数値計算による状態図の作製とその天然の 結晶作用研究への応用

Ab-An-Di 系 の 場 合

CONSTRUCTION OF MATHEMATICAL MODEL OF PHASE DIAGRAM AND ITS
APPLICATION TO THE STUDY OF NATURAL CRYSTALLIZATION PROCESS:
A CASE STUDY ON THE SYSTEM Ab-An-Di AT ONE ATMOSPHERE

山 崎 正 男 (Masao Yamasaki)*
坂 野 昇 平 (Shohei Banno)*

Construction of mathematical models of phase diagrams such as done by Barron (1972 a, b) contributes to the understanding of physicochemical processes in igneous petrogenesis.

In this review, the principles and practice of construction of mathematical models are explained in detail for the system Ab-An-Di. Major features of the ternary phase diagram can be predicted from the phase diagrams of binary systems, Ab-An, An-Di and Di-Ab. Using the model we have constructed, a computer program was prepared to calculate the composition changes of major and trace elements contents in liquid and crystal phases during the maximum fractionation crystallization. The program makes it possible to calculate the fractionation curves for given starting compositions and relate it to various parameters such as percentage solidified, isopleth curves, zonal structure of plagioclase, trace element partition coefficient and so on. The application of the model calculation to the natural igneous processes is also briefly discussed.

1. はじめに

吾々はさきに単純な Ab-An 2 成分系について、最大分別結晶作用の際に生ずる斜長石結晶の累帯構造について検討した (山崎, 坂野, 1972)。さらにこれをより複雑な系について行うため、Di-Ab-An 系を取上げた。この系は Bowen (1915) により状態図が示されて以来、マグマの簡単なモデルとして、教科書にもしばしば引用されて来たが、Kushiro (1973) らの最近の研究でいくつかの重要な改訂が行われ、単純な 3 成分系として扱えぬものであることが明らかになった。しかしその様に複雑な系として扱うことの困難さと、改訂された状態図と Bowen のそれとの差が、Ab 成分に富む領域を除けば、吾々の目的に支障となる程大ではないと判断されることの理由から、吾々は Bowen の状態図に基いてこの系の平衡関係を扱うこととした。

この問題を解くためには、第 1 に相平衡関係を求める

こと、すなわち任意の組成の液について、液相面の温度と共存する固相の組成とを求めること、第 2 に結晶作用に伴う液組成の変化を求めることの二つを行う必要がある。第 1 の過程は与えられた状態図に示された内容、計算機に記憶させることであるから、液相面の温度や共存する固相の組成を、液の組成の適当な関数として与えることによって目的は達せられる。しかし吾々の興味の一つは単純な系での相平衡関係から、複雑な系のそれを熱力学的にどこまで類推出来ると云う点にあるので、Ab-An, Di-Ab, Di-An の各 2 成分系の状態図から、Di-Ab-An 3 成分系の相平衡関係を求めることを試みた。

Barron (1972a, 1972b) は吾々と同様の手法により Di-Ab-An 系をふくめたいくつかの系について状態図を計算により求めるとともに、液と結晶の分別の程度を異にする種々の場合について、結晶作用に伴う液相組成の変化曲線を求めている。彼が得た状態図は吾々が得たもの

* 金沢大学理学部地学教室

とほとんど同じであるが、計算に当り設けられた仮定や、選ばれたパラメーター、具体的な計算方法などが記されて居ない。そこで本稿ではまず相平衡関係を求めるために吾々が行った計算方法を具体的に記述し、最大分別結晶作用の場合についての計算方法ならびにその結果得られた果帯構造パターンなどについて順次記述することにする。

2. 平衡条件の求め方

Di, Ab, An はそれぞれ化学組成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ を表わすものとする。Di-Ab-An 系で液 (L) と斜長石 (Pl) とが平衡に共存する条件は、化学ポテンシャルを μ とすると

$$\mu_{\text{Ab}}^{\text{L}} = \mu_{\text{Ab}}^{\text{Pl}} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{An}}^{\text{L}} = \mu_{\text{An}}^{\text{Pl}} \quad (2)$$

が同時に成立つことである。これらの式を活動度 a , グラム化学式単位 (gfw) の自由エネルギー g で書表わすと

$$g_{\text{Ab}}^{\text{L}} + RT \ln a_{\text{Ab}}^{\text{L}} = g_{\text{Ab}}^{\text{Pl}} + RT \ln a_{\text{Ab}}^{\text{Pl}} \quad (3)$$

$$g_{\text{An}}^{\text{L}} + RT \ln a_{\text{An}}^{\text{L}} = g_{\text{An}}^{\text{Pl}} + RT \ln a_{\text{An}}^{\text{Pl}} \quad (4)$$

を得る。 $g^{\text{L}} - g^{\text{Pl}} = \Delta G$ とおくと

$$\ln \frac{a_{\text{Ab}}^{\text{L}}}{a_{\text{Ab}}^{\text{Pl}}} = \frac{-\Delta G_{\text{Ab}}}{RT} \quad (5)$$

$$\ln \frac{a_{\text{An}}^{\text{L}}}{a_{\text{An}}^{\text{Pl}}} = \frac{-\Delta G_{\text{An}}}{RT} \quad (6)$$

となる。あまり正確さを要しない場合は、 ΔS を一定とおき、融点 T^{m} と ΔS とから

$$\Delta G = -\Delta S (T - T^{\text{m}}) \quad (7)$$

と近似し得る。ゆえに ΔS が知られていれば、温度 T で共存する液と斜長石の組成が求められる。

透輝石が固溶体を作らないとし、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ が含まれること (Kushiro, 1973) の影響等を無視すると、これが液と共存する条件は、

$$\mu_{\text{Di}}^{\text{L}} = \mu_{\text{Di}}^{\text{Cpx}} = g_{\text{Di}}^{\text{Cpx}} \quad (8)$$

$$g_{\text{Di}}^{\text{L}} + RT \ln a_{\text{Di}}^{\text{L}} = g_{\text{Di}}^{\text{Cpx}} \quad (9)$$

$$\ln a_{\text{Di}}^{\text{L}} = -\frac{\Delta G_{\text{Di}}}{RT} \quad (10)$$

で与えられる。ここで Cpx は透輝石を表わす。共融線 (cotectic line) は (5), (6), (10) を連立方程式として

解けば、 T の関数として求まる。上述の結果から、 g が T と圧力 P , また a が T , P と相の化学組成のそれぞれ関数として知られていれば、任意の T と P の条件下で、系の状態を計算により求めることが出来る。

3. 熱力学的定数の選択

使用した 2 成分系状態図は、Ab-An 系 (Bowen, 1913), Di-Ab 系および Di-An 系 (Bowen, 1915) で、これらの系の液相を、それぞれ理想的溶液、対称単純溶液、および非対称単純溶液とみなし、また斜長石を理想的とした。液相中の Di, Ab, An のモル分率をどうとるかは、液の構造が不明なため、一義的にはきめられない。2・3 のモデルについて検討した結果、適当な方法を見出し得なかったため、それぞれ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ をモル単位にとることとした。その結果非理想性のパラメーター W の中には、適切でないモル分率のとり方に起因する見掛けのものも含まれている。2 成分系で求めた W , ΔS を T^{m} とともに第 1 表に示す。

第 1 図。共融線上にある液の結晶作用。液 A と平衡にある斜長石 Pl と透輝石 Di が晶出分離する場合、両者の量比が B の場合に残液組成が共融線上 B' となる。

4. 単純溶液モデルでの平衡条件の表現

斜長石領域における液と斜長石との平衡関係は、組成を与えて式 (5) と (6) を連立方程式として解けばよい。右辺の ΔG は式 (7) を用いて ΔS , T^{m} , T の関数として書直す。斜長石は理想的と考えたので活動度はモル分

率 X に等しいから、たとえば式 (6) は次のように書き表わされる。

$$\ln \frac{X_{An}^L}{X_{An}^{Pl}} = \frac{\Delta S}{RT} (T - T^m) - \ln \gamma_{An}^L \quad (11)$$

ここで $\ln \gamma_{An}^L$ は 3 成分非対称溶液の公式 (Saxena, 1973, II, 40) で次のように与えられる。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma = & X_B^2 \{ W_{AB} + 2 X_A (W_{BA} - W_{AB}) \} \\ & + X_C^2 \{ W_{AC} + 2 X_A (W_{CA} - W_{AC}) \} \\ & + X_B X_C \{ (W_{BA} + W_{AB} + W_{CA} \\ & + W_{AC} - W_{BC} - W_{CB})/2 + X_A (W_{BA} \\ & - W_{AB} + W_{CA} - W_{AC}) + (X_B - X_C) \\ & (W_{BC} - W_{CB}) - (1 - 2 X_A) C \} \quad (12) \end{aligned}$$

上式の C は 3 成分系のパラメーターで、これを無視して Di, Ab, An に対して $RT \ln \gamma$ を書くと次のようになる。 W の添字を, An, Ab, Di に対しそれぞれ N, B, D とすると

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{Di} = & X_{Ab}^2 \cdot W_{DB} \\ & + X_{An}^2 \{ W_{DB} + 2 X_{Di} (W_{ND} - W_{DN}) \} \\ & + X_{Ab} X_{An} (W_{DB} + (W_{DN} + W_{ND})/2) \\ & + X_{An} X_{Ab} X_{Di} (W_{ND} - W_{DN}) \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{Ab} = & X_{Di}^2 W_{DB} \\ & + X_{Di} X_{An} \{ (2 W_{DB} - (W_{DN} + W_{ND}))/2 \} \\ & + X_{Di} X_{An} (X_{An} - X_{Di}) (W_{ND} - W_{DN}) \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{An} = & X_{Ab}^2 W_{DB} \\ & + X_{An}^2 \{ W_{DB} + 2 X_{Di} (W_{ND} - W_{DN}) \} \\ & + X_{An} X_{Ab} \{ W_{DB} + (W_{DN} + W_{ND})/2 \} \\ & + X_{Ab} X_{An} X_{Di} (W_{ND} - W_{DN}) \quad (15) \end{aligned}$$

各成分についての式の形が異なるのは, $W_{BD} = W_{DB}$, $W_{BN} = W_{NB} = 0$ と云う条件が入っているためである。(13), (14), (15) 式の右辺をそれぞれ W_{Di} , W_{Ab} , W_{An} , ある液と透輝石とが平衡に共存する温度を T_{Di} , 斜長石と平衡に共存する温度を T_{Pl} , また $X_{Ab}^{Pl} = 1 - X_{An}^{Pl}$ として上記の結果をまとめると, 平衡条件は次の 3 式で表わされる。

液と透輝石

$$RT_{Di} \ln \frac{X_{Di}^L}{X_{Di}^{Pl}} = \Delta S_{Di} (T_{Di} - T^m) - W_{Di} \quad (16)$$

液と斜長石

$$RT_{Pl} \ln \frac{X_{Ab}^L}{(1 - X_{An}^{Pl})} = \Delta S_{Ab} (T_{Pl} - T_{Ab}^m) - W_{Ab} \quad (17)$$

$$RT_{Pl} \ln \frac{X_{An}^L}{X_{An}^{Pl}} = \Delta S_{An} (T_{Pl} - T_{An}^m) - W_{An} \quad (18)$$

5. 計算方法

与えられた組成 X_{Di}^L , X_{Ab}^L , X_{An}^L の液について, (16) により T_{Di} を, (17) と (18) を連立させて解くことにより T_{Pl} と X_{An}^{Pl} を求めることが出来る。 $T_{Di} > T_{Pl}$, $T_{Di} < T_{Pl}$ の場合, 液はそれぞれ透輝石領域, 斜長石領域内にあり, $T_{Di} = T_{Pl}$ の場合境界線上にある。式 (17) と (18) を連立して解く場合, 解は関関数として表現出来ないで, X_{An}^{Pl} を変数として両式から T_{Pl} を独立に求め逐次近似させる方法により, 数値計算で解を求めた。 $|T_{Pl}^{(7)} - T_{Pl}^{(6)}| < 0.1$ を近似の条件とした。

最大分別結晶作用による液組成の変化は, 次のように行った。原液について, それが属する領域と共存鉱物とを求める。共存鉱物の微量を原液から除去して得られる残液について, その属する領域を求める。領域が原液と同じである時は, 残液を次の段階の液として同じ計算を繰返す。ある段階で残液組成が他の領域に入った場合は, 残液組成が境界線と一致するまで, すなわち $T_{Di} = T_{Pl}$ となるまで除去する結晶量を増減し, 残液を境界線上に載せる。境界線上を進む液の結晶作用は, 第 1 図に示す如く, 液から除去する結晶組成に含まれる透輝石と斜長石との割合を逐次変化させて残液の組成を求め, 残液について求めた T_{Pl} と T_{Di} が, $T_{Pl} = T_{Di}$ となるようにした。結晶作用の程度は, 原液のモル数を 100 とし, 各段階で除去した結晶のモル数を積算したもので表わしてある。各段階で液から除去する結晶の量は, 計算時間等を考慮して, 液のモル数の 0.2% とした。第 2 図に結晶作用に伴う液組成の変化を計算する経過を示す。平衡条件の式を解くプログラムは別にサブルーティンとして組んだ。一つの原液からの成分変化曲線上の他の点を原液として求めた組成変化曲線は, 初めのものと極めて良く一致し, 良好な再現性を示した。

第2図. 最大分別結晶作用計算のフローチャート。④, ⑤の平衡条件の計算は同一のサブルーチンにより行う。

第3図 計算により求めた Di-Ab-An 系の状態図
組成は重量%, 細実線は等温線 ($T^{\circ}\text{C}$)。点
線は最大分別曲線, 鎖線は icophase (同組
成の斜長石結晶と平衡にある液の組成を示
す)。

6. 状態図

第3図に第1表の数値を用い計算により求めた Di-Ab-An 系の状態図を示す。この図には等温線, 境界線のほか, 斜長石領域については最大分別曲線と icophase, すなわち同組成の斜長石と共存する液の組成を示す曲線 (Barron, 1972 a) とが示してある。したがって, 両曲線の交点における最大分別曲線の切線は, その icophase の示す組成の斜長石の点で Ab-An 辺と交わる。

Bowen (1915) および Kushiro (1973) の状態図にお

第1表.

	Ab	An	Di
T^m (K)	1373	1823	1664
ΔS (cal / fwt. deg)	10.0	13.7	11.1
W	Di-Ab	Di-An	An-Di
(cal / fwt)	4000	-1607	-760

ける境界線と今回得られた境界線の位置を第4図に比較して示す。また第5図には境界線上の液と、それと共存する斜長石との組成を示す図を Kushiro (1973) と今回の結果とについて比較して示してある。これらの一致は極めてよいとは云えないが、3つの2成分系の状態図から3成分系の状態図を計算によって求めても、あまり著しい不一致は生じないことを示している。このことは、さらに成分の多い系の状態図を計算によって求めること

第4図. 計算により得られた共融線(実線)と合成実験で決められた共融線との比較。
点線: Bowen (1913), 鎖線: Kushiro (1973)

第5図. 共融線上にある液の斜長石成分と、その液と平衡な斜長石の組成。計算結果(実線)と、実験結果(鎖線, Kushiro, 1973)との比較

の可能性を示している。

実験と計算の相異は、境界線の温度から組成を求める時に大きい、これは境界線が温度に対してゆるく傾斜しているためである。

7. 最大分別結晶作用

いくつかの異った組成を持つ原液について、最大分別結晶作用を行った場合の残液組成の変化を示す曲線を求めた結果を第6図に示す。A~GはAn成分に富む原液

第6図. 種々の組成の原液(白丸)が分別作用最大の条件下で結晶作用を行った場合の残液組成の変化曲線。線上の黒丸は原液量に対する晶出結晶量百分率(モル数), すなわち固化度(percentage solidified)を示す。共融線上の黒丸は同線上にある原液0に対するものである。

の成分変化曲線であり、線上の黒丸は晶出結晶量百分率(原液のモル数を100とする)を示している。さらに境界線上の0を原液にとった場合を一例として示してある。A~Gについては晶出結晶百分率は斜長石領域のみ示した。これらの原液について、原液の60%が晶出した場合を比較してみる。原液の結晶開始からの温度の低下と、An %で表わした晶出斜長石組成の変化を、AおよびGについて比較すると、温度の低下はそれぞれ45°Cと138°C、斜長石の組成変化は5.2%と2.7%である。境界線上の原液0については、温度は1240°Cから1211°Cまで29°C下がり、斜長石組成は70%から55%まで15%変化する。この場合晶出結晶量60%のうち25%が斜長石で、これは原液中の斜長石成分の48%が晶出したことに相当する。Ab-An 2成分系(dry, 1気圧)でこれと同じ組成範囲の斜長石が晶出する場合は、温度は1382°Cから1309°Cまで73°C下がり、原液の33%が晶出する(山崎, 坂野 1972)。

このことは、複雑な組成の系における斜長石の結晶作用を簡単な系を用いて解釈する場合は、定性的な議論し

か出来ないと言うことを物語っている。

8. 斜長石の累帯構造

第7図は第6図に示した原液 A, C, E の結晶作用で晶出する斜長石の累帯構造を示すもので、縦軸は An%, 横軸は結晶中心からの距離に相当する値として、原液中の斜長石成分に対する晶出斜長石の割合 (モル) を、百分率の立方根の尺度で示してある。黒丸は液の組成が境

第7図. 第6図の原液, A, C, E から分別作用最大の条件で累帯構造を作りつゝ成長した斜長石結晶の累帯構造パターン。横軸は原液中の斜長石量に対する晶出斜長石の割合を立方根尺度で示したもので、結晶中心からの半径に相当する。黒丸の点で液は共融線に達し、以後は輝石が平行晶出する。

界線に達した時を示しており、これ以後は輝石と平行晶出した部分である。

この点の前後で成分曲線に変化のないことは注意すべき点である。累帯構造のパターンは2成分系の場合に得られたもの (山崎, 坂野 1972) とよく似ている。以上のことから, XMA を用いて得られる累帯構造の曲線において, 平行晶出の開始した点を読み取ることは期待出来ないことが判る。

9. 微量元素の分別結晶作用

前節までに用いたモデルにより, 微量元素の挙動のいくつかの基本的な特徴を導くことが出来る。微量元素は主成分と比較した場合, 次のような特質をもつ。すなわち濃度が低く, 固相や液相中の主成分の熱力学的性質に影響を与える程充分な量が存在しないため, 系の固相や液相の種類や量を左右しない。そのため微量元素の挙動は固相と液相間での分配関係を定めてやれば直ちに求めることが出来る。

Di-Ab-An 系で Ca をおきかえる元素として Sr や Ba を想定し, それらの微量元素を Tr で表わすことにする。Tr は,

- 1) $\text{TrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 成分として挙動し,
- 2) マグマ中では An 成分と置換し,
- 3) 斜長石成分に対して交換分配係数

$$K_{\text{Tr}} = \left(\frac{X_{\text{Tr}}}{X_{\text{An}}} \right)^{\text{Pl}} / \left(\frac{X_{\text{Tr}}}{X_{\text{An}}} \right)^{\text{L}} \quad (19)$$

が一定であるとした。

マグマの初期の Tr 濃度 X_{Tr} を与えると, 主成分により結晶の生成量が定まり, 分配係数から結晶表面での Tr の濃度 X_{Tr} が求まる。したがって最大分別結晶作用のモデルによって液相の Tr 量の変化を計算することが出来る。

計算結果の地球化学的考察は別に報告する予定であるが, 以下にモデルとして興味ある事柄を解説する。

第8図 Di-Ab-An 系の点Bを原液の組成とする。主成分の変化径路は図に示されている。第9図は液相における Tr の濃度を, 分配係数と固化度の関数として示したものである。図から判るように, X_{Tr}^{L} は2つの極大値を持ち, それぞれ斜長石領域内と, 境界線にある。この結果は, 通常微量元素の挙動を解析するとき用いられる Rayleigh 分別作用のモデルの場合と著しい対照をなしている。

その理由は, 分配係数を式 (19) で定義しているため, 見掛けの分配係数 $D_{\text{Tr}} = X_{\text{Tr}}^{\text{Pl}} / X_{\text{Tr}}^{\text{L}}$ は分配係数 $K_{\text{Tr-An}}$

第8図. 微量成分の計算に用いた原液と、その成分変化曲線を示す。曲線に付した数字は固化度。第9図は原液Bについて、第10図は原液Aについて求めたものを示す。

第9図. 種々の値の分配係数について求めた液の固化度と液中の微量成分の濃度の関係を示す。原液は第8図のB

と

$$D_{Tr} = K_{Tr-An} \cdot \left(\frac{X_{An}^{Pl}}{X_{An}^L} \right)$$

の関係をもつため、分別結晶作用の進行に伴って、

$\left(\frac{X_{An}^{Pl}}{X_{An}^L} \right)$ が次第に増大するのに、Rayleigh モデルにおいては分配係数が固化度の増加に伴い次第に増大する場合を扱っていることになるためである。斜長石領域内では、はじめは $D_{Tr} < 1$ であるが、次第に $D_{Tr} = 1$, $D_{Tr} > 1$ へと変化するため濃度に極大が生じる。

X_{Tr}^L の第二の極大は、微量成分が $TrAl_2Si_2O_8$ として挙動し、液中の An 成分とのみ混合するとしたために生ずる。これは見掛けの分配係数が透輝石の晶出の有無により影響されるため、斜長石との分配平衡を論ずる際の液の Tr 濃度は、 $Tr/(An+Tr)$ で測られるのに対し、 D_{Tr} は実際には $Tr/(An+Tr+Di)$ で測られているため、液の組成が境界線に達する前後で、見掛けの D_{Tr} が不連続的に変化するることによるのである。

このモデルでは、結晶における X_{Tr}^{Pl} も同時に求めら

第10図. 種々の値の分配係数について求めた液の固化度と結晶中の微量成分の濃度との関係を示す。実線: 液と平衡な結晶表面における濃度、破線: 結晶全体についての平均濃度

れる。第10図は原液Aから晶出した場合の斜長石の Tr 量の変化を示す。

最大分別結晶作用の原因を、斜長石結晶における累帯構造の形成による場合と、結晶の沈降や浮上による系からの除去による場合とに分けて考えると、前者では斜長石結晶は、結晶表面における X_{Tr}^{Pl} を示す曲線(実線)

に従った累帯構造を形成しつつ成長する。この場合結晶全体の平均組成は破線で示したようになり、これは天然の斜長石の微量元素を分析する場合しばしば行われるように、結晶全体を分析した場合に得られる値に相当する。結晶の除去による場合は、結晶作用のそれぞれの時期に、第9図の結晶表面における組成に相当する組成の結晶が晶出する。いずれの場合も結晶分化作用の進行とともに、微量成分の量が極大が現われるが、このような挙動も単純な Rayleigh 分別作用では得られない結果である。

結 語

以上で簡単な系の相平衡関係から、それらの系をふくむより複雑な系の相平衡関係を推定する方法とその応用について示した。種々の系について相平衡関係を求める場合、合成実験と平行してこのような方法による検討も行われるようになることが望ましいことである。またこの方法では普通状態図からでは読みとり難い事柄、とくにこゝで例示したような、固溶体系列をふくむ系での

分別結晶作用の過程を定量的に追跡することなどが可能となり、天然の岩石で観察される事実を解釈するさいに基礎となる知識を得られる場合もある。

おわりに計算機使用にさいし助力を頂いた金沢大学計算機センターの元如春江、製図の労をとられた金沢大学理学部地学教室中村健二の両氏に対し厚く感謝する。

引 用 文 献

- Barron, L.M. (1972a), Cooling paths calculated in some ternary systems. *24th Int. Geol. Congress Canada*, 1972, Sec. 2, 241-250
- (1972b), Thermodynamic multicomponent silicate equilibrium phase calculations; *Amer. Mineral.*, **57**, 809-823
- Bowen, N.L. (1913), The melting phenomena of the plagioclase feldspar. *Amer. J. Sci.*, **35**, 577-599
- (1915), The crystallization of haplo-basaltic, haplodioritic and related magma. *Amer. J. Sci.*, **40**, 161-185
- Kushiro, I. (1973), The system diopside-anorthite-albite: determination of compositions of coexisting phases. *Yearbook 72, Carnegie Inst. Washington*, 502-507
- Saxena, S.K. (1973), Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Springer, Berlin.
- 山崎正男, 坂野昇平 (1972), 単純な系において予想される斜長石の累帯構造. 火山, 2 集, **17**, 18-25