTO, S.P.S. & KRISHNAN, R.S. (1967): Raman Effect of Corundum. - The Journal of Chemical Physics. 47 (3), 1009-1012.