

铁镁电气石 Y 位阳离子主导的构效关系

周 琳¹, 张 伟², 周 磊³, 郭 铭^{1,4}, 董发勤¹, Kotova Elena Leonidovna⁵, Kotov Leonid Nafanailovich⁶

(1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010, 中国; 2. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010, 中国; 3. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621000, 中国; 4. 西南科技大学环境资源学院, 四川 绵阳 621010, 中国; 5. Mining Museum, St. Petersburg Mining University, St Petersburg 199106, Russia; 6. Department of Radiophysics and Electronics, Syktyvkar State University, Syktyvkar 167001, Russia)

摘 要: 具有特异性对称结构的天然自发极化矿物—电气石被广泛应用于环保和医疗保健领域, 厘清电气石成分—结构—性能之间的作用关系可为电气石行业提供性能最优的理想构型, 为其他天然复杂矿物的构效分析和性能调控提供方法参考。通过对含铁电气石样品进行全成分、端元占位、晶体微结构和自发极化性能分析, 揭示了铁镁电气石成分—微结构—自发极化性能的影响控制过程: 在铁含量高于镁含量的电气石中, 晶胞体积随镁含量升高而升高, Fe^{2+} 含量越高且 Z 位含铁时, 电气石多面体扭曲增强, 固有电偶极矩增大; 在铁含量低于镁含量的电气石中, 晶胞体积随铁含量升高而增大, 结构扭曲和固有电偶极矩随铁含量的升高而减弱, 随 Fe^{2+} 含量增大而增大; 自发极化性测试证明电气石的性能强弱与固有电偶极矩变化规律一致; 整理过往文献数据, 分析 Y 位阳离子主导下的电气石固有电偶极矩变化趋势, 揭示以 Fe 元素为主要影响因素的构效关系: 当 Mg/Fe 摩尔比小于 1 时, 电气石性能随 Fe 含量的减小而减弱; 当 Mg/Fe 摩尔比大于 1 时, 电气石的性能随 Fe 含量减小而增强; 而当 Mg/Fe 摩尔比大于 2 时, 其自发极化性上升趋势则趋于平稳。

关键词: 铁镁电气石; Y 位阳离子; 自发极化性; 构效关系

中图分类号: P574 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3192-13

网络出版时间: 2024-08-23



电气石是一种成分结构复杂的含硼硅酸盐矿物, 其一般结构化学式为 $\text{XY}_3\text{Z}_6[\text{T}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3\text{V}_3\text{W}^{[1-2]}$; 其晶体结构属于三方晶系, 有唯一的三次旋转对称轴^[3-4], 是最复杂的化学矿物之一^[5]。由于形成环境不同, 电气石化学成分复杂、种类繁多, 在不同位点上元素分布差异较大^[6-7], 其中 $\text{X}=\text{K}^+$ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、空位; $\text{Y}=\text{Mg}^{2+}$ 、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} ; $\text{Z}=\text{Mg}^{2+}$ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} ; $\text{T}=\text{Si}^{4+}$ 、 Al^{3+} ; $\text{B}=\text{B}^{3+}$; $\text{V}=\text{OH}^-$ 、 O^{2-} ; $\text{W}=\text{O}^{2-}$ 、 F^- 、 OH^- 。目前, 国际矿产协会认证过的电气石种类有 33 种^[8-9], 其中以铁镁电气石最为常见。

电气石分布广泛、色彩丰富, 具有收藏和观赏价值。初期, 人们只将电气石作为宝石用于珠宝首饰等装饰品。随着学者们对电气石的深入研究, 逐渐开发了电气石自发极化特性以及由自发极化效应而衍生的各种功能属性, 如热释电性、压电性、远

红外辐射性和空气负离子释放性能。围绕上述特性, 电气石在功能材料、环保医疗等领域开发众多产品, 如污水处理填料^[10]、高效光催化剂^[11]、电磁防护产品、环保涂料^[12], 还可用于制造压力表等电子元件^[13-15]。

早在 1989 年, 就有研究者^[16]指出电气石具有一个永久的自发电极。研究者们^[17-18]发现电气石中微结构多面体未呈现出规则的八面体或四面体形状, 推测其晶格出现了扭曲畸变, 使得晶胞中的正、负电荷中心不重合, 从而产生了偶极子。为了确定电气石的自发极化性强度, Dietrich 等^[19]对其极化值进行了量化测试, 测得其大约为 $0.011 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。Meng 等^[20]提出了碱性溶液电导率法来定量测试电气石的自发极化强度, 后续研究者们也相继采用了该方法^[21]。

冀志江^[22]对电气石自发极化特性的影响要素做了分析, 发现结晶性越优良, 其极化强度越大;

收稿日期: 2024-02-28。 修订日期: 2024-04-22。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974261)。

第一作者: 周 琳(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 董发勤(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-28. Revised date: 2024-04-22.

First author: ZHOU Lin (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: zhoulin_5189@163.com

Correspondent author: DONG Faqin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fqdong@swust.edu.cn

而源自不同地区的电气石,因其化学组成和晶体学构造的差异性,由晶格变形引发的自发极化强度也各有不同。Hawkins 等^[23]对电气石成分与其热释电效应量化关系进行了分析,发现铁、镁、铝等元素对电气石热释电性具有显著影响;当 Fe^{2+} 含量增加时,电气石热释电系数呈现线性降低。赵长春^[24]对含有不同铁量与价态的电气石进行热释电性能测试,结果表明,随着铁含量的增加,电气石的热释电性能出现减弱。此外,他们还发现热处理会导致 Fe^{2+} 出现氧化,热释电性随之下降。李雯雯等^[25]对不同种属电气石进行了压电效应定性测试,研究表明,电气石晶体两端的压电强度是其柱面的 2.4 倍;电气石晶体压电强度大小不受体积影响,而与晶面条纹密切相关。

综合可知,电气石的晶向、元素占位、关键元素价态占比和晶体结构参数都会影响其性能,但迄今为止,电气石成分-结构-性能之间的作用关系仍不清晰,需要更深一步的研究。因此,本工作主要开展电气石全化学成分、关键元素占位、端元种属分析;进行电气石晶体结构参数提取、微观结构扭曲与固有电偶极矩计算,并进行性能预测;开展自发极化性与其他电气石特征性能测试进行验证,揭示不同种属电气石的成分结构特征与自发极化性的关系,阐明电气石 Y 位阳离子占位主导的构效关系,并结合实际电气石成分数据,提出具有优异性能电气石的最佳构型。该研究可为电气石行业提供性能最优的理想构型,为其他天然复杂矿物的构效分析和性能调控提供思路和方法参考。

1 实验

1.1 样品与试剂

使用的 6 种电气石均为团队前期采样和购买所得,根据其来源不同编号为:HB-1(河北)、HB-2(河北)、XJ-1(新疆)、XJ-2(新疆)、YN-1(云南)和 GX-1(广西)。所用试剂主要有盐酸(分析纯,成都市科隆化工试剂厂)、硝酸(分析纯,成都市科隆化工试剂厂)、氢氟酸(分析纯,成都市科隆化工试剂厂)和氢氧化钠(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司)。

1.2 电气石成分测试

取 0.12 g 电气石粉末混合 2.0 mL 去离子水加入聚四氟乙烯管进行消解,后依次加入 5.0 mL 盐酸、2.5 mL 硝酸、7.0 mL 氢氟酸,每次加酸后均需要 140 °C 保温 30 min,待溶液澄清后,取下管盖继续

保温浓缩溶液,而后在容量瓶中用去离子水稀释定容。通过电感耦合等离子体发射光谱(7700x, 美国安捷伦)对该溶液中的元素含量进行测定,相关成分以氧化物的形式表示在结果中。依据硅酸盐岩石化学分析方法量 GB/T 14506.2—2010 和 GB/T 14506.12—2010 分别测试电气石样品中 H_2O 和 F 的含量。

1.3 粒径测试与铁价态占位测试

利用激光粒度分析仪(MS3000 型,英国马尔文)对电气石粉末进行粒度分析。铁元素在本工作中为重点讨论对象,其价态与占位信息至关重要。 Fe 元素的价态和占位通过 Mossbauer 谱(MVT-1000, 德国 Wissel)进行分析^[17]。

1.4 晶体结构测试

通过 X 射线晶体衍射仪(X'Pert PRO, 荷兰帕纳科)对电气石样品进行物相分析;利用 X 射线单晶衍射仪(XtaLAB PRO, 日本理学)对电气石颗粒进行测试。对晶体结构进行精修后,采用 Crystal Maker 软件对精修结构进行解析并重新编号各原子,导出详细的电气石晶体学参数进行后续计算和分析。

1.5 电气石多面体扭曲与固有电偶极矩的计算方法

1) 多面体扭曲的计算方法

参考前人^[17,24]研究,引入键长扭曲参数和键角扭曲参数来描述电气石结构因成分变化而导致的多面体扭曲变化程度,具体计算公式如下^[26-27]:

$$\Delta \times 10^3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(d_i - d_m) / d_m]^2 \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_m)^2 \quad (2)$$

式中: $\Delta \times 10^3$ 为键长扭曲参数; σ^2 为键角扭曲参数; d_i 为多面体的键长; d_m 为平均键长; α_i 为多面体的键角; α_m 为平均键角(其中:八面体的 α_m 为 90°, 四面体的 α_m 为 109.47°, 三角形的 α_m 为 120°)。

2) 固有电偶极矩的计算方法

将电气石中正电荷的中心坐标等效为正电荷中心,负电荷中心坐标等效为负电荷中心,正、负电荷中心间的矢量距离与电荷量的乘积即为电气石的固有电偶极矩,其定义为:

$$P = ql \quad (3)$$

式中: P 为固有电偶极矩,单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$; q 为电荷带电量; l 为正、负电荷中心在观察方向上的投影。

通过计算各结构多面体的电偶极矩还可判断电气石内部微结构对其整体的影响贡献,根据前人^[15,28]方法,可计算得到电气石各结构多面体的电偶极矩,

计算方法为:

$$\Sigma P = [3 \times 1 \times (\Delta z)_X + 9 \times 2 \times (\Delta z)_Y + 18 \times 3 \times (\Delta z)_Z + 18 \times 4 \times (\Delta z)_T + 9 \times 3 \times (\Delta z)_B] \times 1.60 \times 10^{-19} \quad (4)$$

式中: ΣP 为电气石单位晶胞的总电偶极矩; Δz 为各结构多面体正、负点电荷中心在晶体 c 轴方向的投影(若要计算 a 轴或 b 轴方向, 可根据坐标参数的 x 和 y 坐标数据进行计算), 1 个电荷的电荷量为 1.6×10^{-19} C。

1.6 电气石自发极化性的定量测试

在自发极化强度定量测试中, 将 0.5 g 电气石粉末加入 50 mL 0.01 mol/L NaOH 溶液中, 立即使用电导率仪测定 NaOH 溶液的电导率。根据 Zhou 等^[21]的测试方法, 他们认为 2~14 min 之间的电导率较为稳定, 因此选取这段时间所产生的电导率差值计算自发极化强度, 计算公式为:

$$P_s = \frac{VD\rho F}{6mA_m} \Delta\sigma \quad (5)$$

式中: P_s 为电气石自发极化强度; V 为 NaOH 溶液的体积; m 为参与反应的电气石质量; F 为 Faraday 常数; A_m 为摩尔电导率; ρ 为电气石密度; D 为电气石粉末粒径。

2 结果与讨论

2.1 电气石端元占位分析

2.1.1 化学成分分析 选取的 6 种电气石全化学成分分析结果如表 1 所示。对比特征元素发现, 6 种电气石样品均含有一定量铁元素, 其中 HB-1、YN-1、GX-1 样品的铁含量较其他样品高的多, 而 HB-2、XJ-1、XJ-2 样品镁含量更高, 根据前人报道^[24]判断 6 种电气石均为铁镁电气石。

2.1.2 铁元素价态与占位分析 研究发现在铁镁电气石中, 铁元素含量和价态对电气石热释电性有着至关重要的影响^[24, 28]。Fe 在电气石中占位多样, 需先对 Fe 的价态和占位进行分析。铁元素常有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 2 种价态, 且其在电气石中占位类型多样, 在 Y 位点和 Z 位点上均有分布^[29]。根据 Mossbauer 谱测试结果可判断 Fe 的价态以及其在 Y 位点和 Z 位点上的分布情况, 测试结果如图 1 所示。根据 Mossbauer 谱参数对 Fe 的种类进行了归属判断(见表 2), 结果表明, 6 种电气石均含有 2 种价态的 Fe, 且主要占据在 Y 位点上, 其中 GX-1 电气石的 Z 位点上含有 36.29% 的二价铁, 此情况通常出现在铁含量较高的铁电气石中。

表 1 电气石样品的化学成分

Table 1 Chemical analyses of tourmaline samples

w/%

Component	HB-1	HB-2	XJ-1	XJ-2	YN-1	GX-1
SiO ₂	35.45	35.67	36.58	36.59	35.2	33.82
Al ₂ O ₃	30.54	31.67	31.91	31.49	30.39	30.06
Fe ₂ O ₃	9.45	3.60	2.03	2.54	0.74	1.60
FeO	2.98	3.75	2.12	3.02	13.22	13.95
CaO	1.29	0.99	1.33	2.16	0.31	0.78
MgO	2.64	7.43	7.94	7.6	1.12	0.96
K ₂ O	0.39	0.28	0.29	0.27	0.33	0.3
Na ₂ O	2.01	2.12	2.16	1.72	2.00	1.93
TiO ₂	0.97	0.37	0.87	0.71	0.69	0.87
P ₂ O ₅	0.19		0.21	0.02	0.04	
B ₂ O ₃	9.82	9.99	9.93	10.46	9.91	9.72
MnO	0.33	0.04	0.01	0.02	0.14	0.17
ZnO	0.12	0.02	0.01	0.02	0.10	0.05
Li ₂ O	0.08			0.02	0.16	0.04
F	0.23				0.24	0.43
H ₂ O	2.13	1.65	1.96	1.82	2.63	2.95
Total	98.62	97.58	97.35	98.46	97.22	97.63

Note: The contents of Fe with different valence states were calculated based on Mossbauer spectra results. w is mass fraction.

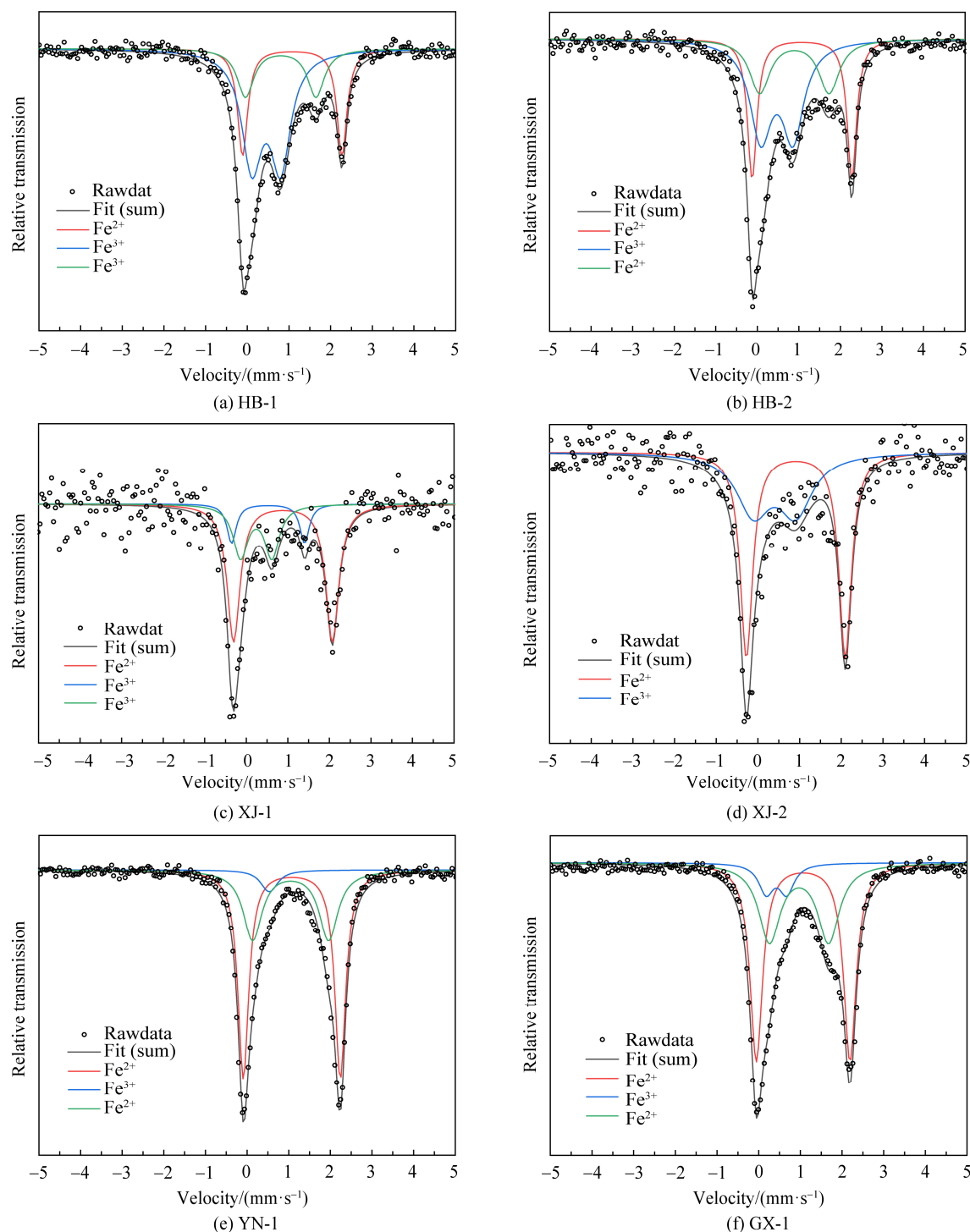
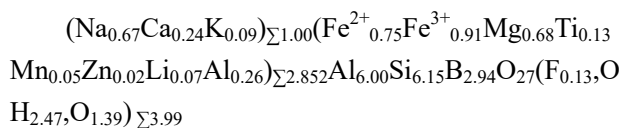


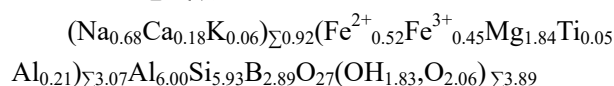
图 1 6 种电气石的 Mossbauer 谱
Fig. 1 Mossbauer spectra of the six tourmaline samples

根据电气石的化学成分和结构占位分析结果,以 $Y+Z+T=15\text{apfu}$ (atoms per formula unit) 公式为基准计算出电气石的晶体结构化学式^[17, 24, 30], 结果如下:

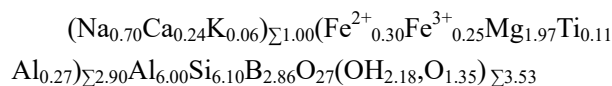
HB-1 电气石:



HB-2 电气石:



XJ-1 电气石:



XJ-2 电气石:

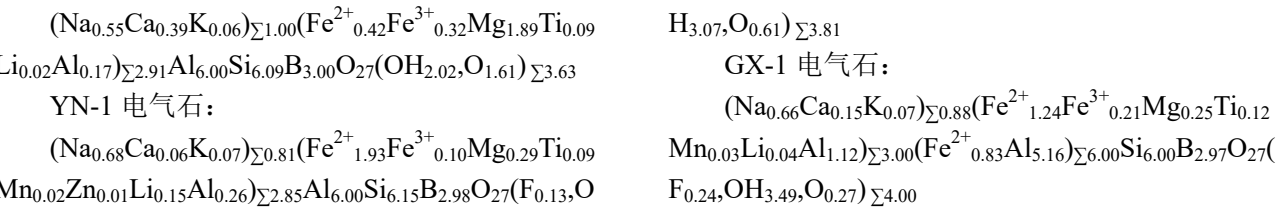


表 2 电气石样品的 Mossbauer 谱参数
Table 2 Mossbauer parameters of tourmaline samples

Sample	Subspectra	$\delta/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$\Delta/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Area ratio/%	Assignment	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Fe}^{2+})/\%$	$w(\text{Fe}^{3+})/\%$	$w(\text{Fe}^{2+})/\%$		$w(\text{Fe}^{3+})/\%$	
									Y	Z	Y	Z
HB-1	Doublet (1)	1.079 79	2.385 24	25.94	YFe^{2+}	8.93	4.02	4.91	4.02		4.91	
	Doublet (2)	0.454 62	0.690 53	54.97	YFe^{3+}							
	Doublet (3)	0.801 90	1.691 40	19.10	YFe^{2+}							
HB-2	Doublet (1)	1.075 75	2.400 12	29.50	YFe^{2+}	5.43	2.91	2.52	2.91		2.52	
	Doublet (2)	0.470 84	0.775 39	46.32	YFe^{3+}							
	Doublet (3)	0.892 47	1.669 85	24.18	YFe^{2+}							
XJ-1	Doublet (1)	0.883 06	2.376 41	61.20	YFe^{2+}	3.07	1.88	1.19	1.88		1.19	
	Doublet (2)	0.524 99	1.756 00	12.50	YFe^{3+}							
	Doublet (3)	0.239 36	0.754 30	26.30	YFe^{3+}							
XJ-2	Doublet (1)	1.076 52	2.328 74	100.00	YFe^{2+}	2.29	2.29		2.29			
YN-1	Doublet (1)	1.075 14	2.329 61	60.51	YFe^{2+}	10.80	10.28	0.52	10.28		0.52	
	Doublet (2)	0.533 95	0.120 46	4.76	YFe^{3+}							
	Doublet (3)	1.045 34	1.824 93	34.73	YFe^{2+}							
YN-2	Doublet (1)	0.882 42	2.335 61	100.00	YFe^{2+}	1.42	1.42		1.42			
GX-1	Doublet (1)	1.066 95	2.247 65	54.32	YFe^{2+}	11.97	10.85	1.12	6.50	4.35	1.12	
	Doublet (2)	0.425 46	0.492 51	9.39	YFe^{3+}							
	Doublet (3)	0.967 93	1.417 84	36.29	ZFe^{2+}							
XJ-3	Doublet (1)	0.909 60	2.372 07	56.90	YFe^{2+}	4.13	2.35	1.78	2.35		1.78	
	Doublet (2)	0.398 06	1.015 28	43.10	YFe^{3+}							

δ is isomer shift related to α -Fe, and Δ is quadrupole splitting. w is mass fraction.

观察发现，各电气石 Y 位点上元素差异显著。因此，认为由于成分不同而导致的结构变化主要是由 Y 位点元素变化所导致，而 Y 位点上以铁、镁和铝元素为主。在铁镁电气石中，铁含量与镁含量呈负相关关系，铁含量越高、镁含量越低。因此，考虑前人以铁元素为主要对象进行热释电性能研究的可参考性，本工作也以 Fe 为主要分析因素进行讨论。

2.2 电气石结构分析

为了准确分析不同成分电气石的结构特征，通过 X 射线单晶衍射测试分析和结构精修对电气石晶体微结构中各原子点位进行定位，而后通过 Crystal Maker 软件对电气石晶体结构中各原子进行重新标号，整理出相关晶体学参数(附表 1 至附表 3)，并绘制出电气石结构图(见图 2)。

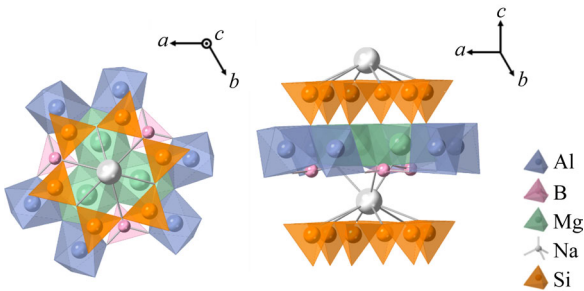


图 2 电气石的晶体结构
Fig. 2 Crystal structure of tourmaline

电气石由多种微结构多面体组成，如图 2 所示。图 2 中灰白色原子为 X 位点，一般由 Na、K、Ca 等原子占据，有时为空位；橙色多面体为[SiO₄]四面体，6 个[SiO₄]四面体环状相接形成 1 个六元环，位于 X 点位下方；绿色多面体为[YO₆]八面体，中心一般由 Fe、Mg、Al、Li、Ti、Mn、Cr 等原子占据，

蓝色多面体为 $[ZO_6]$ 八面体, 中心一般由 Al 原子占据, 有时会与 Y 位点上的 Fe 发生互换, 3 个 $[YO_6]$ 八面体和 6 个 $[ZO_6]$ 八面体位于统一平面, 处在硅氧六元环下方; 粉色三角形为 $[BO_3]$ 三角形, 位于 $[YO_6]$

八面体与 $[ZO_6]$ 八面体之间, 由于电气石的结构扭曲, 硼原子一般会偏离三角形平面, 形成四面体^[17, 24]。由于电气石各端元位点的阳离子不同, 其微观结构存在一定差异, 可通过其晶体学参数表现出来。

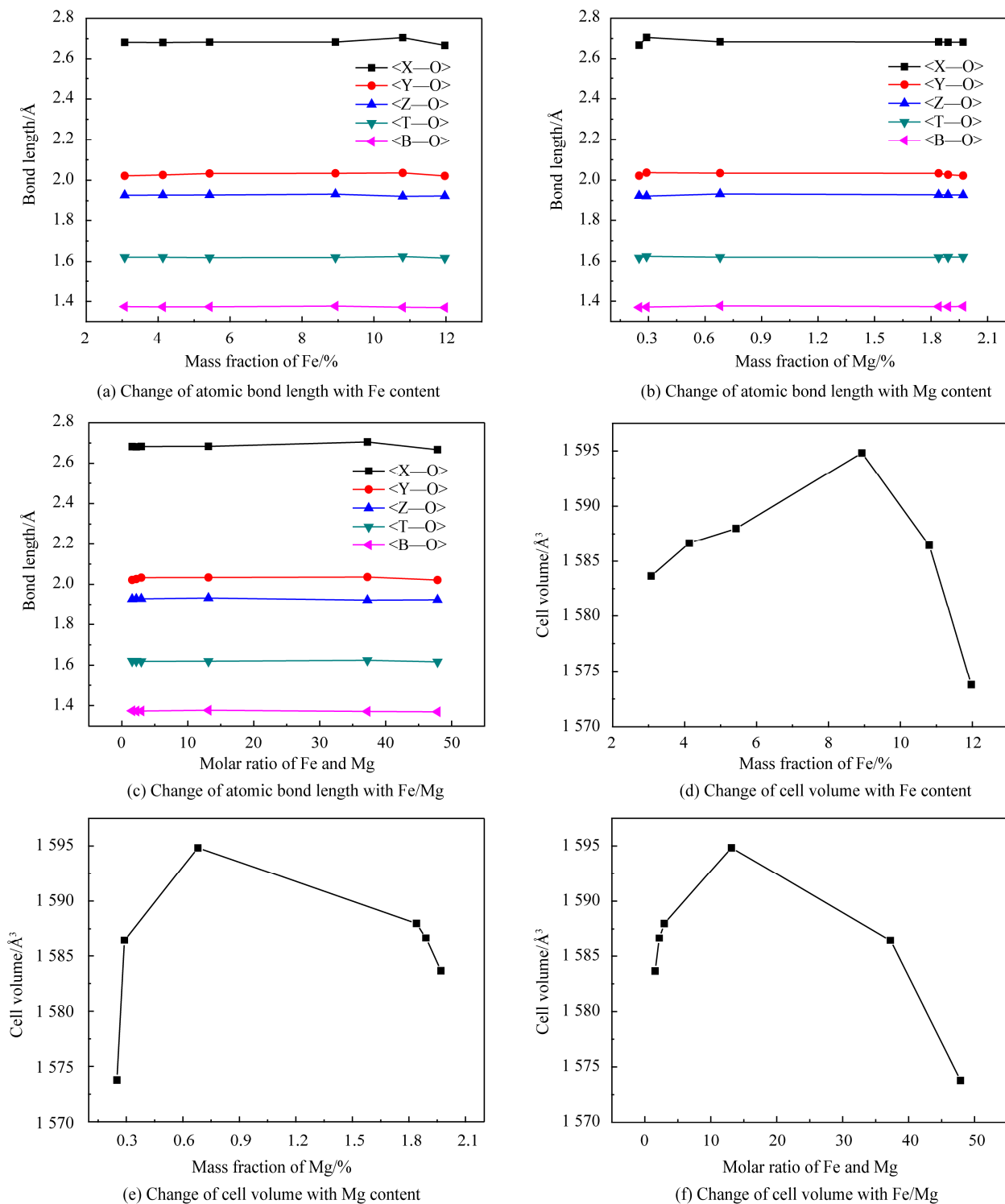


图 3 电气石原子键长与晶胞体积随成分的变化

Fig. 3 Atomic bond length and cell volume of tourmaline varying with composition

观察不同成分电气石原子键长(见图 3)与晶胞体积(见附表 1)随 Y 位点主要元素变化的规律, 发

现电气石中 Fe、Mg 等元素含量与各多面体键长和晶胞体积存在一定关系。Fe 含量升高或 Mg 含量升

高时, 电气石晶胞体积均显示出先增大后减少的趋势。因此, 将铁镁比例不同的电气石分开讨论更为合适。分析认为: 1) 在 Fe 含量高于 Mg 含量的电气石中, 晶胞体积随 Mg 含量升高而增大。这是由于 Mg 离子半径一般大于 Fe 离子, Mg 离子的增加理论上使得平均键长增大, 晶胞体积也随之增大; 2) 在 Mg 含量高于 Fe 含量的电气石中, 晶胞体积随 Fe 含量升高而增大。这是由于 HB-2、XJ-1 和 XJ-2 3 种电气石 Mg 含量接近, 此时 Y 位置含量差异较

大的元素为 Fe 和 Al, 而 Fe 离子半径大于 Al 离子, 越多 Fe 占据位点, 晶胞体积则相对增大, 因此晶胞体积呈现出随铁升高而升高的趋势。

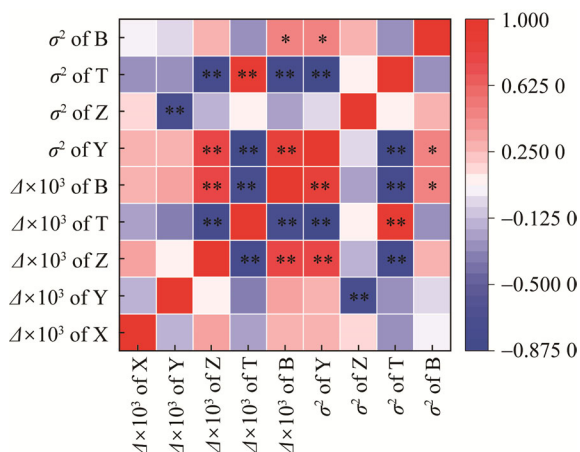
2.2.1 电气石晶体结构扭曲分析 由于各电气石成分不同, 其结构必然存在差异^[17, 24, 27]。基于附表 2 和附表 3 中的原子键长、键角结构参数, 根据式(1)和式(2)计算了电气石多面体键长扭曲参数和键角扭曲参数, 分析关键元素变化对微结构扭曲乃至整个晶体结构扭曲形变的影响, 计算结果如表 3 所示。

表 3 6 种电气石样品中各结构多面体的扭曲参数

Table 3 Distortion parameters of polyhedron in the six tourmaline samples

Sample	$\Delta \times 10^3$ (standard deviation of bond distances)					σ^2 (standard deviation of inter-atomic angles)			
	X	Y	Z	T	B	Y	Z	T	B
HB-1	3.075	0.696	0.379	0.094	0.050	75.483	44.994	9.096	0.163
HB-2	2.781	0.620	0.361	0.083	0.003	74.859	46.125	8.269	0.083
XJ-1	2.902	0.496	0.410	0.093	0.041	76.881	47.642	9.148	1.816
XJ-2	3.006	0.503	0.381	0.084	0.018	76.911	46.828	9.765	1.307
YN-1	1.842	0.671	0.494	0.051	0.182	86.136	45.600	5.746	2.645
GX-1	2.362	0.569	0.335	0.096	0.024	75.800	46.853	10.722	1.891

$\Delta \times 10^3$ is the standard deviation of bond distances; σ^2 is the standard deviation of inter-atomic angles.



* $p < 0.05$ ** $p < 0.01$ ($p < 0.05$ is significantly correlated, $p < 0.01$ is highly significantly correlated)

图 4 各结构多面体扭曲参数间的相关性热图

Fig. 4 Heat map of the correlation between the distortion parameters of polyhedron in tourmaline

结合赵长春^[24]对不同成分电气石中各结构多面体的扭曲参数计算结果, 利用 Spss 软件对各扭曲参数进行相关性分析, 结果如图 4 所示。观察电气石各结构多面体扭曲参数间的相关性热图发现, 除 X 多面体对其他多面体无显著影响外, 其余多面体之间均呈现显著相关性。这是因为电气石结构内部各多面体相互连接、相互影响, 难以准确判定某一多面体的变化规律。因此, 接下来重点分析电气石 Y 位主要占位元素对其多面体扭曲的影响, 判断其多面体扭曲的大致变化规律。

电气石 Y 位主要由 Fe、Mg 和 Al 等元素占据, 而本工作选取的 6 种电气石均含一定量 Ti 元素, 虽含量较低, 但由于其价态(+4 价)较高, 可能会影响电气石结构扭曲, 因此也需讨论。除了样品 HB-2 中 Y 位 Ti 原子比仅为 0.05 外, 其他 5 种样品 Ti 含量相近。6 种样品中 Ti 含量均较低, 对多面体键长扭曲影响不大, 但由于其具高价态, 对键角扭曲可能有一定影响; HB-2 电气石 Y 多面体键角扭曲较低, 是由于 Ti 含量较低所致。观察 6 种电气石端元占位发现, 除了 GX-1 电气石 Y 位含较高含量 Al 以外, 其余 5 种电气石 Al 含量相对较低且相近; GX-1 电气石 Y 位 Al 离子占位较多主要是因为部分 Fe 离子占据在 Z 位上。由于 GX-1 电气石中 Y-Z 位置上的 Fe-Al 离子换位, 使得连接 Y 和 Z 多面体的 O6 偏移较大, 导致 T 多面体键长和键角扭曲增强, 从而增强电气石整体结构扭曲。因此在铁镁电气石种属中, Y 位置含有较高量 Al 将增强电气石结构扭曲。然而, 6 种电气石种 Y 位置主导元素仍然是 Fe 和 Mg 2 种元素, 应重点关注主导元素影响下的多面体扭曲变化规律。

6 种电气石的 Fe 含量和 Mg 含量呈现负相关关系, 因此仅讨论 Fe 元素影响下电气石多面体扭曲的变化规律即可, 结果见图 5。结果表明, 随着 Fe 含量升高, X 多面体的键长扭曲参数呈现下降趋势; Y 多面体的键长扭曲参数先上升后下降, 而键角扭曲参数先下降后上升; Z 多面体的键长和键角扭曲

参数先下降后上升; T 多面体键长和键角扭曲参数先下降后上升; B 多面体键长和键角扭曲参数先下降后上升。可见, 键长扭曲参数与键角参数的变化趋势基本一致, 电气石 Y、Z、T、B 多面体的扭曲变化趋势基本一致, 某一多面体扭曲的增强也会导致其他多面体扭曲增强。

以 Fe 为主导进行分析, 发现随着 Fe^{2+} 含量升

高; Y 多面体键长和键角扭曲参数呈现上升趋势; 随着 Fe^{3+} 含量升高, Y 多面体键长扭曲参数先下降后上升, 键角扭曲参数呈现下降趋势。在 Fe 含量高于 Mg 含量的电气石中, Fe^{2+} 含量较高, 且 Z 位含铁时, 多面体扭曲增强。在 Fe 含量低于 Mg 含量的电气石中, 多面体扭曲随 Fe 含量升高而减弱, 随 Fe^{2+} 含量增大而增大。

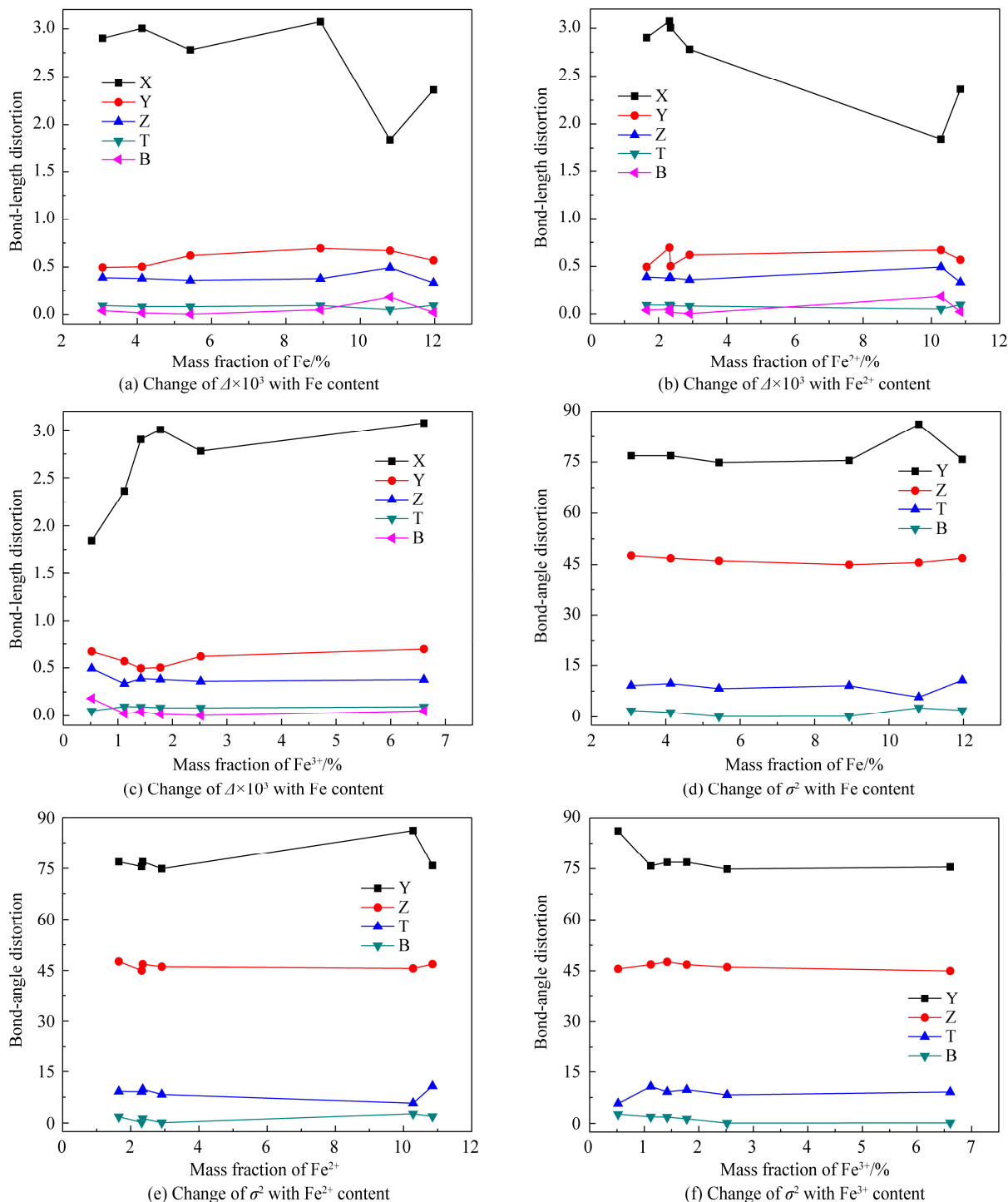
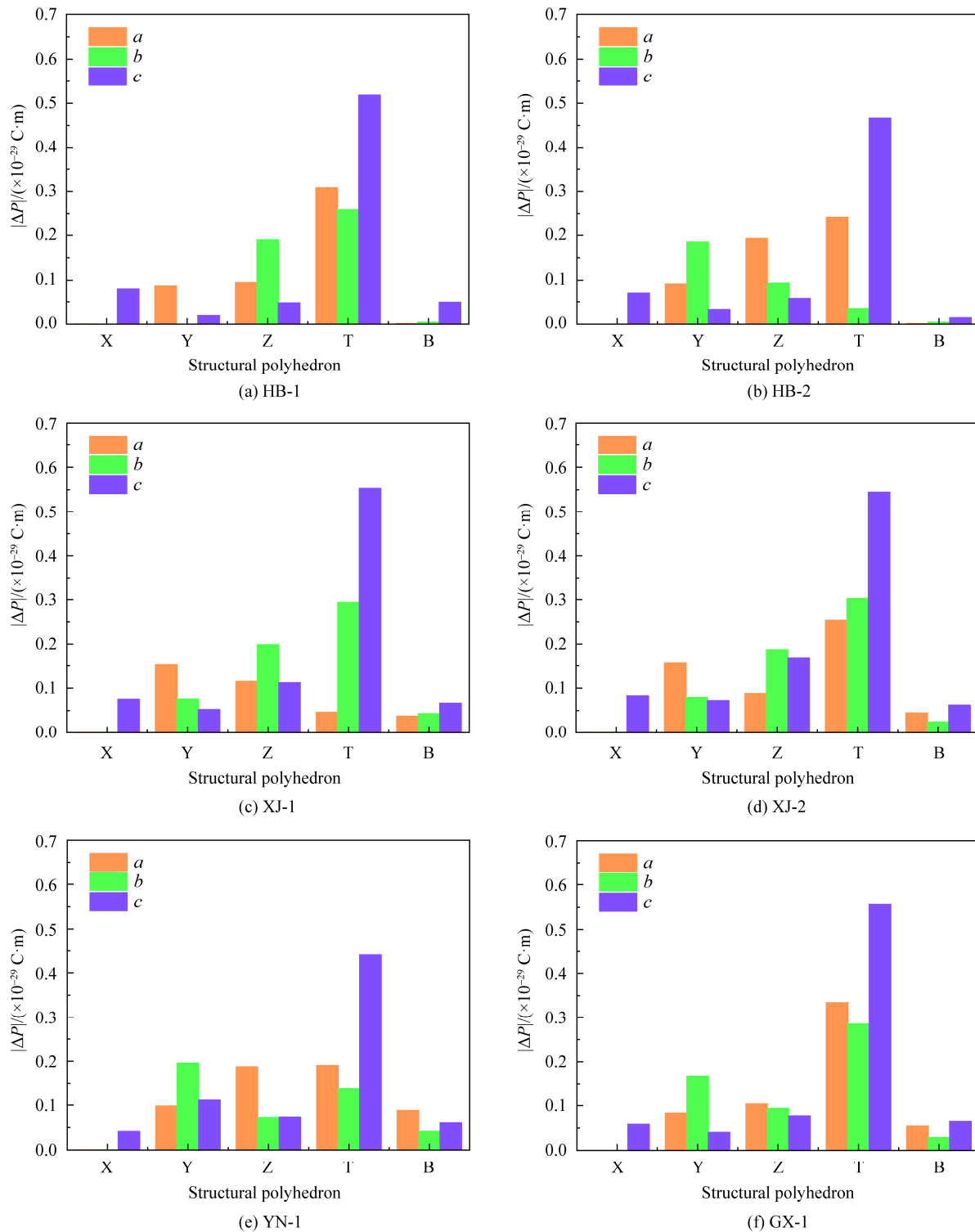


图 5 电气石各结构多面体扭曲参数随 Fe 含量与价态的变化

Fig. 5 Distortion parameters of tourmaline polyhedron varying with iron speciation

2.2.2 电气石的固有电偶极矩 为了比较因不同成分电气石结构差异而引起的性能变化, 引入固有电偶极矩表达电气石结构差异的总和并预测其性能变化。前人^[24-25]认为电气石沿其对称轴(c 轴)的极性电学性质比其它方向强得多, 并通过性能测试证明

c 轴方向的性能比其它方向更强。本工作根据 6 种电气石的空间坐标位置(见附录 4 至附表 11), 通过式(4)计算了各多面体在不同方向(沿 a 、 b 、 c 晶轴方向)上的电偶极矩和单位晶胞的总电偶极矩, 结果见图 6 和附表 10。



ΔP is intrinsic dipole moment of polyhedron.

图 6 电气石晶体各方向上的固有电偶极矩

Fig. 6 Intrinsic electric dipole moment of tourmaline crystal in different direction

计算结果表明 6 种电气石其沿 c 轴方向上的总固有电偶极矩远大于沿 a 、 b 轴方向, T 多面体是固有电偶极矩的最大贡献者, 这可能是由于 T 多面在电气石晶体结构中较多, 且 T 多面体的中心点位 Si 离子一般为 +4 价, 带电荷量也较高。电气石总电偶极矩变化与 T 多面体电偶极矩变化规律基本一致。电气石晶体沿 c 轴旋转对称, 硅氧六元环以及 Y、Z、B 多面体等微结构均沿 c 轴旋转对称, 形成环状排列, 由于这种旋转对称结构, 导致其沿 a 、 b 轴方向上各多面体产生的电偶极矩相互抵消, 使得总固有电偶极矩小。此结果从电偶极矩角度证明了电气石 c 轴方向的自发极化性强于柱面。

基于电气石 c 轴方向电偶极矩计算结果可以看出, 多面体扭曲越强, 其电偶极矩越大。在 Fe 含量低于 Mg 含量的电气石中, X 多面体固有电偶极矩随 X 多面体的 $\Delta \times 10^3$ 参数增高而增高; Y、Z、T、B 等多面体电偶极矩受 $\Delta \times 10^3$ 和 σ^2 双重影响, 总体上显现出随扭曲参数增高而增大。据 2.2.1 小节分析结果可知, 在 Fe 含量低于 Mg 含量的电气石中, 电气石结构扭曲随铁含量的升高而减弱, 因此其固有电偶极矩也呈现出随铁含量的升高而降低的趋势。同理可知, 在 Fe 含量高于 Mg 含量的电气石中, Fe^{2+} 含量较高, 且 Z 位含铁时, 电气石多面体扭曲增强, 此时电气石具有最大的固有电偶极矩。6 种电气石固有电偶极矩由强到弱顺序为: GX-1, YN-1, XJ-1, HB-1, XJ-2, HB-2, 推测其自发极化性能也遵循此顺序。

2.3 电气石的自发极化性分析

在没有外电场作用时, 晶体中存在着由于电偶极子的有序排列而产生的极化, 称为自发极化^[31-32]。自发极化是由晶体的内部结构特点造成的, 其与晶体的固有电偶极矩正相关^[33-34]。本工作采用碱溶液测试法测定了电气石粉末颗粒的自发极化强度。基于电气石密度、颗粒粒度和电导率差测试数据, 按公式 5 计算自发极化强度, 结果如表 4 所示, 发现 6 种电气石样品的自发极化性从大到小为: GX-1, YN-1, XJ-1, HB-1, XJ-2, HB-2, 与 2.2.2 小节根据固有电偶极矩所做推测一致。

2.4 电气石 Y 位阳离子主导的构效关系

通过 2.2 和 2.3 节的分析讨论, 基本得到铁镁电气石等常见电气石自发极化性能随 Fe 元素的变化规律。为了预测不同成分铁镁电气石的性能强弱, 结合现阶段电气石成分-结果-性能的关系研究结果与前人研究数据判断以 Fe 元素为主要影响因素的电气石构效关系。

表 4 电气石样品的自发极化强度

Table 4 Spontaneous polarization intensity of tourmaline samples

Sample	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$D/\mu\text{m}$	$\Delta\sigma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	$P_s/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$
HB-1	3.10	6.12	30	0.046 2
HB-2	3.09	6.05	26	0.039 5
XJ-1	3.15	6.17	30	0.047 4
XJ-2	3.14	6.1	27	0.042 0
YN-1	3.11	6.15	31	0.048 2
GX-1	3.08	5.42	37	0.050 2

ρ is the density of tourmaline. D is the particle size of tourmaline powder. $\Delta\sigma$ is the difference of conductivity. P_s is the spontaneous polarization intensity.

电气石 Y 位占位元素比例是影响微结构变化的主要因素, 因此 Y 位阳离子主导着电气石性能变化趋势。对于铁镁电气石系列, 其 Y 位点上主要占据 Fe 原子和 Mg 原子, Mg/Fe 比例变化将直接影响 Y 多面体伸缩形变, 导致电气石结构变化。通过 2.2 和 2.3 节的分析讨论, 已初步推测出铁镁电气石自发极化性随 Y 位主导元素的变化规律, 但本工作中只有 6 种电气石, 不能准确判断出 Mg/Fe 比例的拐点。因此, 将本工作数据与前人^[24]研究数据结合做图, 观察不同 Mg/Fe 摩尔比下电气石固有电偶极矩变化趋势(见图 7), 结果表明, 当 Mg/Fe 摩尔比小于 1 时, 电气石的固有电偶极矩随 Fe 含量的减小而减小, 推测这是由于 Fe^{2+} 的含量降低, 导致了结构扭曲的减弱; 当 Mg/Fe 摩尔比大于 1 时, 电气石的固有电偶极矩随 Fe 含量的减小而增大, 此趋势与 2.2 节分析结果一致, 在 Fe 含量低于 Mg 含量的电气石中, Fe 含量越低, 结构扭曲越强, 则固有电偶极矩越大; 但当 Mg/Fe 摩尔比大于 2 后, 其固有电偶极矩的上升趋势则趋于平稳。而电气石固有电偶极矩与自发极化性为正相关关系, 因此电气石自发极化性能随 Mg/Fe 摩尔比变化与上述趋势一致。

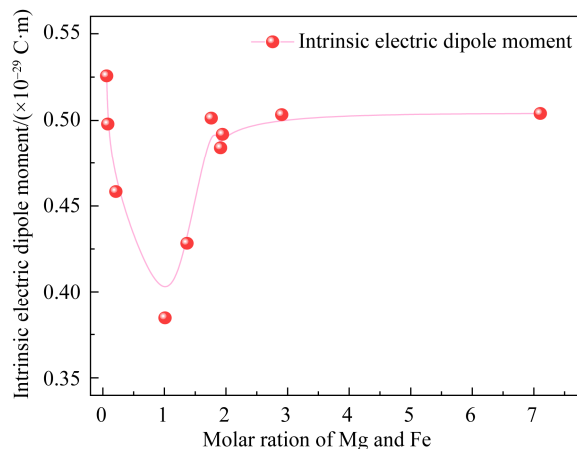


图 7 电气石固有电偶极矩随 Mg/Fe 摩尔比的变化
Fig. 7 Variation of intrinsic electric dipole moment of tourmaline with Mg/Fe mole ratio

3 结论

以铁镁电气石为研究对象,进行了全成分、物相、结构和性能分析,观察不同成分电气石中端元离子占位对电气石结构的影响;研究因关键元素差异所致的结构变化与晶向对其自发极化性的作用,阐明不同种属电气石成分–结构–性能的影响控制过程,并以此为基础结合实际成分数据探明铁镁电气石种属的构效关系。主要得到以下结论:

1) 从电偶极矩角度证明了电气石 *c* 轴方向自发极化性强于柱面。电偶极矩计算结果表明,电气石其沿 *c* 轴方向上的总固有电偶极矩都远大于沿 *a*、*b* 轴方向, *T* 多面体是电气石固有电偶极矩的最大贡献者。由于电气石的环状结构,所以沿 *a*、*b* 轴方向上各个多面体产生的固有电偶极矩相互抵消,导致总固有电偶极矩极小。

2) 多面体扭曲越强,固有电偶极矩越大,自发极化性越强。在 *Fe* 含量低于 *Mg* 含量的电气石中,结构扭曲随铁含量的升高而减弱,固有电偶极矩也呈现出随铁含量的升高而降低的趋势。在 *Fe* 含量高于 *Mg* 含量的电气石中, Fe^{2+} 含量较高,且 *Z* 位含铁时,多面体扭曲和固有电偶极矩增强。6 种电气石样品的固有电偶极矩从大到小依次为: GX-1, YN-1, XJ-1, HB-1, XJ-2, HB-2, 其自发极化性能强弱也遵循此排序。

3) 铁镁电气石种 *Y* 位阳离子主导的电气石构效关系为: 当 *Mg/Fe* 摩尔比小于 1 时,电气石自发极化性随 *Fe* 含量的减小而减弱; 当 *Mg/Fe* 摩尔比大于 1 时,自发极化性随 *Fe* 含量的减小而增强; 而当 *Mg/Fe* 摩尔比大于 2 时,其自发极化性上升趋势则趋于平稳。

选取了环境中最常见的铁镁电气石为主要研究对象,阐明其成分–结构–性能的作用关系,并揭示电气石 *Y* 位阳离子主导的构效关系。此分析结果将有助于电气石最佳构型的提出。天然电气石的晶体缺陷和成分不可控限制了电气石在前沿领域的进一步应用,提出最佳构型可为人工合成电气石提供性能可控的成分配方与结构设计,为电气石因端元种属元素或离子占位差异导致的性能改变提供针对性的定位和补充,推动了电气石的人工合成进展。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版(<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.tq.20240822.1329.004>)。

参考文献:

- [1] BOSI F. Octahedrally coordinated vacancies in tourmaline: A theoretical approach[J]. *Mineral Mag*, 2010, 74(6): 1037–1044.
- [2] BERRYMAN E J, WUNDER B, ERTL A, et al. Influence of the X-site composition on tourmaline's crystal structure: Investigation of synthetic K-dravite, dravite, oxy-uvite, and magnesio-foitite using SREF and Raman spectroscopy[J]. *Phys Chem Miner*, 2016, 43(2): 83–102.
- [3] V.V. HINSBERG, D. HENRY, and H. MARSCHALL. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment[J]. *Elements*, 2010, 49: 1.
- [4] HENRY D J, DUTROW B L. Tourmaline studies through time: Contributions to scientific advancements[J]. *J Geosci-czech*, 2018, 63: 77–98.
- [5] BOSI F, LUCCHESI S. Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability[J]. *Am Mineral*, 2015, 92(7): 1054–1063.
- [6] CHANDRA S P, JÜRGEN S. Elastic and piezoelectric constants of tourmaline single crystals at non-ambient temperatures determined by resonant ultrasound spectroscopy[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(1): 13516.
- [7] HAWTHORNE F C, DIRLAM D M. Tourmaline the indicator mineral: From atomic arrangement to Viking navigation[J]. *Elements*, 2011, 7(5): 307–312.
- [8] HATERT F, BURKE E. The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended[J]. *Can Mineral*, 2008, 46(3): 717–728.
- [9] HENRY D J, NOVÁK M, HAWTHORNE F C, et al. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals[J]. *Am Mineral*, 2011, 96(5–6): 895–913.
- [10] J. LI and S. TABASSUM. Synergism of uncoupler dicoumarin and nonmetallic mineral tourmaline for the sewage sludge treatment process: Reducing sludge generation[J]. *Clean Eng Technol*, 2020, 1: 100013.
- [11] TZENG J H, WENG C H, YEN L T, et al. Inactivation of pathogens by visible light photocatalysis with nitrogen-doped TiO_2 and tourmaline-nitrogen Co-doped TiO_2 [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 118979.
- [12] MAO H W, MA P B, JIANG G M. Filtration property of monofilament core-shell mesh fabric treated via tourmaline hot coating[J]. *Autex Res J*, 2018, 19(2): 127–133.
- [13] NESSE W D. Introduction to mineralogy[M]. New York: Oxford University Press, 2000.
- [14] LANG S B. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool[J]. *Phys Today*, 2005, 58(8): 31–36.
- [15] LANG S B, MUENSIT S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers[J]. *Appl Phys A Mater Sci Process*, 2006, 85(2): 125–134.
- [16] T. KUBO. Engineering application of solid state physics. Interface activity of water given rise to by tourmaline[J]. *Solid State Phys.*, 1989, 24: 303–313.
- [17] 陈禹衡. γ 射线辐照对电气石微观结构特征及电性能的影响研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.
CHEN Yuheng. Effect of γ ray irradiation on microstructure and electrical properties of tourmaline[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [18] 丁燕, 梁金生, 冯艳文, 等. 电气石微粒的自迁移研究[J]. *人工晶体学报*, 2004, 33(3): 428–431.
DING Yan, LIANG Jinsheng, FENG Yanwen, et al. *J Synth Cryst*, 2004, 33(3): 428–431.

- [19] DIETRICH R V. The tourmaline group[M]. New York: Springer, 1985.
- [20] MENG J, LIU J, and HUO X, et al. Conductivity method of alkaline solution in evaluating the spontaneous polarization property of tourmaline[J]. *Appl Mech Mater*, 2013, 320: 584–589.
- [21] ZHOU Y, ZHU D, ZHANG X, et al. Effect of spontaneous polarization of tourmaline on the grain growth behavior of 3YSZ powder[J]. *J. Am. Ceram.*, 2022(6): 105.
- [22] 冀志江. 电气石自极化及应用基础研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2003.
- JI Zhijiang. Studies on the spontaneous polarity of tourmaline and its applied foundation[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2003.
- [23] HAWKINS K D, MACKINNON I D R, SCHNEEBERGER H. Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline[J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 491–501.
- [24] 赵长春. 铁—镁电气石热释电性能的机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- ZHAO Changchun. Study on pyroelectric properties mechanism of schorl-dravite tourmalines[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011.
- [25] 张福学. 现代压电学-中册[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [26] ERTL A, HUGHES J M, PERTLIK F, et al. Polyhedron distortions in tourmaline[J]. *Can Mineral*, 2002, 40(1): 153–162.
- [27] 张丹. 铁对电气石结构、固有电偶极矩及热释电性能的影响[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2007.
- ZHANG Dan. Effect of iron on the structure, intrinsic electric dipole and pyroelectric properties of tourmaline[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007.
- [28] 李雯雯, 张晓晖, 吴瑞华, 等. 不同种属电气石的压电效应及磁性性质的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(6): 1116–1121.
- LI Wenwen, ZHANG Xiaohua, WU Ruihua, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2007, 26(6): 1116–1121.
- [29] 郭昀, 桑文斌, 王汝成, 等. 电气石晶体穆斯堡尔谱特征的聚类分析[J]. *功能材料*, 2008, 39(12): 2113–2116.
- GUO Yun, SANG Wenbin, WANG Rucheng, et al. *J Funct Mater*, 2008, 39(12): 2113–2116.
- [30] 何光辉. 电气石微结构分类及其改色改性研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2017.
- HE Guanghui. The microstructure classification, color alteration and modification of tourmaline[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2017.
- [31] 周毅. 压电热电动态型同位素电池换能组件与结构的优化设计研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- ZHOU Yi. Optimal design of energy converters of dynamic radioisotope piezo-thermoelectric generator[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [32] 沈恋, 郑允星, 赵长春. 电气石自发极化特性的研究及发展现状[J]. *中国科技信息*, 2009(7): 38.
- SHEN Lian, ZHENG Yunxing, ZHAO Changchun. *China Sci Technol Inf*, 2009(7): 38.
- [33] 吕宇强. 先驱体法合成 PZT-PMN 系统压电陶瓷性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- LYU Yuqiang. Study on property of piezoelectric ceramic material of PZT-PMN system prepared by precursor method[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.
- [34] 张琳. 锆钛酸铅陶瓷材料的拉曼散射研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- ZHANG Lin. The Raman scattering study of PZT ceramics[D]. Changchun: Jilin University, 2006.

Structure–Function Relationship of Fe–Mg Tourmaline Dominated by Positive Ion in Y Site

ZHOU Lin¹, ZHANG Wei², ZHOU Lei³, GUO Ming^{1, 4}, DONG Faqin¹, KOTOVA Elena Leonidovna⁵,
KOTOV Leonid Nafanailovich⁶

- (1. Key Laboratory of Waste Solid Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Mianyang 621010, Sichuan, China;
2. Analysis and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
3. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 4. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 5. Mining Museum, St. Petersburg Mining University, St Petersburg 199106, Russia; 6. Department of Radiophysics and Electronics, Syktyvkar State University, Syktyvkar 167001, Russia)

Extended Abstract

Introduction Tourmaline is a kind of borosilicate mineral with complex structure and composition, which is used in the fields of functional materials, environmental protection and healthcare. Since the positive and negative charge centers of tourmaline do not coincide, tourmaline has a natural spontaneous polarization that is one of the most important properties, having its application in various fields. In previous studies, the changes of element occupancy, valence proportion of key elements and crystal structure parameters in tourmaline cause the lattice distortion, resulting in a change of spontaneous polarization intensity. It is thus of great significance to reveal the relationship among the composition, structure and property of tourmaline. In this paper, the control path along iron speciation-microstructure-spontaneous polarization of Fe-Mg tourmaline was investigated to clarify the structure-activity relationship dominated by cation occupancy in Y-site of tourmaline and propose the optimal configuration of tourmaline with the excellent performance.

Methods Six single crystals of tourmaline samples with different Fe contents were collected from different locations in China (*i.e.*, Hebei province, Xinjiang province, Yunnan province and Guangxi province), respectively. After digestion, the chemical compositions

of the samples were determined by ICP. The natural tourmaline was crushed by a model RH-800 high-speed multifunctional pulverizer (Zhejiang Ronghao Industry and Trade, China), and ground by a model XPM-Φ100×4 planetary miller (Wuhan Prospecting Machinery Factory, China). The composition of tourmaline was determined by a model 7700x inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Agilent Co., USA). The crystallographic structure of tourmaline was examined by a model X'Pert PRO X-ray diffractometer (XRD, PANalytical B.V., the Netherlands) with Cu K α radiation over a 2θ range between 3° and 80°. The occupancy of Fe²⁺ and Fe³⁺ at Y and Z sites of tourmaline was characterized by a model MVT-1000 Mossbauer spectrometer (Wissel Co., Germany). The crystal structure of tourmaline was characterized by a model Smart APEX-CCD X-ray single-crystal diffractometer (Bruker Co., Germany) with Mo K α radiation, and the structure refinement was completed by a crystallography software named SHELXS-97. The spontaneous polarization intensity was measured quantitatively and indirectly by an alkali solution method.

Results and discussion The structure difference due to different composition of tourmaline is mainly caused by the element change in Y site, in which Fe element plays a crucial role. Based on the calculation of intrinsic electric dipole moment, the spontaneous polarization intensity of tourmaline along the *c*-axis is more intense than that in other directions (cylinder), and the T polyhedron is the largest contributor to the intrinsic electric dipole moment of tourmaline. The intrinsic electric dipole moments generated by each polyhedron along the *a* and *b* axes cancel each other due to the toroidal symmetrical structure of tourmaline, resulting in a small total intrinsic electric dipole moment.

The intrinsic electric dipole moment and the spontaneous polarization intensity of the six tourmaline samples are in the order GX-1>YN-1>XJ-1>HB-1>XJ-2>HB-2. The more intense the polyhedral distortion is, and the larger the intrinsic electric dipole moment and the more intense the spontaneous polarization will be. For tourmalines with Fe content that is higher than Mg content, the polyhedron distortion of tourmaline and the intrinsic electric dipole moment increase with the increase of Fe²⁺ content and iron atom in Z site. For tourmalines with Fe content that is lower than Mg content, the structure distortion and the intrinsic electric dipole moment decrease with the increase of Fe content, and increases with the increase of Fe²⁺ content.

For the Fe–Mg tourmalines, the Y site is mainly occupied by Fe atoms and Mg atoms, and the change of Mg/Fe molar ratio directly affects the expansion and deformation of Y polyhedron, resulting in the change of tourmaline structure. After the intrinsic electric dipole moment of tourmaline is analyzed at different Mg/Fe ratios, the intrinsic electric dipole moment of tourmaline decreases with the decrease of Fe content when the molar ratio of Mg/Fe is less than 1. This is due to the decrease of Fe²⁺ content, leading to the weakening of structural distortion. The intrinsic electric dipole moment of tourmaline increases with the decrease of Fe content when the Mg/Fe molar ratio is greater than 1, which is consistent with the previous results. For tourmaline with Fe content that is lower than Mg content, the lower the Fe content is, and the more intense the structural distortion and the greater the inherent electric dipole moment will be. When the Mg/Fe molar ratio is greater than 2, the intrinsic electric dipole moment and the spontaneous polarization intensity of tourmaline at different Mg/Fe molar ratios become stable.

Conclusions For tourmalines with Fe content that was higher than Mg content, the cell volume increased with the increase of magnesium content, and the polyhedron distortion of tourmaline and the intrinsic electric dipole moment increased with the increase of Fe²⁺ content and iron atom in Z site. For tourmalines with Fe content that was lower than Mg content, the cell volume increased with the increase of Fe content, the structural distortion and the intrinsic electric dipole moment decreased with the increase of Fe content, and increased with the increase of Fe²⁺ content. The results of spontaneous polarization test showed that the characteristic properties of tourmaline were consistent with the intrinsic electric dipole moment. The configuration structure–function relationship of tourmaline with Fe as a main factor was revealed *via* analyzing the variation trend of intrinsic electric dipole moment under the dominance of Y-end positive ion. The performance of tourmaline decreased with the decrease of Fe content when the Mg/Fe molar ratio was less than 1. The performance of tourmaline increased with the decrease of Fe content when the Mg/Fe molar ratio was greater than 1. The spontaneous polarization increased when the Mg/Fe molar ratio was greater than 2.

Keywords iron–magnesium tourmaline; positive ion in Y site; spontaneous polarization; structure–function relationship