

水热法合成蓝宝石的化学成分及光谱学表征

吕 洋¹, 裴景成^{1*}, 张雨阳²

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074

摘 要 蓝宝石作为五大名贵宝石之一, 经济价值极高, 其中“皇家蓝”、“矢车菊蓝”最为昂贵。而水热法可合成出颜色与“皇家蓝”色极为相似的蓝宝石, 且合成出的晶体较大, 可通过切磨加工获得内部纯净的样品, 仅凭外观及常规方法难以鉴别。选取了7颗水热法合成蓝色蓝宝石为实验对象, 采用LA-ICP-MS、拉曼光谱仪、红外光谱仪、紫外-可见分光光度计和三维荧光光谱仪, 对其化学成分、谱学特征进行研究, 并与外观极为相似的天然蓝宝石、焰熔法合成蓝宝石进行对比分析。分析表明, 水热法合成蓝宝石总体成分较为单一, 而天然蓝宝石则含有丰富的微量元素。三种样品拉曼光谱均呈现典型的刚玉振动模式, 显示 A_{1g} 和 E_g 振动模的拉曼峰。在红外光谱的指纹区, 三种样品的吸收峰均无明显差别, 与拉曼光谱的结果耦合。但在官能团区 $3\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围, 水热法合成蓝宝石存在由含水矿物包裹体产生的羟基振动峰, 而天然蓝宝石和焰熔法合成蓝宝石未显示此特征。紫外-可见光谱表明三种样品均为 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 对致色, 但水热法与焰熔法合成蓝宝石未出现天然蓝宝石中 $450\ \text{nm}$ 吸收峰。三维荧光光谱表明, 两种合成蓝宝石在 $240\ \text{nm}$ 光源激发下均出现与 Ti^{4+} 相关的电荷转移导致的蓝色荧光, 而天然蓝宝石样品未出现此荧光。化学成分、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱可为水热法合成蓝宝石的鉴别提供重要信息。

关键词 水热法; 蓝宝石; 化学成分; 拉曼光谱; 红外光谱; 紫外-可见吸收光谱; 三维荧光光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3546-06

引 言

蓝宝石, 英文名称 sapphire, 与红宝石同属刚玉族宝石, 化学成分为 Al_2O_3 , 三方晶系, 折射率 $1.762\sim 1.770$, 莫氏硬度9。蓝宝石作为五大名贵宝石之一, 具有产量稀少、颜色丰富美丽、折射率高、硬度高等特点, 在彩色宝石贸易中具有重要地位。蓝宝石有蓝色、黄色、粉色、橙色等色系, 其中以蓝色系的“皇家蓝”、“矢车菊蓝”最为名贵。

目前合成蓝宝石的方法主要有焰熔法、助熔剂法、水热法、提拉法。其中, 水热法是在一定温压条件下, 在高压釜内加入籽晶、矿化剂、致色剂等物质, 从过饱和溶液中生长宝石晶体的方法。有报道, 水热法可在 $300\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 合成出蓝宝石单晶^[1-2], 且近十年来技术飞速发展, 可能在更低温度合成蓝宝石。水热法合成蓝宝石颜色丰富, 能够合成出高品质的颜色, 且内部常含有轻微的波纹状生长纹理, 显得柔和自然。水热法合成蓝宝石晶体通常较大, 并可通过切磨加工

获得内部纯净的样品, 通过常规方法难以将其与天然蓝宝石区分^[3]。

对于水热法合成蓝宝石的研究多集中于致色机理及晶体生长工艺的研究, 国内尚未有学者对水热法合成蓝宝石进行系统性的光谱学研究。本工作选取市场新出现的颜色与天然“皇家蓝”色极为相似的水热法合成蓝宝石为实验对象, 开展激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)、拉曼光谱、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱实验, 对其化学成分、谱学特征进行分析, 并与相近颜色的天然蓝色蓝宝石、焰熔法合成蓝色蓝宝石样品进行对比, 为水热法合成蓝宝石的鉴定提供理论支持。

1 实验部分

1.1 样品描述

选取7颗俄罗斯厂家生产的水热法合成蓝宝石[编号SR-1—SR-7, 图1(c)]进行研究, 同时选取2颗焰熔法合成

收稿日期: 2021-10-28, 修订日期: 2022-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41827802), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2021031)资助

作者简介: 吕 洋, 女, 2001年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院本科生 e-mail: 13677745240@163.com

* 通讯作者 e-mail: peijc@cug.edu.cn

蓝宝石[编号 YR-1 和 YR-2, 图 1(b)]、1 颗斯里兰卡天然蓝宝石[编号 TR, 图 1(a)]作为对比分析样品。三组样品均为“皇家蓝”品质的蓝色, 椭圆刻面型, 强玻璃光泽, 常规宝石学参

数详见表 1。显微镜下, 水热法合成蓝宝石样品可见微细气泡及不明显的水波纹状生长纹理; 焰熔法合成蓝宝石可见弯曲生长纹; 天然蓝宝石可见三组金红石针、晶体包裹体。

表 1 天然、水热法合成、焰熔法合成样品的常规宝石学参数

Table 1 Routine gemological parameters of natural and synthetic sapphire samples

类别	数量	颜色	重量/ct	折射率	双折射	密度/(g·cm ⁻³)	多色性	荧光
水热法	7 颗	蓝色	0.91~1.14	均位于	均位于	3.94~4.00	三组样品均为强多色性	水热法和焰熔法
焰熔法	2 颗	蓝色	1.00~1.02	1.760~	0.008~	3.90~4.00	蓝绿-蓝或	均为短波下蓝白色
天然	1 颗	蓝色	1.01	1.770	0.010	3.96	浅蓝-深蓝	惰性

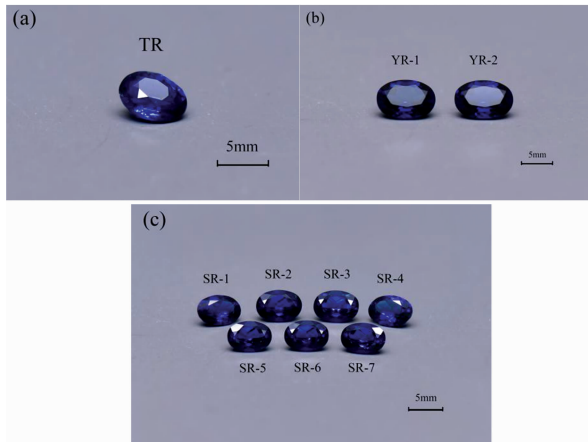


图 1 样品图

(a): 天然蓝宝石; (b): 焰熔法合成蓝宝石;
(c): 水热法合成蓝宝石

Fig. 1 Samples' pictures

(a): Natural sapphire; (b): Flame-fusionsynthetic sapphire;
(c): Hydrothermal synthetic sapphire

1.2 方法

主微量元素分析测试在武汉上谱分析科技有限责任公司进行, 仪器型号为 Agilent 7700e ICP-MS。GeolasPro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 准分子激光器和 MicroLas 光学系统组成。采用氦气作载气、氩气为补偿气, 激光剥蚀孔径 44 μm。采用玻璃标准物质进行多外标无内标校正处理。样品均抛光良好, 可直接测试。

拉曼光谱测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行, 仪器型号为 HORIBA LabRAM HR Evolution 型共聚焦拉曼光谱仪。测试条件为: 激光发射波长 532 nm, 测试范围为 100~1 800 cm⁻¹, 曝光强度 5 000, 采集时间 10 s, 累计次数 2, 测试物镜为 50 倍, 光栅为 1 800(500 nm), 功率衰减片 100%, 共焦针孔 100 nm。

红外光谱、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱测试均在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室进行。红外光谱实验仪器型号为 Bruker Vertex80, 测试范围 400~4 000 cm⁻¹。红外光谱测试条件: 分辨率为 4 cm⁻¹, 光阑直径 6 mm, 样品扫描次数 64, 背景扫描次数 64, 指纹区采用反射法测试, 光谱经 K-K 转换, 官能团采用透射法测

试。紫外-可见吸收光谱实验仪器型号为 Perkin Elmer Lambda 650S 双光束紫外-可见分光光度计, 测量范围为 380~780 nm。紫外-可见光谱测试条件: 数据间隔 1 nm, 扫描速度 266.75 nm·min⁻¹, 采用透射法测试。三维荧光光谱实验仪器型号为 JASCOFP-8500。3D 荧光光谱测试条件: Emission 模式, 狭缝为 5 nm, 响应时间 20 ms, 灵敏度 450 V; 激发光源波长范围 200~500 nm, 数据间隔 1 nm; 发射光谱测试范围 220~700 nm, 数据间隔 2 nm, 扫描速度 2 000 nm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 LA-ICP-MS 分析

为了探明水热法合成蓝宝石的化学成分特征, 采用 LA-ICP-MS 仪器对 5 颗水热法合成蓝宝石样品进行测试分析(表 2)。结果表明, 水热法合成蓝宝石样品化学成分相对单一, 除主要元素 Al 和 O, 仅含 Si, Fe, Ti, V 和 Mg 等元素。其中 Si: 3 192~4 426 ppm, Fe: 425~662 ppm, Ti: 208~547 ppm, V: 7~70 ppm, Mg: 0~25 ppm。

水热法合成蓝宝石与焰熔法合成蓝宝石总体化学成分相似, 元素种类较少。而天然蓝宝石生长环境复杂, 常含有多种微量元素, 且不同成因环境、不同矿区蓝宝石成分差异较大^[4]。故化学成分可以作为区分水热法蓝宝石与天然蓝宝石的重要特征之一。

表 2 天然、水热法合成、焰熔法合成蓝宝石的元素成分表(ppm)

Table 2 Trace element of natural and synthetic sapphire samples (ppm)

	水热法 1	水热法 2	水热法 3	水热法 4	水热法 5	焰熔法合成蓝宝石 ^[4]
Mg	udl	19	25	14	udl	nd
Si	3 319	4 426	3 908	3 192	3 527	nd
Ti	299	208	302	272	547	444
V	34	32	22	7	70	nd
Fe	508	425	477	516	662	508

注: nd 表示文献中未检测, udl 表示低于检测限

Note: nd: It is not detected in the reference; udl: under detection limit

2.2 拉曼光谱分析

对天然蓝宝石、水热法合成蓝宝石、焰熔法合成蓝宝石三组样品进行拉曼光谱测试(图 2),主要峰位及振动模式归属见表 3。根据群论,蓝宝石的简正振动模式为: $T_g = 2A_{1g} + 3A_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u$, 其中只有 2 个 A_{1g} 和 5 个 E_g 振动模具有拉曼活性。

图 2 中的 4 个样品均在 378, 415 和 428 cm^{-1} 附近有散射峰, SR-1, YR-1 在 642 cm^{-1} 附近有散射峰, SR-2, TR 样品在 447, 576 和 750 cm^{-1} 附近有散射峰。415 和 642 cm^{-1} 散射峰属于 A_{1g} 振动模式, 378, 428, 447, 576 和 750 cm^{-1} 散射峰属于 E_g 振动模式^[5]。其中, 415 cm^{-1} 为最强散射峰, 由 $O^{2-}-Al^{3+}-O^{2-}$ 伸缩振动导致^[3]。

4 个样品的拉曼光谱总体可分两类, 一类以 378, 415, 575 和 750 cm^{-1} 为主要散射峰, 另一类以 378, 415 和 642 cm^{-1} 为主要散射峰。Porto 等研究显示, 在 Z 轴方向上 642 cm^{-1} 散射峰明显且 575 和 750 cm^{-1} 散射峰不明显, 而在 X 轴方向上则正好相反^[6]。由此可见, 产生拉曼光谱差异的主要原因是蓝宝石的各向异性。因此天然蓝宝石、焰熔法合成蓝宝石和水热法合成蓝宝石的拉曼光谱并无明显区别, 即拉曼光谱无法作为区分三者的有效鉴定手段。

表 3 天然、焰熔法、水热法合成蓝宝石样品的拉曼位移及其归属

Table 3 Raman displacement and attribution of nature and synthetic sapphire samples

拉曼位移/ cm^{-1}				强度	振动归属
SR-1	SR-2	YR-1	TR		
378	378	378	378	中等	E_g
415	415	415	415	强	A_{1g}
428	428	428	428	弱	E_g
—	447	—	447	弱	E_g
—	576	—	575	弱	E_g
643	—	642	—	中等	A_{1g}
—	750	—	750	中等	E_g

注: — 表示样品光谱中未检测出此峰位

Note: — It is not detected in samples' spectrum

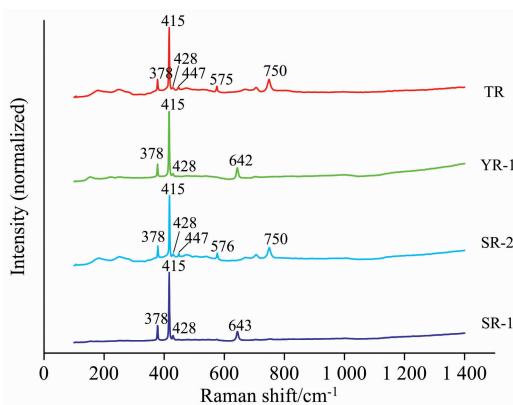


图 2 天然、焰熔法和水热法样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of natural and synthetic sapphire samples

2.3 红外吸收光谱分析

采用反射法对天然蓝宝石、水热法合成蓝宝石、焰熔法合成蓝宝石三组样品进行指纹区红外光谱测试, 光谱经 K-K 转换(图 3)。三组样品峰位并无明显区别, 皆在 467, 505, 581, 623, 640 和 667 cm^{-1} 附近有吸收峰。Trate 认为铝酸盐在 500~680 cm^{-1} 波段的红外吸收是由于聚集的 $[AlO_6/2]^{3-}$ 八面体导致, 400~530 cm^{-1} 波段的红外吸收是由于孤立的 $[AlO_6/2]^{3-}$ 八面体导致^[7]。故推测样品在 460~680 cm^{-1} 波段的吸收峰是由于 $[AlO_6/2]^{3-}$ 八面体的 Al—O 键振动导致。

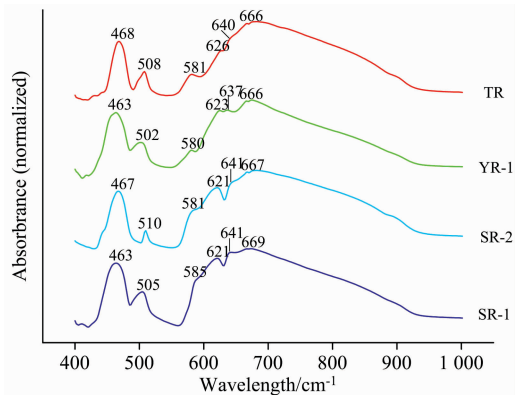


图 3 天然、焰熔法和水热法样品的红外光谱(400~1 000 cm^{-1})

Fig. 3 Infrared spectra of natural and synthetic sapphire samples(400~1 000 cm^{-1})

采用透射法对天然蓝宝石、水热法合成蓝宝石、焰熔法合成蓝宝石三组样品进行官能团区红外光谱测试。红外吸收光谱中, 羟基(OH)的伸缩振动区域位于 3 000~3 700 cm^{-1} 波段^[8]。天然蓝宝石样品在 3 000~4 000 cm^{-1} 波段无明显吸收峰, 而水热法与焰熔法合成的样品在此波段的吸收峰具有明显差异(图 4), 主要峰位见表 4。

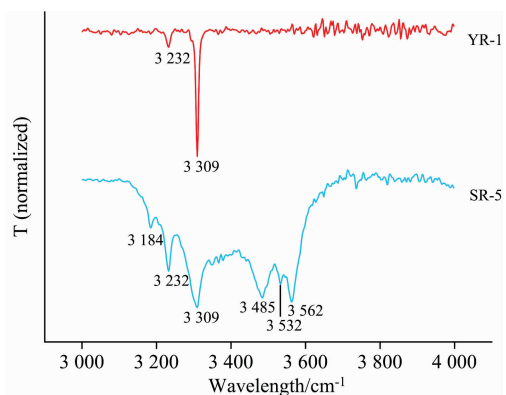


图 4 焰熔法和水热法样品的红外光谱(3 000~4 000 cm^{-1})

Fig. 4 Infrared spectra of flame-fusion and hydrothermal synthetic samples(3 000~4 000 cm^{-1})

红外光谱 3 000~3 400 cm^{-1} 波段, 水热法样品在 3 184 cm^{-1} 处有一弱吸收峰, 水热法、焰熔法样品在 3 232 和 3 309 cm^{-1} 处均有明显吸收峰。有报道 3 309 cm^{-1} 吸收峰是由于与两个 Ti^{4+} 结合的 OH 缺陷导致, 3 184 和 3 232 cm^{-1} 吸收峰

表 4 红外 3 000~4 000 cm⁻¹ 波段峰位及其归属
Table 4 Infrared absorption peaks and the attribution of samples (3 000~4 000 cm⁻¹)

峰位/cm ⁻¹		强度	峰位归属
SR-7	YR-1		
3 184	—	弱	OH 伸缩振动(Ti ⁴⁺ 相关)
3 232	3 232	中等	OH 伸缩振动(Ti ⁴⁺ 相关)
3 309	3 309	强	OH 伸缩振动(Ti ⁴⁺ 相关)
3 485	—	中等	OH(含水矿物包裹体)
3 532	—	弱	OH(含水矿物包裹体)
3 562	—	中等	OH(含水矿物包裹体)

注：— 表示样品光谱中未检测出此峰位

Note: — It is not detected in samples' spectrum

是由于与一个 Ti⁴⁺ 结合的 OH 缺陷导致^[9-10]。与氧原子结合的 H⁺ 和取代 Al 占位的 Ti⁴⁺ 可补偿部分由于 Al 空缺造成的静电电荷亏损, Ti⁴⁺ 的聚集形式可能改变 OH 基团的伸缩振动频率^[9-10]。有研究发现, 3 184 cm⁻¹ 对应 (1H⁺)_{Al} (Ti⁴⁺)_{Al10} 模式, 3 232 cm⁻¹ 对应 (1H⁺)_{Al} (Ti⁴⁺)_{Al11} 或 (1H⁺)_{Al} (Ti⁴⁺)_{Al12} 模式, 3 309 cm⁻¹ 对应 (1H⁺)_{Al} (Ti⁴⁺)_{Al11} (Ti⁴⁺)_{Al12} 模式^[11]。

红外光谱 3 400~4 000 cm⁻¹ 波段, 焰熔法样品无明显吸收峰, 水热法样品在 3 485, 3 532 和 3 562 cm⁻¹ 处有明显吸收峰。工业上常以 Al(OH)₃ 为原料通过水热法合成蓝宝石 (α-Al₂O₃), 脱羟相变过程中会产生软水铝石 (γ-AlOOH) 等中间产物^[12-13]。合成过程中的未溶解完全的原料或中间产物可能以微细包裹体形式被包裹在刚玉晶体中, 故推测水热法

制备的样品在 3 485, 3 532 和 3 562 cm⁻¹ 处吸收峰是由于这些含水矿物包裹体的羟基振动导致。

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

为分析致色成因, 对天然蓝宝石、水热法合成蓝宝石和焰熔法合成蓝宝石样品进行紫外-可见吸收光谱测试分析(图 5)。三组样品均在黄-红区有强烈吸收, 形成位于 580 nm 附近的宽吸收带, 使样品整体呈蓝色。该宽吸收带由 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 对电荷转移引起^[4], 表明天然蓝宝石和合成蓝宝石的致色成因一致。值得注意的是, 天然蓝宝石在 387 和 450 nm 处有明显的吸收, 而两种方法合成的蓝宝石中则缺失 450 nm 吸收峰, 且 387 nm 吸收峰极其微弱。这两个峰分别源于 Fe³⁺ 的 ⁶A₁→⁴T₂(D) 跃迁和 ⁶A₁→⁴A₁, ⁴E(G) 跃迁^[14]。该特征表明, 合成蓝宝石中, 铁主要以 Fe²⁺ 形式存在, 而天然蓝

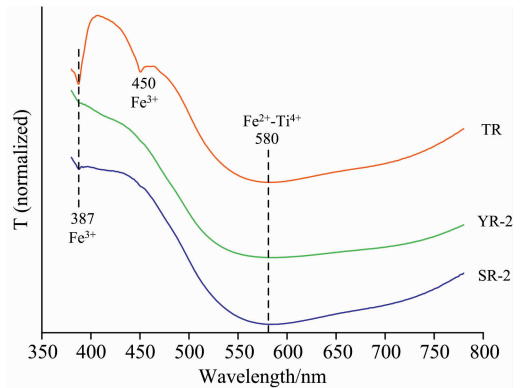


图 5 天然、焰熔法和水热法样品的紫外-可见光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of natural and synthetic sapphire samples

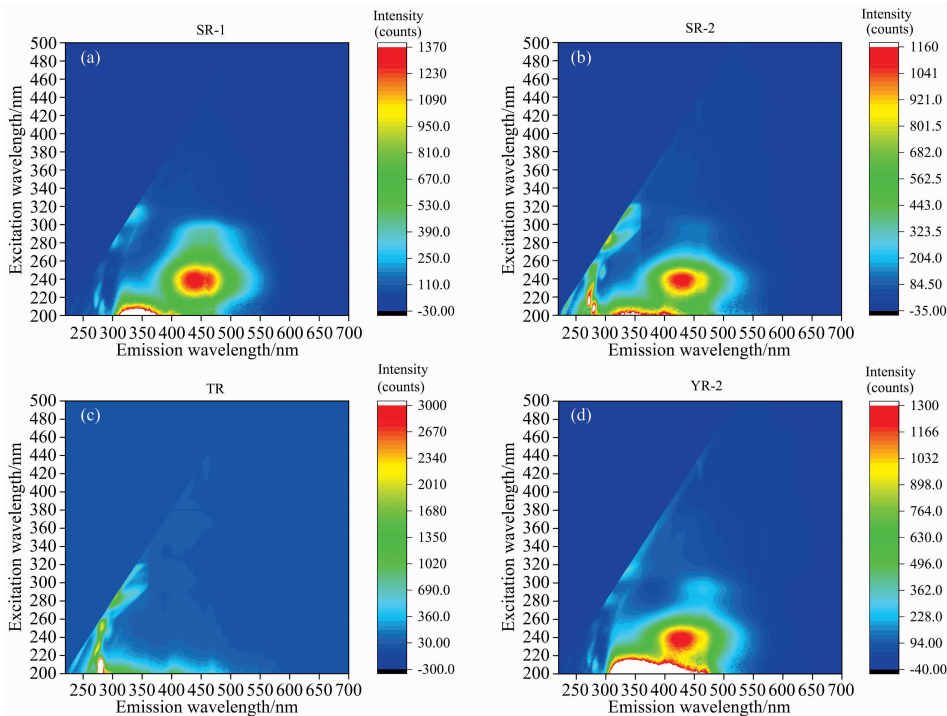


图 6 天然、焰熔法和水热法样品的三维荧光光谱

(a): 蓝宝石 SR-1; (b): 蓝宝石 SR-2; (c): 焰熔法 TR; (d): 蓝宝石(天然)三维荧光

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra of natural and synthetic sapphire samples

(a): Sapphire SR-1; (b): Sapphire SR-2; (c): Flame-fusion synthetic sapphire TR; (d): Natural sapphire XR-2

宝石中除 Fe^{2+} 以外, 还含有一定量的 Fe^{3+} 。因此, 紫外-可见光吸收光谱可作为区分天然蓝宝石与合成蓝宝石的重要依据。

2.5 三维荧光光谱分析

对天然蓝宝石、水热法合成蓝宝石和焰熔法合成蓝宝石三组样品进行三维荧光光谱测试(图 6)。在 240 nm 光源激发下, 水热法和焰熔法样品均在 400~470 nm 范围出现荧光, SR-1 样品的发光中心位于 438 nm, SR-2 样品的发光中心位于 432 nm, YR-2 样品的发光中心位于 426 nm(图 7)。Page 等研究显示, 此蓝色荧光激发于与 Ti^{4+} 相关的电荷转移, 说明样品是在强氧化条件下制备的^[15]。而天然样品则未出现此

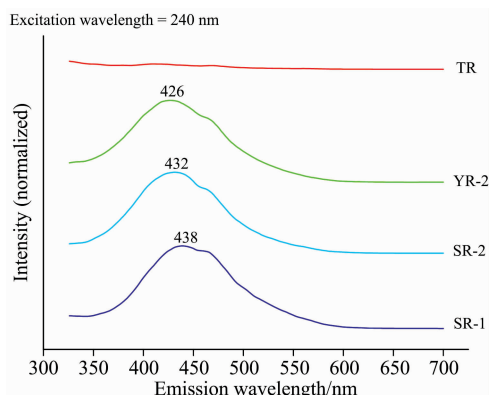


图 7 天然、焰熔法、水热法样品在 240 nm 光源激发下的荧光光谱

Fig. 7 Emission fluorescence spectra of natural and synthetic sapphire samples excited by 240 nm

荧光, 这可作为区分天然蓝宝石和合成蓝宝石的鉴定依据。

3 结 论

(1) 水热法合成蓝宝石与焰熔法合成蓝宝石化学成分均较为单一, 而天然蓝宝石通常含有丰富的微量元素。

(2) 水热法合成蓝宝石与天然蓝宝石及焰熔法合成蓝宝石的拉曼光谱基本一致, 呈现典型的刚玉振动模式, 因此无法作为有效鉴定依据。

(3) 两种合成蓝宝石样品与天然样品的红外光谱在指纹区无明显区别。而在 $3\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 官能团区, 天然蓝宝石无明显吸收峰, 水热法和焰熔法合成蓝宝石均显示与 Ti^{4+} 结合的 OH 缺陷有关的 $3\ 232$ 和 $3\ 309\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰。除此之外, 水热法合成蓝宝石还出现与含水矿物包裹体的羟基振动有关的 $3\ 485$, $3\ 532$ 和 $3\ 562\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰。因此红外光谱的官能团区特征对鉴定水热法合成蓝宝石有重要意义。

(4) 紫外-可见光谱表明天然蓝宝石与合成蓝宝石的致色成因一致, 均为 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 对的电子跃迁。但是合成蓝宝石中缺乏 Fe^{3+} 产生的吸收峰, 可作为有效鉴定依据。

(5) 三维荧光光谱显示, 合成蓝宝石在短波紫外光激发下常具有与 Ti^{4+} 相关电荷转移引起的蓝色荧光, 而天然蓝宝石则为荧光惰性, 可作为有效鉴定依据。

致谢: 感谢中国地质大学(武汉)矿产资源国家重点实验室的宋海鹏同学、地球科学学院的郑金宇同学、珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室的徐行老师和刘佳老师在实验测试过程中提供的帮助。感谢浙江大学地球科学学院黄伟桦同学在解谱过程中提供的帮助。

References

- [1] Karl S, Adolf P. *Gems & Gemology*, 1999, 1(35): 17.
- [2] DONG Guo-yi, GE Shi-yan, WEI Zhi-ren, et al(董国义, 葛世艳, 韦志仁, 等). *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2004, (3): 380.
- [3] KANG Ya-nan, TIAN Yun-hui, ZU En-dong, et al(康亚楠, 田云辉, 祖恩东, 等). *Journal of Kunming University of Science and Technology • Natural Sciences(昆明理工大学学报 • 自然科学版)*, 2015, 40(6): 20.
- [4] HAN Xiao-zhen, GUO Shou-guo, KANG Yan, et al(韩孝朕, 郭守国, 康燕, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2018, 46(10): 1483.
- [5] Zhu W, Pezzotti G. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(11): 2015.
- [6] Porto S P S, Krishnan R S. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 3(47): 1009.
- [7] Tarte P. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(7): 2127.
- [8] NING Pei-ying, ZHANG Tian-yang, MA Hong, et al(宁佩莹, 张天阳, 马泓, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2019, 38(6): 640.
- [9] Moon A R, Phillips M R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, 52(9): 1087.
- [10] Moon A R, Phillips M R. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 356.
- [11] Balan E. *European Journal of Mineralogy*, 2020, 32(5): 457.
- [12] Digne M, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(20): 5155.
- [13] LI Su-ping, JIA Xiao-lin, SHANG Xue-jun, et al(李素平, 贾晓林, 尚学军, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2008, (10): 1437.
- [14] Lehman G, Harder H. *American Mineralogist*, 1970, (55): 98.
- [15] Page P S, Dhabekar B C, Bhatt B C, et al. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(5): 882.

Chemical Composition and Spectra Characteristics of Hydrothermal Synthetic Sapphire

LÜ Yang¹, PEI Jing-cheng^{1*}, ZHANG Yu-yang²

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract Sapphires has high economic value as one of the five precious stones. Among them, “royal blue” and “bonnet blue” are the most expensive. Using the hydrothermal method can synthesize “royal blue” sapphires, and the synthesized crystal is large and can have a pure interior by cutting and grinding, so it is difficult to identify it only by appearance and conventional methods. The researchers select seven blue hydrothermal synthetic sapphires to analyze their chemical composition and spectra features by LA-ICP-MS, Raman spectrometer, Infrared spectrometer, UV-Vis absorption spectrometer and Three-dimensional Fluorescence spectrometers. These samples are compared to natural and flame-fusion synthetic sapphires with a similar appearance. The analysis shows that the chemical compositions of hydrothermal synthetic sapphires are simple, but natural sapphire usually contains rich trace elements. In Raman spectra, three kinds of sapphires samples all show typical corundum vibration modes with A_{1g} and E_g . In the lattice vibration region of Infrared spectra, there is no obvious difference, which fits the result of Raman spectra. However, in the $3\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ region of Infrared spectra, hydrothermal synthetic sapphires show the hydroxide radical vibrations generated by hydrated mineral inclusion, but it isn't displayed in natural and flame-fusion synthetic sapphires. UV-Vis spectra show that $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ ion pairs produce colors in these three kinds of samples, but hydrothermal and flame-fusion synthetic sapphires lack the 450nm absorption peak of the natural sapphire. 3D fluorescence spectra show that both hydrothermal and flame-fusion synthetic sapphires have blue fluorescence induced by Ti^{4+} ion-related charge transfer under the excitation of a 240nm light source, which is lacking in natural sapphire. Nevertheless, there is no such fluorescence in the natural sapphire. To conclude, chemical composition, Infrared spectra, UV-Vis absorption spectra, and 3D Fluorescence spectra can provide important evidence for identifying hydrothermal synthetic sapphires.

Keywords Hydrothermal; Sapphire; Chemical composition; Raman spectra; Infrared spectra; UV-Vis absorption spectra; Three-dimensional fluorescence spectra

(Received Oct. 28, 2021; accepted Mar. 16, 2022)

* Corresponding author