

## Appendix 4.

### An outline of the TC book.

熱力学計算ブック (TC book) の概要を述べる. このブックの基本的な仕様は基本ブック (Appendix 3) と同じであるが, 以下に示すように汎用性が向上している.

#### 1. 仕様

本ブックでは  $P$ - $T$  および  $T$ - $X$  シュードセクションの作成が可能である. 設定できる系成分および相の最大数はそれぞれ 20 種, 30 個である. また, 相成分については 170 個程度まで設定できる. 少なくとも, 8 成分系で 20 個の相 (相成分 62 個) を用いた熱力学計算が可能であることを確認した (本文 8 章を参照). この場合の未知数は 62 個である (算出方法については本文 5.1 を参照). 系成分として酸素との二元化合物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}_{3/2}$  など) だけでなく, 相成分を用いてもよい. 流体相については  $\text{H}_2\text{O}$  のみに対応しており, その他の流体やイオン種は対象外である. また, 重心 (cation), 直交 (cation) および直交 (oxide) の 3 種類の化学式から選択できる. さらに, 直交座標系の化学式を用いて重心座標系の組成空間 (本文 9.2 を参照) で計算を行うこともできる.

#### 2. 自動入力機能

Excel 2010 ソルバーを実行すると, ソルバーは目的関数, 決定変数および制約条件 (マスバランスの式など) のセルを参照し, 最適化を行う. 熱力学計算ブックでは, これらのセルの参照先の指定を VBA で自動化している. また, 計算式・熱力学特性・化学式の入力も自動化している. 例えば,  $a$ - $x$  ファイルに書かれた構成割合・活量の計算式などのコードを Excel の計算式に変換してワークシートのセルに出力することができる. したがって, 熱力学計算ブックのユーザーは「 $a$ - $x$  ファイル」, および THERMOCALC 3.33 から出力した「熱力学特性のファイル」と「化学式のファイル」の 3 つのテキストファイルを用意するだけでよい.

#### 3. $a$ - $x$ ファイル

直交座標系の化学式を用いる場合は, [URL1] で提供されている  $a$ - $x$  ファイルをそのまま利用できる.

一方, 重心 (cation) の化学式を用いる場合で, かつ  $C_i$  の値が異なる相成分で構成される相の場合には,  $a$ - $x$  ファイルのコードの変更が必要である. まず, 構成割合の計算式の変更 (本文 6.1 を参照) が必要な場合は, 本文の Table 3 で示したブロック b のコードを変更する. 堇青石 (cd) の計算式 (本文の (6.2) 式) の例を Table A4-1b に示す.

また、計算式の改変が必要でない場合でも変数および構成割合に \* 印を付ける。さらに、必要に応じて変数の定義をブロック a に追記する (Table A4-1a)。理想混合の活量 ( $a_i^{\text{ideal}}$ ) の計算では、直交座標系の化学式の場合の計算式および変数を用いる (本文 6.2 を参照)。したがって、a-x ファイルのブロック d に記述されているサイトのモル分率のコードはそのまま利用する (Table A4-1d の 1)。ただし、これらのサイトのモル分率は  $x_j^k$  や  $Q_k$  の関数であるので、 $x_j^k$  や  $Q_k$  が  $p_i$  から計算できるようにコードを新たに追加する (Table A4-1d の 2)。なお、 $p_i$  は本文の (6.5) 式を用いて  $p_{i^*}$  から計算できる。

重心 (cation) の化学式を用いる場合であっても、 $G_i$  の値が同じ相成分からなる相では、コードを改変する必要はない。

ところで、a-x ファイルの言語では割り算を設定することができない。熱力学計算ブックでは、分母となる数式のコードの前に「/」を記述することで割り算ができるようにした (例えば、Appendix 5c の (d))。

#### 4. 初期値の設定

ソルバーの実行前に決定変数のセルに初期値が入力される。熱力学計算ブックでは、初期値の与え方を工夫することにより、大域的最小解が得られやすくしている。以下に初期値の設定方法について概要を述べる。

物質量を除く初期値には、次の 3 通りの値を用いて計算し、計算する圧力・温度 (または温度・全岩化学組成) ごとに最も  $G^{\text{BC}}$  が低い結果を採用する: (a) 近傍 (低圧側または低温側) での計算結果を次の初期値にする, (b) 近傍 (高圧側または高温側) での計算結果を次の初期値にする, (c) a-x ファイルに記述されている初期値 (以後、THERMOCALC の初期値と呼ぶ) を用いる。P-T シュードセクションの計算では、温度を一定にして圧力を一定間隔で変えながら計算を行うので、低圧側または高圧側の計算結果が次の初期値になる。T-X シュードセクションの計算では、全岩化学組成を一定にして温度を一定間隔で変えながら計算を行う。そのため、低温側または高温側の計算結果が次の初期値となる。なお、(a) および (b) において、計算結果の物質量が 0 モルとなった相については THERMOCALC の初期値を用いる。また、THERMOCALC の初期値を用いる場合、系が Fe 成分および Mg 成分の両方を持ち、前者の成分に富む場合には  $x_{\text{Fe}}^k$  (相  $k$  の  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ) の初期値を 1、後者の成分に富む場合はそれらを 0 に置き換える。さらに、関係する秩序パラメーターの初期値を 0 にする。

一方、物質量の初期値は基本的に全て 0 モルとする (経験的に、大域的最小解が得ら

れやすい傾向にある)。

## 5. 計算と出力

上述したように、熱力学計算は一定間隔で行う。熱力学計算ブックでは、計算する圧力・温度（または温度・全岩化学組成）の上限、下限および計算間隔を自由に設定できる。また、計算結果（鉱物組合せ）は、**Output** と名付けたワークシートに次のような方法で出力される。それぞれの圧力・温度（または温度・全岩化学組成）で得られた鉱物組合せは「番号付き記号」に変換されて（例えば、t3 や q4 など）、ワークシート上でセルを並べて作った各グリッドに出力される（例えば、本文の Fig. 9a）。ただし、解が見つけれなかった場合は 0 が出力される。本稿では、番号付き記号を次のように定義している：番号付き記号の「記号」は、対象の鉱物組合せにおける不在相の数（本文 2.5 を参照）に因んだアルファベットとし（Table A4-2）、「番号」は一連の計算でその鉱物組合せが出現した順番に対応した数とする。さらに、各共生域の中央付近のセルにコメントボックスを配置して、そこに鉱物組合せが表示される（例えば、本文の Fig. 8e）。

また、熱力学計算ブックでは鉱物組合せだけでなく、圧力・温度（または温度・全岩化学組成）ごとの  $G^{BC}$  の値（最小値）や各決定変数の最小解も同じワークシートに出力される。

**Table A4-1.** An example of modified codes (of the  $a-x$  file) for cordierite (cd) in the system FMASH using the barycentric formula (cation), which is indicated by thick text fonts. Such modifications are necessary for a phase consisting of phase components with different  $C_i$  values. The other parts of the codes (thin text fonts) are obtained from the  $a-x$  file “tc-KFMASHp.txt” ([URL1]). Mathematical formulas translated from (b) and (e) are shown below the table.

---

(a) 1. After "%", mineral name, reference, and definition of variables  
 % Cordierite: FMASH  
 %  $x(\text{cd}) = \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Mg})$   
 %  $h(\text{cd}) = \text{H}_2\text{O p.f.u.}$   
**%  $x(\text{cd}^*) = \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Mg})$**   
**%  $h(\text{cd}^*) = p(\text{hcrd}^*)$**

2. Mineral abbreviation and number of phase components  
 cd 3

3. Variables for the barycentric formula (cation) and their initial values  
 **$x(\text{cd}^*)$**  0.2307  
 **$h(\text{cd}^*)$**  0.5766

(b) Code for calculation formulas of phase component proportions for the barycentric formula (cation)  
 **$p(\text{crd}^*)$**  2 1 1 1 -1  $h^*$   
 2 0 1 -1  $x^*$  1 1 -2/13  $h^*$   
 **$p(\text{fcrd}^*)$**  1 2 0 1 1  $x^*$  1 1 -2/13  $h^*$   
 **$p(\text{hcrd}^*)$**  1 1 0 1 1  $h^*$

(c) 1. Type of mixing model  
 ideal

2. Macroscopic interaction parameters ( $W_{hl}$ ) and size parameters (asymmetry parameters) where required

(d) 1. Number of site fractions and code for their calculation formulas  
 4  
 $x(\text{Mg})$  1 1 1 1 -1  $x$   
 $x(\text{Fe})$  1 1 0 1 1  $x$   
 $h$  1 1 0 1 1  $h$   
 noth 1 1 1 1 -1  $h$

2. Number of variables and code for their calculation formulas expressed using phase component proportions for the Cartesian formula  
 2  
 **$x$**  1 1 0 1 1  **$p(\text{fcrd})$**   
 **$h$**  1 1 0 1 1  **$p(\text{hcrd})$**

(e) Code for calculation formulas of ideal mixing activities (with DQF adjustment where required)  
 crd 1 2  $x(\text{Mg})$  2 noth 1  
 fcrd 1 2  $x(\text{Fe})$  2 noth 1  
 hcrd 1 2  $x(\text{Mg})$  2 h 1

---

Mathematical formulas:

(b) phase component proportions

$$p(\text{crd}^*) = (1 - 1 \cdot h^*) + (0 - 1 \cdot x^*)(1 - 2/13 \cdot h^*)$$

$$p(\text{fcrd}^*) = (0 + 1 \cdot x^*)(1 - 2/13 \cdot h^*)$$

$$p(\text{hcrd}^*) = (0 + 1 \cdot h^*)$$

(e) ideal mixing activities

$$a_{\text{crd}}^{\text{ideal}} = 1 \cdot [x(\text{Mg})]^2 \cdot \text{noh}$$

$$a_{\text{fcrd}}^{\text{ideal}} = 1 \cdot [x(\text{Fe})]^2 \cdot \text{noh}$$

$$a_{\text{hcrd}}^{\text{ideal}} = 1 \cdot [x(\text{Mg})]^2 \cdot h$$

**Table A4-2.** List of symbols corresponding to the pseudosection's field types. In this study, the field types are classified by the values of the formula  $nsc + 2 - nph$  (in the text, the formula for the degrees of freedom is re-defined as the number of absent phases). The symbols originate from the first letter of the words related to the number of absent phases.

Symbol	The number of absent phases ( $nsc + 2 - nph$ )	Related word
i	0	in-
u	1	uni-
d	2	di-
t	3	tri-
q	4	quadri-
p	5	penta-
h	6	hexa-
s	7	sept-
o	8	oct-
n	$\geq 9$	nona-
?	$< 0$	—