

## 新しい格子熱容量関数による異常熱容量の分離

駒田 紀一

(平成元年8月8日受理)

## Resolution of Heat-Capacity Anomalies with New Lattice Heat-Capacity Formula

Norikazu Komada

Magnetic heat-capacity anomalies of deerite and grunerite, both of which are silicate minerals containing Fe ions, were resolved by using the new isometric molar lattice heat-capacity formula. In the process of the resolution, apparent  $\theta_{KW}$ , the single fitting parameter contained in the formula, was evaluated from the experimental heat-capacity data, and since the apparent  $\theta_{KW}$  was nearly constant for the heat capacity at higher temperatures where the lattice contribution is dominant, the constant value of  $\theta_{KW}$  was utilized to estimate the lattice heat capacity at low temperatures. The resulting heat-capacity anomaly of deerite was composed of a main peak centered at about 16 K which resembles a Schottky anomaly and a symmetric sub-peak centered at about 34 K. The heat-capacity anomaly of grunerite which has a sharp peak at 35.5 K was found to show a curvature change in the high-temperature side of the slope. The feature is qualitatively explainable by the randomly diluted Ising model. It treats random disruption of spin interaction by non-magnetic ions such as Mg ions which replace a portion of Fe ions.

## 1. はじめに

筆者ら<sup>1)</sup>は比較的等方的な構造を持ち、基本単位格子中に多種多数の原子を含むような結晶を対象としたフォノン密度分布モデル、及びそれに基づく定積モル格子熱容量関数を調和振動近似の下に導出し、この新しい関数がケイ酸塩鉱物の一種である scapolite (柱石) の熱容量曲線<sup>2)</sup>を良く再現できることを示した。

筆者ら<sup>3)</sup>はさらに、deerite 及び grunerite (グリュネル閃石) と呼ばれる 2 種の Fe イオンを含むケイ酸塩鉱物の熱容量を測定したが、これらのサンプルはいずれも低温域において異常熱容量を示した。そこで、これらの異常熱容量を上記の新しい定積モル格子熱容量関数を用いて分離し、解析を試みた。

## 2. Deerite

Deerite は 2 価と 3 価の Fe イオンを含む含水ケイ酸塩鉱物であって、広域変成岩の一つである青色片岩相のインジケータとして知られている。したがって、そのエントロピー等の熱力学的性質は、変成作用が行われた温度、圧力等の環境条件を探る際に重要なデータとなる。一方、以下に述べるように低温における deerite の磁気的性質についてはいくつかの異なる解釈がなされており、この点からも熱力学的に興味深い研究対象である。

Deerite の『理想的な』化学組成は  $\text{Fe(II)}_6\text{Fe(III)}_3\text{O}_3[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_5$  と書き表わすことができ、結晶学的には単斜晶系の  $P2_1/a$  に属し、その基本単位格子中には 4 個の式量単位が含まれている。

磁気的性質については 1960 年代から 1970 年代にかけていくつかの測定結果が報告されている。Carmichael ら<sup>4)</sup>は低温で強磁性を示すとし、キュリー温度を 36 K と報告している。一方、Bancroft ら<sup>5)</sup>は低温におけるスピン配列はフェリ磁性であるとしている。さらに Frank と Bunbury<sup>6)</sup>の報告によれば、低温域のスピン配列は反強

Department of Chemistry, University of Michigan  
Ann Arbor, Michigan 48109-1055, U.S.A.

〒100 東京都千代田区内幸町 1-1-3 東京電力株式会社 技術開発本部 原子力研究所 原子燃料サイクル研究室

磁性的であってネール温度は  $58 \pm 6$  K であるとしている。このように deerite の低温の磁気的性質については見解が分れている。

## 2.1 試料と低温熱容量

熱容量の測定に使用した試料は California 州 Mendocino 郡にある Laytonville の採石場において採取されたものである。本試料の実際の化学組成は EPMA 等の結果によれば、

$\text{Fe}(\text{II})_{4.87} \text{Fe}(\text{III})_{2.76} \text{Mn}_{1.07} \text{Mg}_{0.15} \text{Ti}_{0.15} \text{O}_3$   
 $[\text{Si}_{5.94} \text{Al}_{0.03} \text{Ti}_{0.03} \text{O}_{17}] (\text{OH})_5$  であり、かなりの割合で 2 価の Mn が含まれていることが特徴である。

筆者らは約 10 K から約 350 K までの温度領域にわたり断熱法によってこの試料の定圧熱容量を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。一見して 30 ないし 40 K 付近に僅かな熱容量曲線の起伏が認められること、及び熱容量曲線の低温端が、格子振動の寄与のみから予想されるより大きいことから異常熱容量の存在が推定される。Fig. 2 には特に低温部分について  $C_p/RT$  と  $T^2$  の関係を調べた結果を示す。これからは両者の間に一見、直線的な関係が認められるが、後述するように格子熱容量曲線に Schottky 的な異常熱容量曲線が重畳した結果、みかけ上得られたものと思われる。

## 2.2 異常熱容量の分離

Deerite の異常熱容量を格子熱容量から分離するため、新しい定積モル格子熱容量関数を用いた。この関数は、比較的等方的な構造を持ち、多種の元素から成り、かつ基本単位格子中に多数の原子を含むような結晶を対象と

してモデル化したフォノン密度分布に基づき、調和振動近似の下で導出されたものである。この関数の特徴の一つは物質に個有な係数をその基礎的な化学的、結晶学的性質等から定めた後には温度の次元を持つ  $\theta_{KW}$  が唯一の未知のパラメータとして残されるため、いわゆる Debye  $\theta$  プロットと同様の手法により熱容量曲線を調べることが可能なことである。モデルが正しければ純粋の格子熱容量曲線に対してみかけの  $\theta_{KW}$  は一定値をとることになるが、ケイ酸塩鉱物の一つである scapolite (柱石) の格子熱容量実測値を用い、8 ないし 350 K の範囲にわたってみかけの  $\theta_{KW}$  の変動が  $\pm 10\%$  程度に収まることが確認された。この新しい格子熱容量関数については別稿<sup>7)</sup>で詳しく紹介した。

さて、deerite 試料の熱容量測定値に対して計算したみかけの  $\theta_{KW}$  の温度依存性を Fig. 3 に示す。なお、この計算にあたり、本試料の熱膨張率は余り大きくなく低温では定積熱容量と定圧熱容量の間の差は無視し得ると考え、特に補正は行わなかった。

Fig. 3 より約 50 K 以上の温度ではみかけの  $\theta_{KW}$  はほぼ一定の値を示す一方、約 50 K 以下では温度の低下とともにみかけの  $\theta_{KW}$  の値は急激に低下していることが判る。上述のように、みかけの  $\theta_{KW}$  が一定値を示すのはその温度領域における熱容量が純粋な格子熱容量であることを表わしており、約 50 K 以上の熱容量がこれにあたる。これに対し、約 50 K 以下でみかけの  $\theta_{KW}$  が低値を示すのは、より高温域における一定の  $\theta_{KW}$  値で記述される格子熱容量より大きな熱容量が観測されているためであり、異常

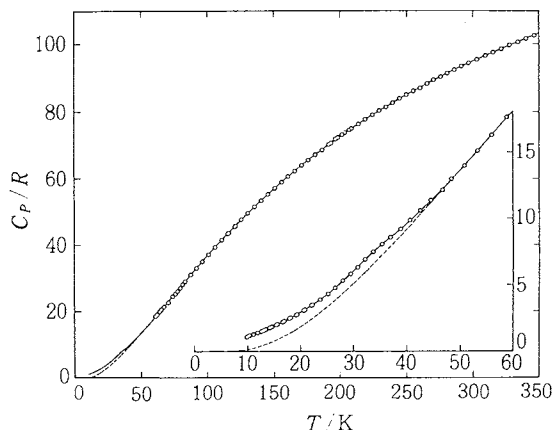


Fig. 1 Experimental molar heat capacities of deerite measured by adiabatic method. R: gas constant; dashed curve: lattice heat capacity estimated by the new lattice heat-capacity formula.

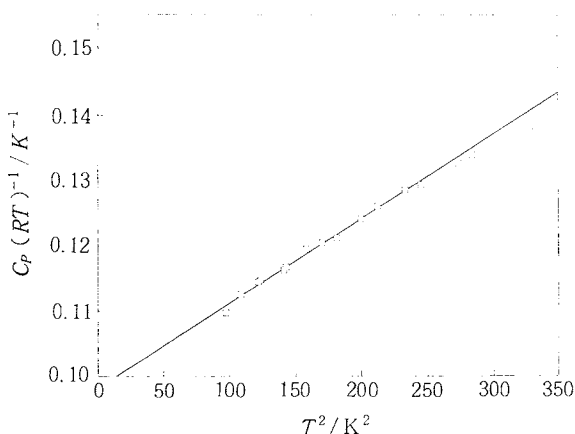


Fig. 2  $C_p/RT$  vs.  $T^2$  plotting of deerite. The least-squares method on the lowest 13 points gives the solid line:  $C_p/R = 0.000129 T^3 + 0.0983 T$ .

熱容量の存在が明瞭に判る。そこで、この低温域における格子熱容量を、Fig. 3 に点線で示したようにみかけの  $\theta_{KW}$  が一定の領域の値、すなわち  $\theta_{KW} = 56.6 \text{ K}$  として見積った。その結果は Fig. 1 の中に破線で示す。

参考のため、Fig. 3 には実験値から計算したみかけの Debye 特性温度  $\theta_D$  もプロットした。新しい格子熱容量関数を用いて見積った約 50 K 以下の低温部の格子熱容量に対するみかけの  $\theta_D$  は破線で表わしたように 20 K 付近で極小値を示す。このようなふるまいは多くのケイ酸塩鉱物の格子熱容量について見られるものと良く似ており、新しい格子熱容量関数の妥当性を示す一つの材料ともなっていると考えられる。

新しい格子熱容量関数を用いて推定した deerite の格子熱容量を実験値から差引くことによって分離した異常熱容量を Fig. 4 に示す。10 K 以下の未測定領域については破線で示すように滑らかに原点まで外挿することによって推定した。30 ないし 40 K 付近に見られる異常については点線で示したように分離することにより、さらに Schottky 異常に似た主ピークと左右対象な形状の副ピークに分けられることが判る。この複合ピークの主ピークは約 16 K に最大値を持ち、その値は約  $9.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。エントロピー変化は約  $16.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と計算される。一方、副ピークの方は約 34 K で最大値約  $2.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と計算される。

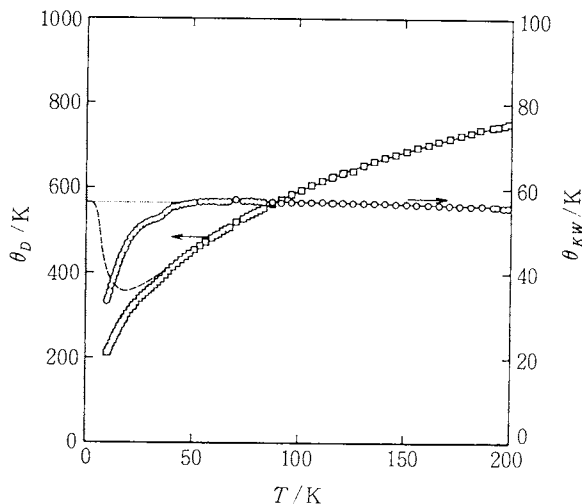


Fig. 3 Variation of the apparent  $\theta_{KW}$  and  $\theta_D$  with temperature for deerite.  $\circ$ :  $\theta_{KW}$ ;  $\square$ :  $\theta_D$ ; dotted line: estimated value for  $\theta_{KW}$  in the anomaly region; dashed curve: apparent  $\theta_D$  for the estimated lattice heat capacity.

これらの異常熱容量は、測定試料の化学組成や既に触れた deerite の磁気的性質に関するいくつかの報告から考えて、明らかに Fe あるいは Mn イオンの電子スピンの熱的な再配列に関連するものと考えられる。残念ながらここに示した熱容量データだけではその性質について十分な考察はできないが、上述のような大きさと位置を持つ複合ピークであることのほか、ピークがいずれもなさであることから 1 次あるいは 2 次の相転移のどちらにも属さないものであることが判る。

なお、次に紹介する grunerite の所で少し詳しく触れるが、試料に含まれている不純物の種類やその結晶格子中の位置によって磁気異常熱容量は大きく変わることがある。天然試料については化学的に『純粋な』試料は得難いので、他の試料に関するデータと比較する際には注意が必要であることを付言しておく。

### 3. Grunerite (グリュネル閃石)

Grunerite (グリュネル閃石) は中程度の広域変成作用を受けた鉄を含む累層中に存在する代表的な含水ケイ酸第一鉄鉱物であって、変成作用の程度を示すインデックスとして使用されてきている鉱物である。

Grunerite の『理想的な』化学組成は  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  であり、その結晶は単斜晶系で定間群  $C2/m$  に属す。基本単位格子には 2 個の式量単位が含まれる。Grunerite は前述の deerite と同様、低温で電子スピン

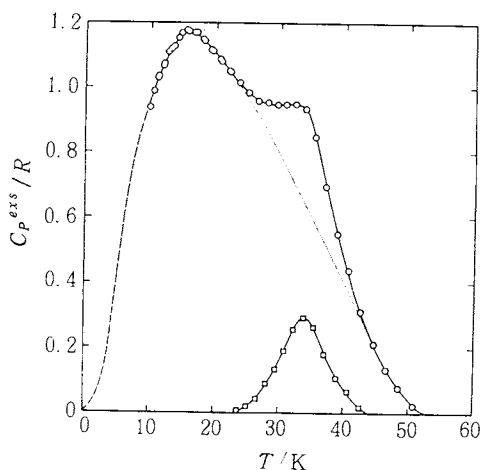


Fig. 4 Excess heat capacity of deerite.  $R$ : gas constant;  $\circ$ : resolved excess heat capacity;  $\square$ : sub-peak separated by the dotted curve; dashed curve: arbitrary extrapolation to zero Kelvin.

は規則的に配列する。Linaresら<sup>8)</sup>やGhoseら<sup>9)</sup>は比較的高純度の天然試料について7 K及び47 Kに磁化率の極大値を見出し、中性子線回折実験等から前者は反強磁性的な電子スピンの傾斜/平行の角度再配列、そして後者は反強磁性/常磁性の磁気遷移に対応することを明らかにした。

GruneriteはFeイオンの一部がMgイオンによって置換されていることが多く、置換の割合が互いに異なる試料について低温熱容量の測定結果も報告されている<sup>10)–12)</sup>。

### 3.1 試料と低温熱容量

熱容量の測定に用いた試料はCanada, Labrador高原のWabush湖地域で採取されたものである。本試料の化学的な組成は

$(\text{Fe(II)}_{5.38}\text{Fe(III)}_{0.66}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.05})\text{Si}_8\text{O}_{22}[(\text{OH})_{1.37}\text{Cl}_{0.03}\text{O}_{0.60}]$ であり、過去に低温熱容量測定結果が報告されている試料ほどではないが、やはりかなりの割合でFeイオンがMgイオンによって置換されている。

断熱法によって測定した本試料の低温定圧熱容量の温度依存性をFig. 5に示す。測定範囲が10ないし350 Kであったため、磁化率測定等によって明らかにされている2つの磁気遷移のうち低温側(7 K)のものは捕えることができなかった。僅かに熱容量曲線の低温端が上向いていることから10 K以下にピークが存在することが本測

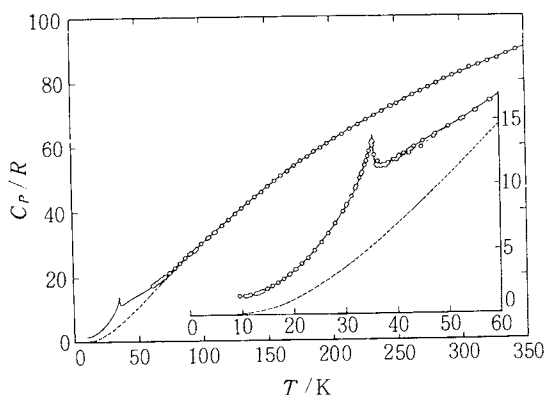


Fig. 5 Experimental molar heat capacities of grunerite measured by adiabatic method.  $R$ : gas constant; dashed curve: lattice heat capacity estimated by the new lattice heat-capacity formula; dotted curve: measurement series which was started at the highest temperature after the slowest cooling at about 35 K.

定から確認される。それに対し、もう一つの反強磁性から常磁性への遷移に対応すると考えられる熱容量ピークは明瞭に観察されるが、その位置は文献値である47 Kよりもかなり低く35.5 Kである。

なお、図中に点線で結ばれた測定点は、それらの測定を実施する直前の試料の冷却速度が他の3回の測定シリーズの場合に比べて最も小さく( $35\text{ K付近で} 1.2 \times 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ )かつ、冷却到達最低温度が30.1 Kと他の3シリーズの場合と比べて最も高かった測定シリーズに属するものである。この測定シリーズの測定値が他と異なる原因が試料自体の特性によるものであるのか、あるいは測定上の何らかの問題によるものであったのかどちらか現在のところ不明である。

### 3.2 異常熱容量の分離

Deeriteの場合と同様、gruneriteの異常熱容量を分離するため、新しい定積モル格子熱容量関数を用いてその格子熱容量を推定した。

個々の熱容量測定点に対して計算したみかけの $\theta_{KW}$ の温度依存性をFig. 6に示す。なお、本計算にあたってはdeeriteの場合と同じ理由により、定圧値(実測値)から定積値への補正は行わなかった。また、参考のためみかけのDebye特性温度 $\theta_D$ も同図中にプロットした。

みかけの $\theta_{KW}$ は約100 K以上ではほぼ一定値を示し、この温度領域では本試料の熱容量は主として格子振動の寄

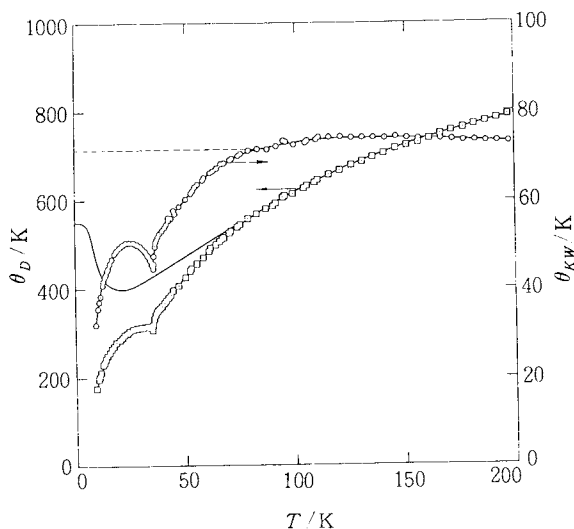


Fig. 6 Variation of the apparent  $\theta_{KW}$  and  $\theta_D$  with temperature for grunerite.  $\circ$ :  $\theta_{KW}$ ;  $\square$ :  $\theta_D$ ; dashed curve: estimated value for  $\theta_{KW}$  in the anomaly region; solid curve: apparent  $\theta_{KW}$  for the estimated lattice heat capacity.

与からなっていることが判る。一方、約 100 K 以下の低温ではみかけの  $\theta_{KW}$  は小さい値を示し、異常熱容量の存在が明瞭に示されている。この低温における格子熱容量は、みかけの  $\theta_{KW}$  がほぼ一定値を示す部分の値、すなわち、図中に破線で示した  $\theta_{KW} = 71.5$  K が本試料の格子熱容量を規定しているものとして、新しい格子熱容量関数を用いて推定した。このようにして推定された格子熱容量曲線は Fig. 5 中に破線で示した。また、deerite の場合と同様、推定された格子熱容量に対するみかけの  $\theta_D$  のふるまいを Fig. 6 中に実線で示す。

全熱容量実測値からこの格子熱容量推定値を差引くことによって得られた異常熱容量を Fig. 7 に○印で示す。また、Bennington ら<sup>10)</sup> によって報告された grunerite の試料の低温熱容量 (報告者は amosite に分類している)、及び Radchuk ら<sup>11)</sup>、Radchuk と Yatchmenev<sup>12)</sup> による低温熱容量についても同じ方法によって異常熱容量の分離を試みた。その結果を、Fig. 7 の中にそれぞれ△印及び◇印で示す。

なお、点線で結ばれた測定値は、Fig. 5 中に点線で結ばれた測定点に対応している。

これら 3 本の異常熱容量曲線が持つ特徴及びそれらの間の差異は、以下に述べるように randomly diluted Ising model (ランダムに希釈された Ising モデル)<sup>13)~21)</sup> により、組成の差異に起因するものとして定性的に説明することができる。すなわち、Fig. 7 に示す 3 試料について、結晶中の Fe イオンのサイトを占有するイオンの中で磁気モーメントを持つものの役割 (以下、これを  $P$  で表わす) を整理してみると次のようになる。

| $P$   | Fig. 7 中の記号 | 報告者                                                             |
|-------|-------------|-----------------------------------------------------------------|
| 0.878 | ○           | 筆者ら <sup>3)</sup>                                               |
| 0.783 | △           | Bennington ら <sup>10)</sup>                                     |
| 0.775 | ◇           | Radchuk ら <sup>11)</sup><br>Radchuk と Yatchmenev <sup>12)</sup> |

このように磁気モーメントを持つイオンの割合が大きいくほど、異常熱容量のピークがより顕著かつ高くなるとともに、その位置がより高温側にシフトする傾向が認められる。また、ピークより高温側に観察されるこぶ状の異常は絶対値としてはより大きくなるものの、鋭いピークの大きさとの比較においては相対的に小さくなる傾向がみられる。Ghose ら<sup>9)</sup> が磁化率等の測定に基づいて反強磁性 / 常磁性の磁気遷移温度を 47 K と報告した試料については、 $P$  の値は 0.971 と大きく、異常熱容量のピーク位置が反強磁性 / 常磁性遷移温度に対応しているとすれば、 $P$  との関係において Ghose らのデータも熱容量測定データが示す傾向と矛盾していない。

上述のような異常熱容量曲線の組成依存性は、以下に

述べるように、その他の grunerite の特徴を考え合わせてみると、2次元の randomly diluted Ising model によって定性的にうまく説明できることが判る。このモデルは対象とする格子の形状や磁気モーメントを持たないイオンによって置換される、すなわち磁気モーメントを持つイオンが希釈される格子上のサイト位置等によっていろいろなものがあるが、これらのモデルによって記述される磁気異常熱容量曲線の差異はここでの考察では余り問題とならない。そこで、ここでは Shoji と Miyazima<sup>13)</sup> にしたがって Fig. 8 に示す 2 次元方形格子を考えることにする。図中●印で示されたサイトは磁気モーメントを持つイオンのみによって占められており、○印で示されたサイトは磁気モーメントを持つイオンと持たないイオンの両方によって占有されているとする。後者のサイトにおける磁気モーメントを持つイオンの割合は  $P$  とし、2種のイオンの後者のサイト上の分布は完全にアトランダムであると仮定する。Grunerite においては Fe イオンの層とシリケート層が交互に積重なった構造をしているので相互利用を 2 次元モデルで扱うのは妥当な近似であると考えられる。また、grunerite のメスbauer スペクトル分析<sup>22), 23)</sup> により、4 タイプ 7 個の Fe イオンのサイトのうち M1, M2, M3 と名づけられた計 5 個のサイトは Mg 等のイオンで置換されやすく、M4 と

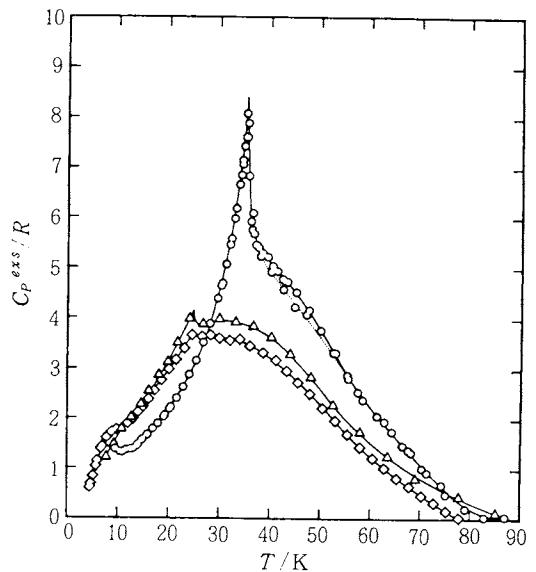


Fig. 7 Excess heat capacity of grunerites with different compositions.  $R$ : gas constant; ○:  $P = 0.878$ <sup>3)</sup>; △:  $P = 0.783$ <sup>10)</sup>; ◇:  $P = 0.775$ <sup>11), 12)</sup>. The meaning of  $P$  is given in the text.

呼ばれる2個のサイトは置換されにくいことが知られている。したがって、相互の位置関係は異なるもののモデルにおける○印のサイトは、M1, M2, 及びM3サイトに対応させ●印のサイトはM4サイトに対応させることができる。

さて、議論をFig. 8のモデルに戻って、磁気的な相互作用は図中の実線に沿った最隣接イオン間のみ生じるとし、電子スピンの値は簡単のため $+1/2$ と $-1/2$ の2種類であるとする。このようなモデルに対する磁気熱容量は解析的に導くことができ、ShoziとMiyazimaによれば次のように表わされる。

$$\frac{C_m}{k_B} = L^2 \left[ \frac{1}{2} (\coth L) \left\{ (1 - e^{-2K}) \frac{d\epsilon}{dK} + 2e^{-2K} (1 + \epsilon) \right\} \frac{dK}{dL} - \frac{(1 - e^{-2K})(1 + \epsilon)}{\cosh 2L - 1} \right] \quad (1)$$

ここに

$$\frac{dL}{dK} = (\coth 2L) \left\{ \frac{(1 - p)(\cosh 2K - 1)}{2p(p - 1) - (1 - \epsilon^2)(\cosh 2K - 1)} \right.$$

$$\left. + \frac{d\epsilon/dK - 2p(p - 1)}{2p(\cosh 2K - \epsilon \sinh 2K)} + 1 \right\}$$

$$\epsilon = \frac{(\coth 2K)(\pi/2 + k'X(k))}{\pi}$$

$$\frac{d\epsilon}{dK} = \frac{(\coth 2K)^2 \{ 2X(k) - 2Y(k) - (1 - k') \}}{\pi (\pi/2 + k'X(k))}$$

$$k = \frac{2 \sinh 2K}{(\cosh 2K)^2}$$

$$k' = 2(\tanh 2K)^2 - 1$$

$$X(k) = \int_0^{\pi/2} (1 - k \sin^2 \phi)^{-1/2} d\phi$$

$$Y(k) = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2 \phi)^{-1/2} d\phi$$

$$\cosh 2L = \frac{2p + (e^{2K} - 1)(1 - \epsilon)}{2p - (1 - e^{-2K})(1 + \epsilon)}$$

$$L = \frac{J}{k_B T}$$

$k_B$ はBoltzmann定数、 $J$ は交換積分である。式(1)を磁気モーメントを持つ原子の割合 $p$ のさまざまな値に対して計算した結果をFig. 9に示す。同図から、 $p$ が大きくなるにつれて、(1)鋭いピークがより顕著となり、(2)鋭いピークの位置が高温側にシフトし、(3)鋭いピークより高温側になだらかなふくらみが存在し徐々に成長するが鋭いピークの成長よりゆっくりで次第に目立たなくなる、といった傾向が認められる。これらの傾向は実験データ

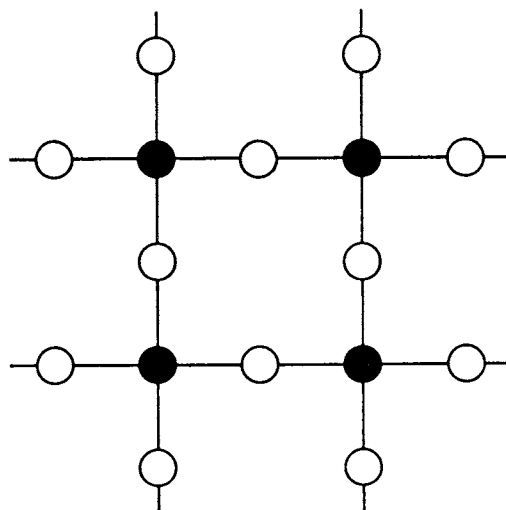


Fig. 8 Two-dimensional square lattice model for the randomly diluted Ising magnet. ●: the sites occupied by magnetic ions; ○: the sites occupied by both magnetic and non-magnetic ions with random distribution.

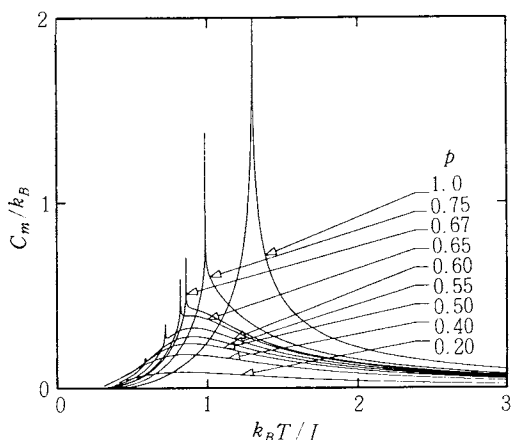


Fig. 9 Variation of magnetic heat capacity of a two-dimensional randomly diluted Ising ferromagnet with temperature for different compositions.  $k_B$ : Boltzmann constant;  $J$ : exchange integral. The meaning of  $p$  is given in the text.

から得られた傾向 (Fig. 7) と定性的ではあるが極めて良く一致しており、gruneriteの異常熱容量の挙動が、Feイオン同士のスピン相互作用が、M1, M2, 及びM3サイトのFeイオンをアランダムに置換するMgイオン等によって妨げられるというメカニズムでうまく説明で

きることが判る。さらに、この説明が正しいとすれば、『純粋な』gruneriteの反強磁性/常磁性遷移温度はGhoseらが見出した47Kよりさらに少し高く、そのエントロピー変化も、筆者らが得た異常熱容量データに基づく値よりかなり大きくなることが予想される。

なお、筆者らが得た異常熱容量データ（点線で結ばれたデータは使用せず）から計算されるエントロピー変化は10K以上の部分に対し、 $49.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。しかし、この値には10K以下にピークを持つと推定される電子スピンの角度再配列の寄与も含まれているものと考えられる。Fig.7に示された3本の曲線がピークより低温側でいずれもFig.9に示された理論曲線より高めに推移していることもこれを裏付けている。

#### 4. おわりに

新しい定積モル格子熱容量関数を用いて異常熱容量を分離し、解析を試みた例を二つ取上げ、筆者が最も有効と考える本関数の利用法の一つを示した。筆者らは他にも $\text{Mn}_{0.63}\text{Cr}_{0.37}\text{As}$ の低温異常熱容量の分離<sup>24)</sup>なども同様の手法によって試みているが、現時点では使用した格子熱容量関数の妥当性の確認はシリケート以外では十分とはいえない。種々の物質の格子熱容量との比較により本関数が適用できる範囲をチェックしていくことが今後の大きな課題であると思う。

#### 文 献

- 1) N. Komada, E.F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* to be published.
- 2) N. Komada, D.P. Moecher, E.F. Westrum, Jr., B.S. Hemingway, M. Yu. Zolotor, Y.V. Semenov, I.L. Khodakovsky, *J. Chem. Thermodyn.* to be published.
- 3) N. Komada, E.F. Westrum, Jr., B.S. Hemingway, L.M. Anovitz, *J. Chem. Thermodyn.* to be published.
- 4) I.S.E. Carmichael, W.S. Fyfe, D.J. Machin, *Nature* **211**, 1389 (1966).
- 5) G.M. Bancroft, R.G. Burns, A. Stone, *J. Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 547 (1968).

- 6) E. Frank, D. St. P. Bunbury, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1725 (1974).
- 7) 駒田紀一, 熱測定 **16**, 101 (1989).
- 8) J. Linares, J.R. Regnard, N. Van Dang, *J. Mag. Mag. Mater.* **31-34**, 715 (1983).
- 9) S. Ghose, D.E. Cox, N. Van Dang, *Phys. Chem. Minerals* **14**, 36 (1987).
- 10) K.O. Bennington, M.J. Ferrante, J.M. Stuve, "Thermodynamic data on the amphibole asbestos minerals amosite and crocidolite," Report of Investigation, U.S. Bureau of Mines: 8265 (1978).
- 11) V.V. Radchuk, V.L. Vir'kovskii, Yu. P. Mel'nik, V.E. Yatchmenev, First All-Union Symposium "Thermodynamics in Geology," Suzdal, U.S.S.R., 12-14 Mar. 1985, Vol. I, pp. 96-77 (Chernogolovka).
- 12) V.V. Radchuk, V.E. Yatchmenev, personal communication.
- 13) I. Szyoz, S. Miyazima, *Progr. Theoret. Phys.* **36**, 1083 (1966).
- 14) T. Oguchi, T. Obokata, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 1111 (1969).
- 15) I. Szyoz, "Phase Transitions and Critical Phenomena," Vol. 1 (C. Domb, M.S. Green, ed.), Academic Press, London (1972), pp. 269-329.
- 16) W.Y. Ching, D.L. Huber, *Phys. Rev. B* **13**, 2962 (1976).
- 17) C. Jayaprakash, E.K. Riedel, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **18**, 2244 (1970).
- 18) M.F. Thorpe, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 2983 (1978).
- 19) A.R. McGurn, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1055 (1980).
- 20) D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **22**, 2450 (1980).
- 21) S.N. Dorogovtsev, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **24**, 99 (1982).
- 22) S.S. Hafner, S. Ghose, *Z. Krist.* **133**, 301 (1971).
- 23) S. Ghose, J.R. Weidner, *Earth Planet. Sci. Lett.* **16**, 346 (1972).
- 24) N. Komada, E.F. Westrum, Jr., H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *J. Mag. Mag. Mater.* **65**, 37 (1987).