

宝石级氟磷锰矿的化学成分及光谱学表征

吕洋, 裴景成*, 高雅婷, 陈泊羽

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 氟磷锰矿是一种稀有矿物, 宝石级氟磷锰矿可呈现高饱和度的红橙色。选取三颗来自巴基斯坦的样品, 通过电子探针、拉曼光谱、红外光谱和紫外-可见光吸收光谱进行系统研究, 旨在获得其化学成分、光谱学特征, 分析致色离子, 为其品种鉴定、优化处理等提供重要数据。样品平均化学成分化学式为 $(\text{Mn}_{1.66}, \text{Fe}_{0.17}, \text{Ca}_{0.15}, \text{Mg}_{0.03})_{\Sigma 2.02}[\text{P}_{0.99}\text{O}_{4.14}]_{\text{F}_{0.82}}$, 属含少量铁的氟磷锰矿, 与文献记载的巴基斯坦 Shigar 山谷产出的宝石级氟磷锰矿化学成分相似。拉曼光谱与红外光谱显示氟磷锰矿的主要振动基团为 PO_4^{3-} 基团。拉曼光谱的主峰位于 980 cm^{-1} , 可用于分析羟基与氟的替代关系, 450 和 427 cm^{-1} 双峰的强度比可反映 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的替代关系。红外光谱在 $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 波段和 $900\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 波段有吸收峰, 可以反映羟基与氟和 Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 的替代关系。因此, 拉曼光谱、红外光谱特征可清晰区分氟磷锰矿、羟磷锰矿和氟磷铁矿三类质同像矿物。紫外-可见光吸收光谱中, 以 406 nm 为中心的强吸收峰是由于 Mn^{2+} 自旋禁阻跃迁导致; 以 455 nm 为中心的弱吸收峰是由于 Fe^{2+} 自旋禁阻跃迁导致, Mn^{2+} 对此峰也有一定贡献; 以 533 nm 为中心的吸收峰是由 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ 跃迁导致。样品呈现红橙色, 属自色矿物。氟磷锰矿族矿物普遍存在类质同象, 拉曼光谱、红外光谱可准确鉴定氟磷锰矿, 电子探针可以为产地溯源提供重要信息。

关键词 氟磷锰矿; 化学成分; 拉曼光谱; 红外光谱; 紫外-可见光吸收光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1204-05

引言

氟磷锰矿, 英文名称 Triplite, 来源于希腊语中“Tripos”一词, 意为三倍的, 指氟磷锰矿常见三组解理。其理想化学式为 $\text{Mn}_2[\text{PO}_4]\text{F}$, 属单斜晶系, 二轴正光性, 摩氏硬度 $5\sim 5.5$ 。颜色多为棕色、棕红色, 宝石级氟磷锰矿可呈现高饱和度的橙红色, 其美丽的颜色深受人们喜爱。由于透明度高的氟磷锰矿稀少, 且解理发育、脆性极大, 因而切磨成刻面宝石的氟磷锰矿极其稀有且昂贵。

氟磷锰矿多产出于富磷酸盐的花岗伟晶岩中, 少数见于高温矿脉中。在巴基斯坦、英国、美国、加拿大、阿根廷等地曾有过产出, 中国曾在江西、广西等地的花岗伟晶岩中产出。宝石级氟磷锰矿目前仅在巴基斯坦有产出报道^[1]。

目前研究主要侧重于非宝石级氟磷锰矿的化学成分、晶体结构等, 文献较少且年代过于久远, 而对于宝石级氟磷锰矿研究更是匮乏, 仅 Laurs 等报道了宝石级氟磷锰矿的化学

成分及基础宝石学性质^[1], 利用先进的精准的实验技术对其进行系统的光谱学和化学成分分析极有必要。本工作选取 3 颗巴基斯坦产出的宝石级氟磷锰矿作为实验对象, 开展电子探针、拉曼光谱、红外光谱和紫外-可见光吸收光谱实验, 对其化学成分、谱学特征和致色成因进行探讨。为氟磷锰矿这种稀有且极富经济价值的宝石提供鉴定和优化处理方面的理论支持。

1 实验部分

1.1 样品

实验选取 3 颗产自巴基斯坦、切磨抛光良好的刻面型宝石级氟磷锰矿样品, 颜色为红橙色, 玻璃光泽, 具贝壳状断口, 解理发育(见图 1)。显微镜下样品内部可见面纱状包裹体、气液两相包裹体群、粒状透明晶体包裹体、黑色不规则包裹体。对样品进行了常规宝石学参数测试, 结果详见表 1。

收稿日期: 2021-03-23, 修订日期: 2021-05-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 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-2021002)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

表 1 氟磷锰矿样品常规宝石学参数

Table 1 Routine gemological parameters of triplite samples

| 样品名 | 颜色 | 重量/ct | 折射率 | 双折射 | 密度/(g·cm ⁻³) | 多色性 | 荧光 |
|-----|----|-------|-------------|-------|--------------------------|----------|----|
| L-1 | 红橙 | 0.54 | 1.658~1.673 | 0.015 | 3.857 | 弱, 红橙-黄橙 | 惰性 |
| L-2 | 红橙 | 0.49 | 1.656~1.673 | 0.017 | 3.807 | 中, 红橙-黄橙 | 惰性 |
| L-3 | 红橙 | 1.42 | 1.657~1.675 | 0.018 | 3.820 | 强, 红橙-浅黄 | 惰性 |



图 1 氟磷锰矿样品

Fig. 1 Picture of triplite samples

1.2 方法

电子探针实验测试在武汉上谱分析科技有限责任公司进行, 实验仪器型号为日本电子(JEOL)JXA8230。测试条件为: 电流 2×10^{-8} A, 电压 15 kV, 束斑直径为 3 μ m, 数据校正采用日本电子(JEOL)的 ZAF 校正方法进行修正。

拉曼光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室, 实验仪器型号为 Bruker Senterra R200L 激光拉曼光谱仪。测试条件为: 激光发射波长 532 nm, 分辨率 3~5 cm^{-1} , 测试范围为 50~1 500 cm^{-1} , 积分时间 10 s, 积分次数 5, 激光能量 20 mW, 测试物镜为 20 倍, 狭缝宽为 50 \times 1 000 μ m。

红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室, 实验仪器型号为 Bruker Vertex80 红外光谱仪, 测试范围 200~4 000 cm^{-1} 。测试条件: 分辨率为 4 cm^{-1} , 光阑直径 6 mm, 扫描次数 64。采用反射法测试, 光谱经过 K-K 转换。

紫外-可见光吸收光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室, 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 250~800 nm。测试条件: 数据间隔 1 nm, 扫描速度 266.75 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用透射法测试。实验样品经双面平行抛光。

2 结果与讨论

2.1 电子探针分析

为分析宝石级氟磷锰矿的主量元素成分, 分别对三个样品进行了电子探针测试, 结果见表 2。本实验三个样品化学成分相近, 表现出 Mn 含量高(范围 52.391~53.498 Wt%, 平均 52.852 Wt%), Fe_{tot} 含量较低(范围 4.551~6.925 Wt%, 平均 5.626 Wt%), (Mg+Ca) 含量低(范围 3.535~

4.893 Wt%, 平均 4.414 Wt%), 同时含有微量 Na, K, Al, Si 和 Ti 的特征。本实验中, 氟磷锰矿样品的平均化学成分为 (Mn_{1.66}, Fe_{0.17}, Ca_{0.15}, Mg_{0.03}) Σ 2.02 P_{0.99} O_{4.14} (F)_{0.82}, 属于含少量铁的氟磷锰矿样品, 与前人报道的巴基斯坦北部 Shigar 山谷花岗伟晶岩中产出的宝石级氟磷锰矿化学成分相似^[1]。

表 2 氟磷锰矿样品化学成分特征(Wt%)

Table 2 Chemical composition characteristics of triplite samples (Wt%)

| Sample | L-1 | L-2 | L-3 | Average | 巴基斯坦 Shigars 山谷 ^[1] |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------------|
| CaO | 3.169 | 4.154 | 4.138 | 3.820 | 4.20 |
| Na ₂ O | 0.04 | 0.017 | nd | 0.019 | — |
| TiO ₂ | 0.006 | 0.004 | nd | 0.003 | — |
| Al ₂ O ₃ | nd | 0.004 | nd | 0.001 | 0.06 |
| MgO | 0.366 | 0.739 | 0.675 | 0.593 | — |
| SiO ₂ | 0.014 | 0.001 | nd | 0.005 | 0.06 |
| FeO* | 6.925 | 5.403 | 4.551 | 5.626 | 3.91 |
| MnO | 52.391 | 52.667 | 53.498 | 52.852 | 54.91 |
| F | 7.590 | 6.047 | 7.393 | 7.01 | 6.87 |
| K ₂ O | 0.009 | nd | nd | 0.003 | — |
| P ₂ O ₅ | 31.624 | 31.328 | 31.600 | 31.517 | 31.92 |
| Σ | 102.134 | 100.364 | 101.855 | 101.449 | 101.93 |
| —O=F | 3.196 | 2.546 | 3.113 | 2.952 | 2.89 |
| Total | 98.938 | 97.818 | 98.742 | 98.497 | 99.04 |

注: * Fe 离子全部以 FeO 表示; — 表示文献中未提供, nd 表示低于检测线

Note: * Total iron ions are calculated as FeO; — It is not provided in the literature; nd: not detected

2.2 拉曼光谱分析

三个氟磷锰矿样品的拉曼光谱基本相同, 在 980 cm^{-1} 出现主峰, 89, 244, 424, 450, 607, 1 037, 1 075 和 1 130 cm^{-1} 附近出现弱峰(图 2)。据前人研究, 位于 980 cm^{-1} 的主峰归属于 PO₄³⁻ 基团的 ν_1 对称伸缩振动, 1 037, 1 075 和 1 131 cm^{-1} 附近峰位由 PO₄³⁻ 基团的 ν_3 反对称拉伸振动引起^[2]。在 400~650 cm^{-1} 波段的峰对应 PO₄³⁻ 基团的两种不同变形振动模式: ν_2 弯曲振动引起的峰位在 400~480 cm^{-1} 之间, ν_4 平面外弯曲振动引起的峰位在 570~620 cm^{-1} 之间^[3], 400 cm^{-1} 以下为晶格振动峰^[2]。样品的拉曼位移及归属见表 3。

氟磷锰矿族矿物普遍存在类质同象现象(表 4), 对比不同类质同像样品的拉曼光谱, 并尝试借助拉曼光谱进行区分。根据 RRUFF 数据库中的资料, 将 R050279 号氟磷锰矿

样品、R050614 号羟磷铁矿样品与本研究中 L-2 编号氟磷锰矿样品的拉曼光谱进行对比(图 3)。

表 3 氟磷锰矿样品的拉曼位移及其归属

Table 3 Raman shift and attribution of triplite samples

| 拉曼位移/cm ⁻¹ | | | 强度 | 振动归属 |
|-----------------------|-------|--------------|----|----------------------|
| L-1 | L-2 | L-3 | | |
| 91 | 91 | 89 | 极弱 | 晶格振动 |
| 276 | 244 | 244 | 极弱 | 晶格振动 |
| 427 | 427 | 424 | 弱 | 磷酸基团 ν_2 弯曲振动 |
| 450 | 450 | 450 | 弱 | 磷酸基团 ν_2 弯曲振动 |
| 603 | 603 | 607 | 弱 | 磷酸基团 ν_4 弯曲振动 |
| 980 | 980 | 980 | 极强 | 磷酸基团 ν_1 对称伸缩振动 |
| 1 037 | 1 037 | 1 037 | 弱 | 磷酸基团 ν_3 反对称拉伸振动 |
| 1 075 | 1 131 | 1 075, 1 130 | 弱 | 磷酸基团 ν_3 反对称拉伸振动 |

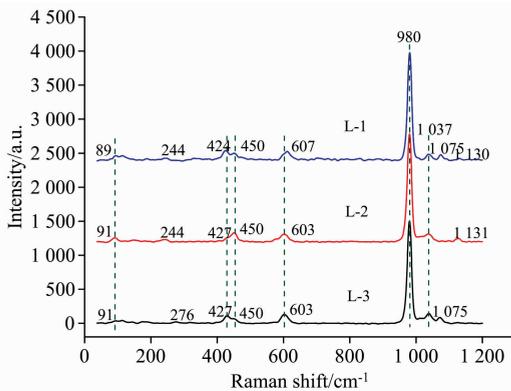


图 2 氟磷锰矿样品拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of triplite samples

表 4 氟磷锰矿族矿物

Table 4 Triplite group minerals

| 矿物名 | 英文名 | 化学式 | 晶系 |
|------|-------------|--|------|
| 氟磷锰矿 | Triplite | Mn ₂ [PO ₄]F | 单斜晶系 |
| 羟磷锰矿 | Triploidite | Mn ₂ [PO ₄](OH) | 单斜晶系 |
| 羟磷铁矿 | Wolfeite | Fe ₂ [PO ₄](OH) | 单斜晶系 |
| 氟磷铁矿 | Zwieselite | Fe ₂ [PO ₄]F | 单斜晶系 |

图 3 中羟磷铁矿和氟磷锰矿的主峰存在明显差异,羟磷铁矿在 961 和 975 cm⁻¹ 呈现双峰特征,可以作为羟磷铁矿与氟磷锰矿诊断性区分特征。氟磷铁矿的主峰与氟磷锰矿的位置接近,无法通过主峰进行诊断性区分,且说明主峰对于 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 的替换不敏感。羟磷铁矿和氟磷铁矿的化学成分差异主要在附加阴离子(羟基和氟)上,说明主峰与羟基和氟的替换相关,可能反映了羟基和氟的替换关系。值得注意的是,三种样品在 427 和 450 cm⁻¹ 附近的两个峰位强度比存在差异,氟磷锰矿中 450 cm⁻¹ 峰强于 427 cm⁻¹ 峰,而在羟磷铁矿和氟磷铁矿中则相反,推测这两个峰受到了 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 替换的制约,可以结合 980 cm⁻¹ 主峰用于区别氟磷锰矿、羟磷铁矿及氟磷铁矿。然而这两个振动模式的强度较

弱,可能无法作为诊断性依据,可以结合化学成分轻易区分氟磷锰矿(富 Mn)和氟磷铁矿(贫 Mn)。

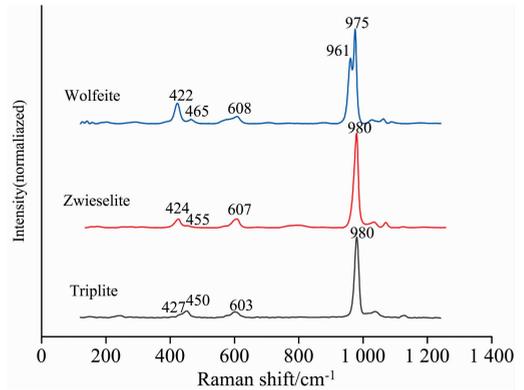


图 3 氟磷锰矿与 RRUFF 中氟磷铁矿、羟磷铁矿拉曼光谱对比

Fig. 3 Raman spectra of triplite compared with zwieselite and wolfeite in RRUFF

2.3 红外吸收光谱分析

为了研究样品的指纹区特征,采用反射法测试 L-1, L-2, L-3 各样品的红外光谱(图 4)。样品的主要吸收峰见表 5,其中在 1 070~1 078 cm⁻¹ 显示强吸收峰,在 586~603 cm⁻¹ 显示次强峰。据 Vignola 等对意大利 Codera 山谷氟磷锰矿样品的研究,400~650 cm⁻¹ 之间的吸收峰对应 PO₄³⁻ 基团的弯曲振动、晶格振动,900~1 200 cm⁻¹ 之间的吸收峰对应于 PO₄³⁻ 基团的伸缩振动模式^[2]。

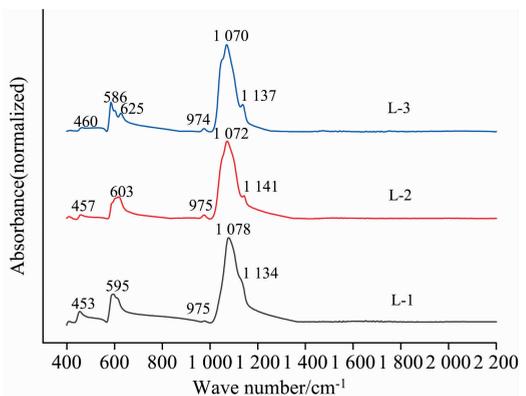


图 4 氟磷锰矿样品红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of triplite samples

表 5 氟磷锰矿样品的红外吸收峰位及其归属

Table 5 Infrared absorption peaks and their attribution of triplite samples

| 峰位/cm ⁻¹ | | | 强度 | 峰位归属 |
|---------------------|-------|----------|----|--|
| L-1 | L-2 | L-3 | | |
| 453 | 457 | 460 | 弱 | PO ₄ ³⁻ 基团 ν_2 对称弯曲振动 |
| 595 | 603 | 586, 625 | 中等 | PO ₄ ³⁻ 基团 ν_4 弯曲振动 |
| 975 | 975 | 974 | 弱 | PO ₄ ³⁻ 基团 ν_1 对称拉伸振动 |
| 1 078 | 1 072 | 1 070 | 强 | PO ₄ ³⁻ 基团 ν_3 反对称拉伸振动 |
| 1 134 | 1 141 | 1 137 | 中等 | PO ₄ ³⁻ 基团 ν_3 反对称拉伸振动 |

据前人研究,多种磷酸盐矿物在 410~470 cm⁻¹ 波段出现由 PO₄³⁻ 基团 ν₂ 对称弯曲振动导致的吸收峰,例如光彩石(438 cm⁻¹)、银星石(452 cm⁻¹)、绿铁矿(440, 415 cm⁻¹)、绿磷铁矿(455, 435, 415 cm⁻¹)、簇磷铁矿(470, 450 cm⁻¹)^[4],故推测本研究样品位于 457 cm⁻¹ 附近弱吸收峰是由于 PO₄³⁻ 基团 ν₂ 对称弯曲振动导致。样品位于 1 070~1 078 cm⁻¹ 的强吸收峰及 1 134~1 141 cm⁻¹ 的伴生峰是由于 PO₄³⁻ 基团 ν₃ 反对称拉伸振动导致^[5], 586~603 cm⁻¹ 的次强峰是由于 PO₄³⁻ 基团 ν₄ 弯曲振动导致^[6], 位于 975 cm⁻¹ 的弱吸收峰是由于 PO₄³⁻ 基团 ν₁ 对称拉伸振动导致^[3]。

为进一步区分氟磷锰矿族矿物,将源于 RRUFF 数据库中的 R050279 号氟磷铁矿(Zwieselite)样品、R050614 号羟磷铁矿(Wolfeite)样品与本实验 L-2 号氟磷锰矿(Triplite)样品进行红外光谱对比(图 5)。三个样品的红外光谱存在明显区别,在 400~650 cm⁻¹ 波段,氟磷铁矿和羟磷铁矿位于该波段的最强峰(568, 559 cm⁻¹),其强度明显低于氟磷锰矿的 603 cm⁻¹ 峰,说明这个振动模式可能受 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 替换的影响。此峰应归属于 PO₄³⁻ 基团的弯曲振动,与拉曼光谱中的 427, 450 cm⁻¹ 峰耦合,说明 PO₄³⁻ 基团的弯曲振动受到 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 替换的影响。在 900~1 200 cm⁻¹ 波段,羟磷铁矿相对氟磷铁矿与氟磷锰矿呈现出复杂的峰特性,可能与羟基有关。羟磷铁矿和氟磷铁矿在该波段的主峰也同样较氟磷锰矿向低波数偏移,可能与 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 替换相关。借助红外光谱,可以轻易将三者区分开,有利于该稀有宝石的鉴定。

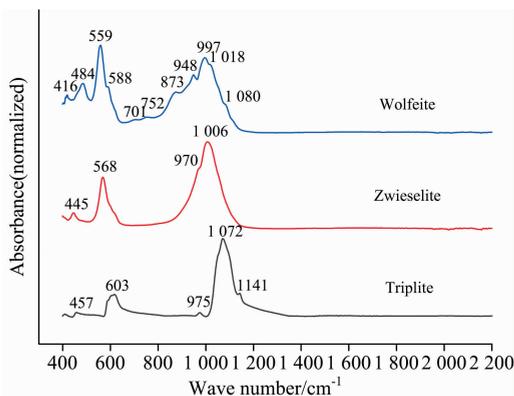


图 5 氟磷锰矿与 RRUFF 中氟磷铁矿、羟磷铁矿红外光谱对比

Fig. 5 Infrared spectra of triplite compared with zwieselite and wolfeite in RRUFF

2.4 紫外-可见光吸收光谱分析

为分析宝石级氟磷锰矿的致色成因,对样品进行了紫外-可见光吸收光谱测试(图 6)。样品在紫区具有以 406 nm 为中心的强吸收峰,主要由 Mn²⁺ 自旋禁阻跃迁导致^[7]。蓝区

具有以 455 nm 为中心的弱肩峰,是由于 Fe²⁺ 的自旋禁阻跃迁导致, Mn²⁺ 对此峰也有一定贡献^[3]。在绿区具有以 533 nm 为中心的吸收峰,是由于 Mn²⁺ ⁶A_{1g}(S)→⁴T_{1g}(G)跃迁导致。宝石级氟磷锰矿吸收部分绿光和蓝紫光透过红光和紫光,最终呈现红橙色,属于自色矿物。

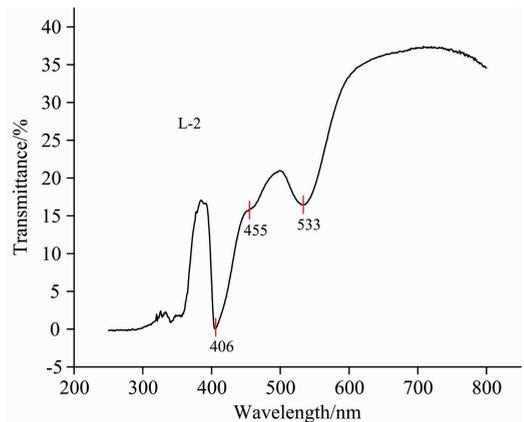


图 6 氟磷锰矿紫外-可见光吸收光谱

Fig. 6 UV-Visible absorption spectra of triplite

3 结 论

(1)三个样品平均化学成分化学式为 (Mn_{1.66}, Fe_{0.17}, Ca_{0.15}, Mg_{0.03})_{Σ2.02} P_{0.99} O_{4.14} (F)_{0.82}。Mn 平均含量 52.85 Wt%, Fe_{tot} 平均含量 5.63 Wt%, (Mg+Ca) 平均含量 4.414 Wt%, 属于含少量铁的氟磷锰矿,与巴基斯坦北部 Shigar 山谷产出的宝石级氟磷锰矿化学成分相似。

(2)拉曼光谱和红外光谱分析表明,宝石级氟磷锰矿主要振动基团为 PO₄³⁻ 基团。拉曼光谱显示 980 cm⁻¹ 主峰,以及 424, 450 cm⁻¹ 等弱峰。红外光谱在 1 070~1 078 cm⁻¹ 显示强吸收峰,在 586~603 cm⁻¹ 显示次强峰吸收峰及若干较弱吸收峰。根据拉曼光谱和红外光谱可以将氟磷锰矿与其他类质同像矿物进行区分。研究表明拉曼光谱和红外光谱对鉴定宝石级氟磷锰矿有重要意义。

(3)宝石级氟磷锰矿的紫外可见光吸收光谱中,以 406 nm 为中心的强吸收峰是由于 Mn²⁺ 自旋禁阻跃迁导致;以 455 nm 为中心的弱吸收峰是由于 Fe²⁺ 自旋禁阻跃迁导致, Mn²⁺ 对此峰也有一定贡献;以 533 nm 为中心的吸收峰是由于 Mn²⁺ ⁶A_{1g}(S)→⁴T_{1g}(G)跃迁导致。最终呈红橙色,属自色矿物。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析室的徐行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] Laurs B M, Quinn E P, Simmons W B, et al. *Gems and Gemology*, 2005, 41(3): 277.
- [2] Vignola P, Gatta G D, Frédéric Hatert, et al. *Canadian Mineralogist*, 2013, 52(2): 235.
- [3] Frost R L, Xi Y, López Andrés, et al. *Spectroscopy Letters*, 2014, 47(3): 214.
- [4] Frost R L, Xi Y, Scholz R, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, 39(10): 803.
- [5] Frost R L, Xi Y, Scholz R, et al. *Phosphorus & Sulfur & the Related Elements*, 2013, 188(11): 1526.
- [6] ZHANG Ru-bai(张如柏). *Mineralogy and Petrology(矿物岩石)*, 1995, 15(2): 6.
- [7] Laurs B M, Knox K. *Gems and Gemology*, 2001, 37(4): 278.

Chemical Constituents and Spectra Characterization of Gem-Grade Triplite

LÜ Yang, PEI Jing-cheng*, GAO Ya-ting, CHEN Bo-yu

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

Abstract Triplite is a rare mineral, and gem-grade triplite can present a highly saturated reddish orange. In this paper, three samples from Pakistan are selected for systematic research through Electron Microprobe, Raman spectra, Infrared spectra and UV-Vis absorption spectra. The purpose is to obtain their chemical composition and spectral characteristic, analyze the chromogenic ions, and provide important data for their species identification and optimization processing. The chemical formula of average chemical composition is $(\text{Mn}_{1.66}, \text{Fe}_{0.17}, \text{Ca}_{0.15}, \text{Mg}_{0.03})_{\Sigma 2.02} \text{P}_{0.99} \text{O}_{4.14} (\text{F})_{0.82}$, which belongs to the Mg-rich and Fe-poor triplite. And it has a similar chemical composition with the gem-grade triplite produced in the Shigar Valley of Pakistan in the literature. Raman spectra and Infrared spectra show that the main vibration group of triplite is PO_4^{3-} group. The main peak of Raman spectra is located at 980 cm^{-1} , which can be used to analyze the substitution relationship between OH^- and F. The intensity contrast of the 450 and 427 cm^{-1} bimodal peaks can reflect the substitution relationship between Mn^{2+} and Fe^{2+} . The Infrared spectra has absorption peaks in the $400\sim 650$ and $900\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ band, which can reflect the substitution relationship between OH^- and F, Mn^{2+} and Fe^{2+} . Thus, Raman spectra and Infrared spectra can be used to clearly distinguish the isomorphic minerals: triplite, wolfeite and zwieselite. In the UV-Vis absorption spectra, the strong absorption peak centered at 406 nm is caused by the spin-forbidden transition of Mn^{2+} . The weak absorption peak centered at 455 nm is caused by the spin-forbidden transition of Fe^{2+} , and Mn^{2+} also has a certain effect on this peak. The absorption peak centered at 533 nm is caused by the transition of Mn^{2+} , ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$. So the samples show a reddish orange color, which is an idiochromatic mineral. There are common isomorphisms in the triplite group minerals. Raman spectra and Infrared spectra can identify triplite accurately, and EMPA can provide important information for the traceability of its origin.

Keywords Triplite; Chemical constituents; Raman spectra; Infrared spectra; UV-Vis absorption spectra

(Received Mar. 23, 2021; accepted May 23, 2021)

* Corresponding author