Excel のソルバー機能を利用した熱力学計算方法：重心座標系の化学式を用いた熱力学計算への適用例

Thermodynamic calculations using the Excel Solver tool: Application to barycentric formula-based calculations

Abstract

久田公一*

Kimikazu Hisada*

2018年3月29日受付.

2019年5月8日受理.

* 広島県東広島市高屋町小谷 1406-310
1406-310 Kodani, Takaya-cho, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-2121, Japan

Corresponding author: K. Hisada,
khisada@mist.ocn.ne.jp

Existing thermodynamic calculation programs use chemical formulas that have an integral number of oxygen atoms (e.g., Mg_2SiO_4). Such chemical formulas are defined in a Cartesian coordinate system compositional space (hereafter referred to as the “Cartesian formula”). However, geometric representations of phase equilibria require chemical formulas (e.g., $1/3 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$) defined in a barycentric coordinate system compositional space (hereafter referred to as the “barycentric formula”). This hinders the understanding of thermodynamics in petrology. To address this shortcoming, Cartesian formula-based calculations must be compared with barycentric formula-based calculations. This study demonstrates a method for converting the activity–composition models of THERMOCALC 3.33 software into barycentric type. However, care is needed in the conversion and calculations. In some phases, the conversion process includes modifications of calculation formulas for proportions of phase components. Furthermore, in barycentric formula-based calculations, projection from an excess phase may result in disappearance of the original phase component proportions. This study also shows that this care is not necessary if calculations in the barycentric compositional space are performed using the Cartesian formula. In other words, it is the coordinate system of the chemical formula that determines the processing method of the thermodynamic calculation.

To solve the aforementioned problem, a custom-made program for barycentric formula-based calculations is required. Therefore, this study presents a method for developing a program for such calculations using Excel 2010 and its Solver tool as well as thermodynamic data and activity–composition models from THERMOCALC 3.33. This method successfully calculates pseudosections based on the Gibbs free energy minimization method, demonstrating that the Excel Solver tool is useful for implementing these types of calculations.

Keywords: Excel Solver, THERMOCALC, pseudosection, barycentric chemical formula, VBA

1 はじめに

鉱物の化学式は酸素数が整数となるように表すのが一般的である(例えば, Mg_2SiO_4)。この化学式は直交座標系(Cartesian coordinate system)で定義されるので、本稿では直交座標系の化学式(Cartesian formula)と呼ぶ。変成岩を対象とした相平衡の熱力学計算を行うソフトウェア, THERMOCALC(Holland and Powell, 1998; [URL1]), Peral_X(Connolly, 1990, 2005; [URL2]), Theriak/Domino(de Capitani and Brown, 1987; de Capitani and Petrakakis, 2010; [URL3]), および Program GIBBS

(Spear and Menard, 1989; [URL4])では、直交座標系の化学式が用いられる。一方、鉱物共生の熱力学的安定関係を幾何学的に表現する場合、組成軸は重心座標系(barycentric coordinate system)である。したがって、この場合の化学式は重心座標系の組成空間で定義される(例えば, $1/3 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$)。これを重心座標系の化学式(barycentric formula)と呼ぶことにする。このように岩石熱力学では2種類の化学式が混在している。この状況は岩石熱力学を理解する上で障害となる。そのため、これら2種類の化学式をそれぞれ用いた場合の熱力学計算方法を比較し、両者の関係を知る必要がある。

この問題では、既存のソフトウェアでは実行できない重心座標系の化学式を用いた熱力学計算が必要になる。ところが、数値計算を含む全てを自分自身でコーディングするのは容易ではない。この場合、Excel に標準装備されている最適化ツール(ソルバー機能)を用いると簡便に実現できる。しかし、Excel のソルバー機能が岩石熱力学に応用された例はみられない。そこで本稿では、上述の問題の解決を行うとともにソルバー機能の適用方法およびその有用性について述べる。

ここでは、シュードセクションを作成する熱力学計算に限定し、安定な鉱物組合せが探索できるギブス自由エネルギー最小化法を採用する。また、Holland and Powell (1998) に基づく THERMOCALC 3.33 の熱力学データセットを採用する。なぜなら、相の化学組成を表すための相成分(端成分)が豊富で天然の岩石を解析するのに適しているためである。

本稿では過剰相からの投影についても議論する。投影は熱力学的・幾何学的な処理であるので、上述の2種類の化学式の相違点を理解するのに大いに役立つし、既存の投影に関する説明が必ずしも十分とはいえないためである。その1つに、「投影によってある系成分が除外された系はその成分に関して等ポテンシャルである」という趣旨の熱力学的説明(コルジンスキー, 1968, p. 121–122)が挙げられる。これは重心座標系の組成軸を用いた場合の表現といえるので、より普遍的な説明が必要である。また、重心座標系の化学式を用いた場合に、投影に関する幾何学的な制約が存在することもこれまで指摘されていない。

本稿で対象とする Excel は Windows 版の Microsoft Excel 2010 (32 ビット版) である。ここで取り上げる Excel の機能については同 OS 用の Microsoft Excel 2013 (64 ビット版) において動作確認を行っている。なお、Microsoft, Windows および Excel は米国 Microsoft Corporation の米国およびその他の国における登録商標である。

2 略号・用語・表現方法など

2.1 相・相成分・化学式・系成分

THERMOCALC で用いられている相・相成分の略号を採用した (Table 1; Appendix 1)。

本稿では、酸化物(例えば, Al_2O_3 , SiO_2) の数を系成分の単位 (oxide units) とする組成空間で定義された直交座標系の化学式を「直交 (oxide)」と表現する。また、系成分の単位が陽イオンの数 (cation units) の場合では(例えば, $\text{AlO}_{3/2}$, SiO_2) , 「直交 (cation)」とする。なお、上の2つは化学式が同じである。重心座標系の化学式についても同様の表現方法を用いる。

ここで、相成分 i の直交座標系の化学式に含まれる系成分の総数を C_i と定義する。例えば、cation units を系成分の単位とすると、ザクロ石の相成分 py ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) では $C_{\text{py}} = 8$ となる。化学式の原子の数は比であるので、 C_i は無次元量である。直交座標系の化学式に $1/C_i$ を乗じれば重心座標系の化学式となる。Table 1 および Appendix 1 に、

Table 1. Examples of phase components with the barycentric formula (cation). d07: Diener et al. (2007); hp98: Holland and Powell (1998); hp01: Holland and Powell (2001); ph99: Powell and Holland (1999); w01: White et al. (2001); ts: this study. “Barycentric formula (cation)” denotes chemical formulas defined in the barycentric coordinate system where the unit of the system components is the number of cations (cation units).

Phase	Phase component		Chemical formula	Reference
	Abbreviation		barycentric formula (cation units)	
biotite (bi)	phl	phlogopite	$\frac{1}{10}\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	hp98
	ann	annite	$\frac{1}{10}\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	hp98
	east	eastonite	$\frac{1}{10}\text{KMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	hp98
	obi	ordered biotite	$\frac{1}{10}\text{KMg}_2\text{FeAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	ph99
cordierite (cd)	mnbi	Mn-biotite	$\frac{1}{10}\text{KMn}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	hp98
	crd	cordierite	$\frac{1}{11}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	hp98
	fcrd	Fe-cordierite	$\frac{1}{11}\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	hp98
	hcrd	hydrous cordierite	$\frac{1}{13}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	hp98
H2O/fl	H2O/fl	water fluid	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	hp98/ts
anthophyllite (anth)	anth	anthophyllite	$\frac{1}{17}\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	ged	gedrite	$\frac{1}{17}\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	ompa	ortho-Mg-pargasite	$\frac{1}{18}\text{NaMg}_6\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	omgl	ortho-glaucophane	$\frac{1}{17}\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	otr	ortho-tremolite	$\frac{1}{17}\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	fanth	ferro-anthophyllite	$\frac{1}{17}\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	a	amo1	$\frac{1}{17}\text{Fe}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
	b	amo2	$\frac{1}{17}\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{Mg}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	d07
melt (liq)	qL	silica liquid	$\frac{1}{4}\text{Si}_4\text{O}_8$	hp01
	abL	albite liquid	$\frac{1}{5}\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	hp01
	kspL	K-feldspar liquid	$\frac{1}{5}\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	hp01
	anL	anorthite liquid	$\frac{1}{5}\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	hp01
	silL	sillimanite liquid	$\frac{5}{24} \cdot \left[\frac{8}{3}\text{Al}_2\text{SiO}_5 \right]$	hp01
	foL	forsterite liquid	$\frac{1}{6}\text{Mg}_4\text{Si}_2\text{O}_8$	w01
	faL	fayalite liquid	$\frac{1}{6}\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8$	w01
	h2oL	H ₂ O liquid	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	hp01
staurolite (st)	mst	Mg-staurolite	$\frac{1}{33.5}\text{Mg}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7.5}\text{O}_{48}\text{H}_4$	hp98
	fst	Fe-staurolite	$\frac{1}{33.5}\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7.5}\text{O}_{48}\text{H}_4$	hp98
	mnst	Mn-staurolite	$\frac{1}{33.5}\text{Mn}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7.5}\text{O}_{48}\text{H}_4$	hp98

Fig. 1. Plot of phase/phase component in the Cartesian coordinate system compositional space $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ in moles. All phases and phase components with a barycentric formula (cation) are plotted on one barycentric line (solid line). Not all phases and phase components with a Cartesian formula (cation) can be plotted on one barycentric line (broken lines). The diagram was drawn after Spear (1993, p. 111). “Cartesian formula (cation/oxide)” denotes chemical formulas defined in the Cartesian coordinate system where the units of the system components are the number of cations (cation units)/oxide (oxide units). See the caption of Table 1 for the definition of the “barycentric formula (cation).”

重心(cation)の化学式の例を示す。oxide units および cation units に関しては Spear(1993, p. 110)を参照されたい。

系成分の略号は次のとおりである：N = Na_2O または $\text{NaO}_{1/2}$ ；C = CaO ；K = K_2O または $\text{KO}_{1/2}$ ；Mn = MnO ；F = FeO ；M = MgO ；A = Al_2O_3 または $\text{AlO}_{3/2}$ ；S = SiO_2 ；H = H_2O または $\text{HO}_{1/2}$ 。

2.2 重心座標系の組成軸の性質

組成軸の化学組成を MgO および SiO_2 、単位をモルとする 2 成分系の直交座標を考えると、傾き -1 の線が重心座標系の組成軸となる (Fig. 1)。重心(cation)の化学式で表された相・相成分の場合、その系における全ての相・相成分を 1 つの組成軸にプロットできる (Fig. 1 の実線)。一方、直交(cation)の化学式で表された相・相成分では、1 つの組成軸に全てをプロットすることができない (Fig. 1 の破線)。ところで、重心座標系では組成軸(空間)の単位をモルとする場合は物質量が保存される。例えば、Fig. 1 の実線上では、 $2/3 \text{ MgO} + 1/3 \text{ SiO}_2 = 1 (1/3 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ のように 1 モルが保存される。つまり、化学反応の反応物と生成物の物質量が等しい。このように、相・相成分が同じ重心座標系の組成空間に存在する(プロットできる)ならば、これらに関わる化学反応では物質量が保存される (参考：Spear, 1993, p. 113)。

2.3 熱力学量・定数

本稿で繰り返し用いられる熱力学量や定数の略号を一覧表にした (Table 2)。重心座標系の化学式に対応する示量性の熱力学量は、直交座標系の化学式のそれらとは値が異なる。また、示強性の熱力学量・定数のいくつかは両方で値が異なるか、異なる場合がある。そのため、重心座標系の化学式に対応する熱力学量・定数には、*印を付けて区別する。例えば、相成分 i の物質量を、直交座標系の化学式の場合では n_i 、重心座標系の化学式の場合では n_i^* と表記する。

2.4 熱力学計算の呼称

本稿では、「直交座標系(または重心座標系)の化学式を用いた熱力学計算」という表現を用いる。「直交座標系の熱力学計算」などの表現は適切ではない。なぜなら、直交座標系の化学式を用いた場合でも、重心座標系の組成軸(空間)で固溶体組成を表したり(例えば、Fig. 2)、熱力学計算を行うことができたり(9.2 を参照)するためである。

2.5 シュードセクション

シュードセクションとは、全岩化学組成を固定したとき(つまり、閉鎖系)の鉱物共生関係を表す相平衡図である(例えば、Powell et al., 1998)。温度-全岩化学組成(T - X)シュードセクションは 2 成分系では 2 成分系相平衡状態図、3 成分系では疑似 2 成分系相平衡状態図のことである。

ところで、閉鎖系ではデューエムの定理より、系成分の数(n_{sc})および共生する相の数(n_{ph})にかかわらず、独立な示強・示量変数の合計は常に 2 つである。したがって、divariant field や trivariant field (例えば、Powell et al., 1998) といった、相律の自由度($n_{sc} + 2 - n_{ph}$)に因んだ名称でシュードセクションの共生域を分類することは適切でない。本稿では、上式 $n_{sc} + 2 - n_{ph}$ を共生できる相の最大数($n_{sc} + 2$)から共生する相の数(n_{ph})を引いた数、つまり「不在相の数」と再定義し、この数で共生域を分類する。この不在相とは共生に参加していない相(absent phase)のことである(参考：Zen, 1966, p. 5)。デューエムの定理についてはプリゴジヌ・デフェイ(1966, p. 189-190)、コルジンスキー(1968, p. 15-17)、Spear(1993, p. 246)などを参照されたい。

2.6 a-x ファイル

THERMOCALC では、活量-組成モデルに関する計算式を独自の言語でコード化した a - x ファイルと呼ばれるテキストファイルが用いられる。 a - x ファイルに関する解説([URL1])を参考にすると、このファイルは次のブロックから構成される (Table 3)：(a) コメント(鉱物名、文献、変数の定義)、相の略号および相成分の数、および変数名と変数の初期値、(b) 相成分の構成割合の計算式、(c) 混合のタイプ(非理想混合の場合は巨視的相互作用パラメーターなどが加わる)、(d) サイトのモル分率の数と計算式、(e) 理想混合の活量の計算式など。Table 3 には、[URL1]から得られた FMASH 系の十字石(st)の各コードが例として示されている。Appendix 2 では、構成割合およびサイトのモル分率の計算式のコードの表し方について解説した。 a - x ファイルの詳細については、Powell and Holland(2006) および

Table 2. List of thermodynamic symbols that are frequently used in the text. As the values of some constants and thermodynamic quantities for the barycentric formula differ (or may differ) from those for the Cartesian formula, an asterisk (*) is used for the former to distinguish it from the latter.

a_i, a_i^*	Activity of phase component i	nsf_i	Number of site fractions needed to calculate the ideal mixing activity of phase component i
$a_i^{\text{ideal}}, a_i^{\text{ideal}*}$	Ideal mixing activity of phase component i	p_i, p_i^*	Proportion of phase component i
C_i	Total number of system components included in the Cartesian formula of phase component i	P	Pressure in kbar, unless indicated as bar
C_k	Total number of system components included in the Cartesian formula of phase k	Q_k, Q_k^*	Order parameter in phase k (decision variable in this study)
c_j^i	Number of system component j included in the Cartesian formula of phase component i	R	Gas constant (0.0083144 kJ/K/mol)
c_j^{i*}	Number of system component j included in the barycentric formula of phase component i	r_i^s	Number of site occupied by the cation of interest on the site corresponding to the s_{th} site fraction, in pure phase component i (for the Cartesian formula)
G^{BC}	Gibbs free energy of a system with a bulk composition	T	Temperature in Kelvin (K), unless indicated as degree Celsius (°C)
$\bar{G}_k, \bar{G}_k^*$	Molar Gibbs free energy of phase k	W_{hl}	Macroscopic interaction parameter in the phase components h and l (for the Cartesian formula)
$\Delta\bar{G}_{f,i}^{\circ}(P, T)$	Apparent molar Gibbs free energy of formation of pure phase component i at P and T (for the Cartesian formula)	x_i^s	The s_{th} site fraction in phase component i (for the Cartesian formula)
m_k	Total number of phase components from the first phase to the k_{th} phase	x_j^k, x_j^{k*}	Mole fraction of cation j for bulk or a site in phase k , proportion of a phase component, or H ₂ O content (p.f.u.) of cordierite (decision variable in this study)
n_i, n_i^*	Moles of phase component i	z_i	Normalization factor required to ensure a value of 1 for the ideal mixing activity of pure phase component i (for the Cartesian formula)
n_j^{BC}	Moles of system component j in a bulk composition	γ_i	Activity coefficient for phase component i (for the Cartesian formula)
N_k, N_k^*	Moles of phase k (decision variable in this study)	$\mu_i^{\circ}, \mu_i^{\circ*}$	Standard chemical potential of pure phase component i at P and T
$n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$	Total moles of a bulk composition	μ_i, μ_i^*	Chemical potential of phase component i at P, T and $p_i (p_i^*)$
nph	Number of coexisting phases in a system		
NPH	Number of phases that are input in a calculation		
nsc	Number of system components in a system		

[URL1]を参照されたい。

THERMOCALC 3.33 のデータセットに対応した様々な系の a - x ファイルが[URL1]から入手できるので、本稿ではこれらの a - x ファイルを活用する。

3 直交座標系の化学式を用いた熱力学計算方法

まず、直交座標系の化学式を用いた熱力学計算の方法について述べる。計算に必要な熱力学特性データ、熱力学量の計算方法、活量-組成モデルなどは THERMOCALC 3.33 のそれら(例えば, Holland and Powell, 1998)に基づいている。

3.1 ギブス自由エネルギー最小化法

閉鎖系における系のギブス自由エネルギー(G^{BC})は次式で与えられる：

$$G^{\text{BC}} = \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot n_i. \quad (3.1)$$

μ_i は、圧力 P ・温度 T ・化学組成(p_i で表される)における

相成分 i の化学ポテンシャルである(p_i は相成分 i の構成割合)。また、 m を計算に参加させる相成分の数とする。

ここで、ブリゴジヌ・デフェイ(1966)を参考に、閉鎖系で力学的および熱的な平衡などが既に達成され、鉱物組合せが決定している状態を考える(つまり、圧力・温度が一定)。系内で起こる不可逆変化が、相転移や化学反応など反応進行度で表される変化のみとすると、 G^{BC} の全微分は次のように書ける(導出過程は省略)：

$$dG^{\text{BC}} = - \left(\sum_{p=1}^{nr} A_p d\xi_p \right) = -dQ'. \quad (3.2)$$

ここで、 nr は独立な化学反応の数、 $A_p (= -(\partial G^{\text{BC}} / \partial \xi_p) = -\Delta G_{r,p})$ は独立な化学反応 p の親和力、 ξ_p はその反応進行度である。 $\Delta G_{r,p}$ は独立な化学反応 p に対する反応ギブス自由エネルギーである。また、 dQ' は上で挙げた不可逆変化によって生じる熱($dQ' \geq 0$)である。化学的な平衡に達するまでは $dQ' > 0$ (つまり、 $dG^{\text{BC}} < 0$) であるので G^{BC} は自発的に減少する。化学的な平衡に達すると $dQ' = 0$ であるか

Table 3. List of blocks of information or code in *a-x* files (see [URL1] for further explanations of the blocks). An example of codes for staurolite (st) is also shown in each of the blocks (a) through (e). The codes are obtained from the *a-x* file “tc-FMASHp.txt” ([URL1]). Mathematical formulas translated from (b) and (e) are shown below the table.

(a) 1. After “%”, mineral name, reference, and definition of variables	
%	Staurolite: FMASH
%	x(st) = Fe / (Fe + Mg)
2. Mineral abbreviation and number of phase components	
st	2
3. Variables and their initial values	
x(st)	0.89
(b) Code for calculation formulas of phase component proportions	
p(mst)	1 1 1 1 1 x
p(fst)	1 1 0 1 1 x
(c) 1. Type of mixing model	
sf	
2. Macroscopic interaction parameters (W_{hl}) and size parameters (asymmetry parameters) where required	
w(st)	-8 0 0
(d) Number of site fractions and code for their calculation formulas	
2	
x(Mg)	1 1 1 1 1 x
x(Fe)	1 1 0 1 1 x
(e) Code for calculation formulas of ideal mixing activities (with DQF adjustment where required)	
mst	1 1 x(Mg) 4
fst	1 1 x(Fe) 4

Mathematical formulas:

(b) phase component proportions

$$p(\text{mst}) = (1 - 1 \cdot x)$$

$$p(\text{fst}) = (0 + 1 \cdot x)$$

(e) ideal mixing activities

$$a_{\text{mst}}^{\text{ideal}} = 1 \cdot [x(\text{Mg})]^4$$

$$a_{\text{fst}}^{\text{ideal}} = 1 \cdot [x(\text{Fe})]^4$$

ら $dG^{\text{BC}} = 0$ となる。つまり、(3.2) 式は個々の鉱物組合せにおいて非平衡よりも平衡にある状態のほうが G^{BC} が小さいことを示している。一方、安定な鉱物組合せは準安定な鉱物組合せよりも G^{BC} が小さい(例えば, Zen, 1966, p. 8)。

以上から、系が最も安定な状態となる条件は G^{BC} が最小であることである。ギブス自由エネルギー最小化法は、数値計算的解法によってこの条件を満たす鉱物組合せおよび各相の平衡化学組成・物質量を探索する。つまり、系のギブス自由エネルギーに対する最小化問題といえる。この最小化問題は、Excel のソルバー機能を用いることで簡便に行うことができる。

(3.1) 式は次のように書くこともできる：

$$G^{\text{BC}} = \sum_{k=1}^{NPH} \left[N_k \left(\sum_{i=m_{k-1}+1}^{m_k} \mu_i \cdot p_i \right) \right]. \quad (3.3)$$

ここで、 NPH は計算に参加させる相の数である(共生する相の数 nph と区別する)、 N_k は相 k の物質質量である。相 k の相成分は $i = m_{k-1} + 1$ から $i = m_k$ までである(ただし、 $m_0 = 0, m_{NPH} = m$)。なお、(3.3) 式は n_i 、 N_k および p_i の間で成り立つ以下の関係式を利用している：

$$n_i = N_k \cdot p_i. \quad (3.4)$$

3.2 見掛けのモル生成ギブス自由エネルギー

Holland and Powell (1998) の熱力学特性データは、標準状態 (0.001 kbar, 298 K) における、直交座標系の化学式で表された物質 1 モルあたりの熱力学量として与えられている。ここでは、0.001 kbar, 298 K をそれぞれ、 P_0 , T_0 とおく。標準状態における各熱力学量にはその名称に「標準」を付ける。また、各熱力学量の略号に付けている「°」は純粋な物質を表す(例えば, 内田, 2012, p. 7)。一方、熱力学量の名称に「生成」が付く場合は、元素(または、二原子分子)を基準として求められた相対値である。また、「生成」の要件を満たしていない生成ギブス自由エネルギーには「見掛けの」を付ける。詳細については、例えば、内田 (2012) を参照されたい。

Holland and Powell (1998) ではエネルギーの単位として J と kJ が混在している。同様に、圧力 (P) の単位として kbar だけでなく bar も用いられている。本稿では、特に断らない限り kJ, kbar を用いる。また、温度 (T) の単位として K または °C を使用するが、後者の場合は単位を表示する。変換式には、 $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$ を用いる。気体定数 (R) については、Holland and Powell (1998) が採用している値、0.0083144 kJ/K/mol を用いる。

3.2.1 熱力学データセット 本稿で実際に用いる熱力学特性は、THERMOCALC 3.33 (26/10/09 版) に付属している熱力学データセット (tc-ds55.txt) を同ソフトウェアから出力させた値である。この出力値は Holland and Powell (1998) に記載されている熱力学特性の値とは異なる場合がある。また、計算結果が実験または天然データに合うように出力の段階で熱力学特性が調整されている場合もある。この調整には、3 つの数値を伴う DQF コマンド (Powell and Holland, 2006) が用いられる。これらの数値を h_i , s_i , v_i とおくと、 $a-x$ ファイルの相成分 i に「DQF h_i s_i v_i 」と記述されているならば、相成分 i の標準モル生成エンタルピー、標準モルエントロピー (J/K/mol)、および標準モル体積にそれぞれ、 h_i , $-s_i$ (kJ/K/mol), v_i が加算される(本稿の検算に基づく)。さらに THERMOCALC では、従属的な相成分の熱力学特性は make コマンドによって作成される (Powell and Holland, 2006)。例えば、 $a-x$ ファイルに「make 2 phl 2/3 ann 1/3」と書かれている場合、2 つの相成分 phl および ann の熱力学特性にそれぞれ 2/3, 1/3 を掛けて足し合せたものが相成分 obi の熱力学特性となる。この作成された熱力学特性の調整を行う場合にも DQF コマンドが用いられる (Powell and Holland, 2006)。

3.2.2 見掛けのモル生成ギブス自由エネルギー 3.2.1 で

述べた熱力学特性データを用いて、任意の圧力・温度における、純粋な相成分 i の見掛けのモル生成ギブス自由エネルギー ($\Delta \bar{G}_{f,i}^\circ(P, T)$) を計算する。 $\Delta \bar{G}_{f,i}^\circ(P, T)$ は次式で与えられる (参考: 内田, 2012) :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ(P, T) &= \Delta \bar{H}_{f,i}^\circ(P_0, T_0) - T \cdot \bar{S}_i^\circ(P_0, T_0) \\ &+ \int_{T_0}^T \bar{C}_{p,i}^\circ(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_{p,i}^\circ(T)}{T} dT \\ &+ \int_{P_0}^P \bar{V}_i(P, T) dP + \bar{G}_{ex,i}^\circ(P, T). \quad (3.5) \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta \bar{H}_{f,i}^\circ(P_0, T_0)$ は標準モル生成エンタルピー、 $\bar{S}_i^\circ(P_0, T_0)$ は標準モルエントロピー、 $\bar{C}_{p,i}^\circ(T)$ は任意の温度における定圧モル熱容量である。 $\bar{V}_i(P, T)$ は任意の圧力・温度におけるモル体積である。また、 $\bar{G}_{ex,i}^\circ(P, T)$ は任意の圧力・温度における秩序-無秩序転移またはラムダ転移によるモル過剰ギブス自由エネルギーである。 $\bar{C}_{p,i}^\circ(T)$ は係数 a_p , b_p , c_i および d_i を用いて次の多項式で表される (Holland and Powell, 1998) :

$$\bar{C}_{p,i}^\circ(T) = a_i + b_i T + c_i T^{-2} + d_i T^{-1/2}. \quad (3.6)$$

また、(3.5) 式の右辺の第 5 項 (圧力依存性に関する項) は固相と流体相で取り扱いが異なる。固相の場合は Holland and Powell (1998) を参照されたい。 H_2O -流体相の場合では $RT \ln(f_{\text{H}_2\text{O}}^\circ/f_{0,\text{H}_2\text{O}}^\circ)$ で与えられる (例えば, Chatterjee, 1991, p. 56)。 $f_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ および $f_{0,\text{H}_2\text{O}}^\circ$ は、それぞれ圧力 P ・温度 T 、標準状態 (0.001 kbar, 温度 T) での純粋な H_2O のフュガシティーである。 $RT \ln(f_{\text{H}_2\text{O}}^\circ/f_{0,\text{H}_2\text{O}}^\circ)$ の計算については Holland and Powell (1991) の CORK モデルを基礎とし、Holland and Powell (1998) での改良を反映させる。CORK モデルでは MRK 方程式を数値計算により解く必要があり、本稿では Excel のソルバー機能を用いる (Appendix 3)。MRK 方程式は、Redlich and Kwong (1949) が実在気体に対応させるために提案した状態方程式をさらに改良した場合に付けられる名称で、体積を変数とする 3 次方程式である。MRK 方程式から得られる体積を V_{MRK} とすると、CORK モデルでは V_{MRK} を次の式で補正する (Holland and Powell, 1998) :

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{MRK}} + a_{\text{virial}}(P - P_0) + b_{\text{virial}}(P - P_0)^{1/2} \\ &+ c_{\text{virial}}(P - P_0)^{1/4}. \quad (3.7) \end{aligned}$$

ここで、 V は補正後の体積、 a_{virial} , b_{virial} および c_{virial} は定数 (H_2O の場合) である。 P_0 は MRK 方程式が体積を著しく過大に見積もり始める圧力であり、 $P > P_0$ の場合のみ (3.7) 式の補正項を適用する (Holland and Powell, 1991)。上式に基づき $RT \ln(f_{\text{H}_2\text{O}}^\circ/f_{0,\text{H}_2\text{O}}^\circ)$ の値が得られる。

$\bar{G}_{ex,i}^\circ(P, T)$ の項については、KFMASH 系では石英、珪線石および堇青石が必要となる。計算方法については Holland and Powell (1998) を参照されたい。

3.3 活量-組成モデル

THERMOCALC では、相成分 i の活量 (a_i) は理想混合の活量 (a_i^{ideal}) と活量係数 (γ_i) に分けて次のように記述され

る:

$$RT \ln a_i = RT \ln a_i^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_i. \quad (3.8)$$

この a_i^{ideal} は基本的にはサイトのモル分率の積であるので、

$$\begin{aligned} a_i^{\text{ideal}} &= \prod_{s=1}^{nsf_i} (z_i^s \cdot x_i^s)^{r_i^s} \\ &= z_i \prod_{s=1}^{nsf_i} (x_i^s)^{r_i^s} \quad (3.9a) \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、 nsf_i は相成分 i の理想混合の活量 (a_i^{ideal}) を算出するのに必要なサイトのモル分率の数であり、その s 番目のモル分率を x_i^s とする。 r_i^s は、 s 番目のモル分率に対応するサイトにおいて、純粋な相成分 i のときに対象の陽イオンが占めるサイトの数 (p.f.u.) である。 z_i は、純粋な相成分 i における理想混合の活量 (a_i^{ideal}) が 1 となるためのノーマリゼーションファクターである (参考: Spear, 1993, p. 183)。また、 z_i^s は純粋な相成分 i のときに s 番目のモル分率を 1 に補正するための因子で、次式で示すように $(z_i^s)^{r_i^s}$ ($s = 1, 2, \dots, nsf_i$) の総乗が z_i となる:

$$z_i = \prod_{s=1}^{nsf_i} (z_i^s)^{r_i^s}. \quad (3.9b)$$

Table 3e の相成分名の次の数値が z_i のノーマリゼーションファクターである。

一方、活量係数は $[RT \ln \gamma_i]$ に対して計算式が与えられている。 $RT \ln \gamma_i$ には、対称形式 (symmetric formalism) による表現法、および非対称形式 (asymmetric formalism) による表現法がある。前者は、Powell and Holland (1993) に基づくと、相 k の相成分 i の $RT \ln \gamma_i$ は次の式で表される:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_i &= - \sum_{h=m_{k-1}+1}^{m_k-1} \left[\sum_{l=h+1}^{m_i} (p_h^0 - p_h) (p_l^0 - p_l) W_{hl} \right]. \quad (3.10) \end{aligned}$$

ここで、 p_h^0 および p_l^0 はそれぞれ純粋な相成分 i における p_h , p_l の値で、ノーマライズするためのパラメーターである。通常は 1 か 0 の値をとるが、相成分 i が従属的なときにはそれ以外の値をとる。 W_{hl} は相成分 h と l の 2 成分における巨視的相互作用パラメーター (macroscopic interaction parameter) である。

また、非対称形式 (asymmetric formalism) による表現法では、 $RT \ln \gamma_i$ の計算式にサイズパラメーター (α_i) が加わる (Holland and Powell, 2003)。Diener et al. (2007) に基づくと、相 k の相成分 i の $RT \ln \gamma_i$ は以下の式で表される:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_i &= \sum_{h=m_{k-1}+1}^{m_i} \phi_h (1 - \phi_i) W_{ih} \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_h} \\ &- \sum_{h=m_{k-1}+1}^{m_i-1} \left(\sum_{\substack{l=h+1 \\ (l \neq i)}}^{m_i} \phi_h \phi_l W_{hl} \frac{2\alpha_i}{\alpha_h + \alpha_l} \right), \quad (3.11a) \\ \phi_j &= \frac{\alpha_j p_j}{\sum_{i=m_{k-1}+1}^{m_i} \alpha_i p_i} \end{aligned}$$

$$(j = m_{k-1} + 1, \dots, m_k). \quad (3.11b)$$

W_{hl} と α_i の値および、それらの出典は a -x ファイル

([URL1])に記述されている。

理想, 対称形式または非対称形式のいずれを採用するかについては, パラメーター(それぞれ *ideal*, *sf*, *asf*)を用いて *a-x* ファイルに記述されている(例えば, Table 3c-1). 巨視的相互作用パラメーターについての詳細は Will(1998)を参照されたい。

3.4 化学ポテンシャル

相成分 *i* の標準化学ポテンシャル(μ_i°)を圧力 *P*・温度 *T* における純粋な相成分 *i* の化学ポテンシャルとすると, μ_i° は $\Delta\bar{G}_{f,i}^\circ(P,T)$ に等しい(例えば, Spear, 1993, p. 152) :

$$\mu_i^\circ = \Delta\bar{G}_{f,i}^\circ(P,T). \quad (3.12)$$

したがって,

$$\mu_i = \Delta\bar{G}_{f,i}^\circ(P,T) + RT \ln a_i \quad (3.13)$$

と書ける。

3.5 マスバランスの式

全岩化学組成を固定した場合の相平衡ではマスバランスが成立しなければならない。そこで, N_k , p_i , および n_j^{BC} の間で成り立つ関係を利用してマスバランスの一般式を立てる。 n_j^{BC} は全岩化学組成の系成分 *j* の物質質量である。直交座標系の化学式を用いた場合の一般式は次式のとおりである :

$$\begin{pmatrix} n_1^{BC} \\ \vdots \\ n_{nsc}^{BC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1^1 & \cdots & c_1^{m_k-1+1} & \cdots & c_1^{m_k} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ c_{nsc}^1 & \cdots & c_{nsc}^{m_k-1+1} & \cdots & c_{nsc}^{m_k} & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \cdot p_1 \\ \vdots \\ N_k \cdot p_{m_k-1+1} \\ \vdots \\ N_k \cdot p_{m_k} \\ \vdots \\ N_{NPH} \cdot p_{m_{NPH}} \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

ここで, c_j^i は相成分 *i* の直交座標系の化学式に含まれる系成分 *j* の数である。(3.14)式は, 組成図における全岩化学組成の幾何学的位置を表す式でもある(例えば, Fig. 2 の FeO–MgO 面を参照)。

3.6 直交座標系における投影

過剰相の化学成分が系成分のいずれかと同じ場合, この相から投影を行うと扱う系成分や相の数が少なくなり処理が容易になる。ギブス自由エネルギー最小化法においては, 全岩化学組成の設定や鉱物組合せの表示が単純になる。また, 共生関係を視覚的に表す場合など, 次元を減らすには投影が欠かせない(例えば, Fig. 2)。

過剰相 *E* から投影した相成分 *i* の化学式を求めるには, 相成分 *i* の直交座標系の化学式に含まれる過剰相 *E* の化学成分を除けばよい(参考: コルジンスキー, 1968, p. 122–124; 都城, 1965, p. 149–151)。投影後の相成分 *i* の μ_i を得るための計算は, (3.13)式の $\Delta\bar{G}_{f,i}^\circ(P,T)$ から, 取り除く過剰成分の物質質量に応じた $\Delta\bar{G}_{f,E}^\circ(P,T)$ を差し引く。過剰相 *E* が系成分 *e* からなる場合, この操作は G^{BC} から $n_e^{BC} \cdot (1/c_e^E) \cdot \Delta\bar{G}_{f,E}^\circ(P,T)$ を差し引くことに等しい。圧力と温度が一定の

Fig. 2. Schematic Gibbs free energy–moles of components (*G–n*) diagram using the Cartesian formula (oxide) in the system FeO–MgO–Al₂SiO₅–SiO₂ projected from als and q, showing the Gibbs free energy of the system (G^{BC}) for the assemblage g–opx–als–q with a bulk composition (BC). Molar Gibbs free energy–compositions ($\bar{G}-x$) diagrams of phases (garnet and opx) are arranged in the component axes. The total moles of the bulk composition (n_{tot}^{BC}) is 1.5 mol. N_k : moles of phase *k*; f_k : $\bar{G}-x$ curve of phase *k*; G_k : Gibbs free energy of phase *k*; p_i : proportion of phase component *i*; g: garnet; opx: orthopyroxene; als: Al₂SiO₅-minerals; q: quartz.

とき, $n_e^{BC} \cdot (1/c_e^E) \cdot \Delta\bar{G}_{f,E}^\circ(P,T)$ は定数となる。したがって, 投影は G^{BC} の最小化に影響を与えない。また, (3.2)式における独立な化学反応の数についても投影の前後で変わらない。独立な化学反応の数が相成分の数から系成分の数を引いた値であるため (Spear, 1993, p. 548), 過剰相と系成分の数が共に 1 つずつ減少する投影では相殺されるからである。また, 投影後の化学式の計算方法から判断して化学反応自体も実質的に同じである。このように, 投影操作の前後で熱力学的な違いはない。

3.7 直交座標系の化学式を用いた熱力学計算の幾何学的理解

Al₂SiO₅-鉱物(als)と石英(q)から投影した FeO–MgO–Al₂SiO₅–SiO₂ 系におけるザクロ石(g)と斜方輝石(opx)の

共生を考える (Fig. 2). g は相成分 alm および py のみから, opx は相成分 fs および en のみからなるものとする. この場合の alm および fs の化学式は, それぞれ Fe_3O_3 , Fe_2O_2 となる. (3.3) 式から G^{BC} は次のように表すことができる:

$$G^{BC} = N_g (\mu_{alm} \cdot p_{alm} + \mu_{py} \cdot p_{py}) + N_{opx} (\mu_{fs} \cdot p_{fs} + \mu_{en} \cdot p_{en}). \quad (3.15)$$

上式の右辺の第 1 項および第 2 項の括弧内は, それぞれ g , opx のモルギブス自由エネルギーである (それぞれ, $\bar{G}_g$, $\bar{G}_{opx}$ とおく). また, これらの化学組成変化に対するグラフ (以後, $\bar{G}-x$ 曲線と呼ぶ) をそれぞれ, f_g , f_{opx} とおく. f_g は N_g 倍, f_{opx} は N_{opx} 倍したギブス自由エネルギー—化学組成 ($G-x$) 曲線において, それぞれ白丸で示す点における各相のギブス自由エネルギー (それぞれ, G_g , G_{opx} とおく) の和が G^{BC} である (Fig. 2). このとき, (3.14) 式に基づく以下のマスパランスの式を満たす必要がある:

$$n_{FeO}^{BC} = 3N_g \cdot p_{alm} + 2N_{opx} \cdot p_{fs}, \quad (3.16a)$$

$$n_{MgO}^{BC} = 3N_g \cdot p_{py} + 2N_{opx} \cdot p_{en}. \quad (3.16b)$$

(3.16) 式は Fig. 2 の $FeO-MgO$ 面から幾何学的に求めることもできる. ソルバーはこの条件の下で, G^{BC} が最小になる解を求める. ただし, G^{BC} が最小になる様子や鉱物共生の熱力学的安定関係は視覚的に把握しにくい. Fig. 2 では, 与えた全岩化学組成の物質量の総和 (n_{tot}^{BC}) を 1.5 モルとしているため, f_k はかなり縮小されている (f_k は相 k の $\bar{G}-x$ 曲線). このように, n_{tot}^{BC} は f_k の縮小率に関係する.

4 Excel 2010 ソルバー

最適化問題において, 最大化または最小化される数式は目的関数と呼ばれる. いわゆるソルバーはこの目的関数が最大値, 最小値または指定値 (0 など) になるときの変数 (決定変数とも呼ばれる) の値, すなわち最適解を算出する. 本稿では, 最適化問題における変数を他の変数と区別するために決定変数と呼ぶことにする. 最適化問題では決定変数が満たすべき制約条件があってもよく, 制約条件は等式または等号付き不等式で表現される. 最小化問題で複数の局所的な最小解が存在する場合は, そのうちの 1 つが求めるべき最小解 (大域的な最小解) である (例えば, 山下・福島, 2008).

Excel 2010 では付属のソルバーアドインプログラム (以後, Excel 2010 ソルバーと呼ぶ) が利用できる. Excel 2010 ソルバーの特徴や使用方法については, 藤澤ほか (2011) や Frontline Systems Inc. のウェブサイト ([URL5]) にある Excel Solver Help に詳しく書かれている. 目的関数や制約条件を表す関数に非線形関数が含まれるような問題の場合, Excel 2010 ソルバーでは一般化簡約勾配法 (Generalized Reduced Gradient method; 以後, GRG 法と呼ぶ) というアルゴリズムを利用する. 以下, 今野・山下 (1978), Bazaraa et al. (2006) および藤澤ほか (2011) に基づいて GRG 法の概要を述べる. GRG 法は, 制約条件の非線形関数を線形近似した関数で置き換え, 単体法 (シンプレックス法) と呼ばれる線形の最適化問題を解くときのアイ

デアを用いて解く方法である. つまり, 目的関数および制約条件の微分の情報をもとに改善方向 (方向ベクトル) を見出して目的関数を最小にする方向を探索し, カルーシュ・キューン・タッカー条件 (KKT 条件) と呼ばれる必要条件が満たされるまで反復計算を行う手法である.

ところで, 制約条件なし最小化問題では, 最適解であるための必要条件は目的関数の偏微分からなる勾配ベクトルが $\mathbf{0}$ となることである (例えば, 田村・村松, 2002). 後述するように, ギブス自由エネルギー最小化法には制約条件がある (5.1 および 7.1 を参照). しかし, 平衡のとき $dG^{BC} = 0$ となることから (3.1 を参照), 局所的な最小解における勾配ベクトルは $\mathbf{0}$ である. したがって, ギブス自由エネルギー最小化法は実質的に制約なし最小化問題といえる. そのため, KKT 条件についての詳細は省略する.

非線形の最小化問題では, 決定変数に与える初期値によっては最適でない局所的な最小解を見つけて計算を終えてしまうことがある. ギブス自由エネルギー最小化法では, 大域的な最小解が安定な鉱物組合せに, それ以外の局所的な最小解が準安定な鉱物組合せに対応する.

5 Excel 2010 ソルバーの基本的な適用方法

3 章の熱力学計算を Excel 2010 ソルバーで解く方法について述べる. ここでは基本的な方法に限定し, より汎用性のある適用例は 7 章で述べる.

5.1 直交座標系の化学式を用いた場合の定式化

3 章の熱力学計算を最小化問題として以下のように定式化した.

最小化する目的関数: (3.3) 式

制約条件:

$$\left\{ \begin{array}{l} (3.14) \text{ 式} \\ 0 \leq x_j^k \leq 1, \quad (5.1) \\ Q_k^{\text{lower}} \leq Q_k \leq Q_k^{\text{upper}}, \quad (5.2) \\ 0 \leq N_k. \quad (5.3) \end{array} \right.$$

ここで, k は 1 から NPH までである. x_j^k は, $a-x$ ファイルで使われる変数 (例えば, a , an , c , ca , fe , h , m , na , x , y , z) を一般化した略号で, 相 k における相またはサイトの陽イオン j のモル分率, 相成分の構成割合, または堇青石に含まれる H_2O 量 (p.f.u.) を表す. また, Q_k は相 k の秩序パラメーターで, 席占有率が異なる 2 種類のサイトが存在するときに, それらの占有率の違いの程度を表す. (3.14) 式はマスパランスに関する制約条件で, (5.1) 式~(5.3) 式は決定変数が取り得る値の範囲である.

ところで, 相 k の化学組成を表す場合, 変数として p_i を用いても, x_j^k および Q_k を用いてもよい. 変数の数はどちらも相成分の数から 1 を引いた数である ($m_k - m_{k-1} - 1$ 個). p_i は x_j^k および Q_k の関数であり, その逆も同様である. (3.3) 式や (3.14) 式では p_i を用いているが, 一般式として表現しやすいためである. 一方, 実際の計算では $a-x$ ファイルで使われている変数 x_j^k および Q_k を決定変数として採用する. これは, $a-x$ ファイルを活用するためである.

Table 4. Bulk compositions used in the construction of P - T pseudosections.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
for Basic book [mol]									
(a) Fig. 3	0.69	0.12	0.09	0.06				0.04	
for THERMOCALC [mol%]									
(b) Fig. 3	69.0	12.0	9.0	6.0				4.0	
(c) Figs. 8a-8e	68.9	12.0	9.0	6.0		0.1		4.0	
(d) Fig. 9b	65.095	6.734	8.418	13.917	0.337		0.337	0.168	4.994
	SiO ₂	AlO _{3/2}	FeO	MgO	CaO	MnO	NaO _{1/2}	KO _{1/2}	HO _{1/2}
for TC book [mol]									
(e) Figs. 8a-8d	68.9/116	24/116	9/116	6/116		0.1/116		8/116	
(f) Fig. 8e	689/116	240/116	90/116	60/116		1/116		80/116	
(g) Fig. 9a, App. 7a, App. 8	0.580	0.120	0.075	0.124	0.003		0.006	0.003	0.089
(h) App. 7b	5.80	1.20	0.75	1.24	0.03		0.06	0.03	0.89

(5.1) 式および(5.2) 式における決定変数の合計は「(計算に)参加させる相成分の数から参加させる相の数を引いた数 ($m_{NPH} - NPH$)」である。また、(5.3) 式における決定変数の数は「参加させる相の数(NPH)」である。したがって、決定変数(未知数)は m_{NPH} 個である。

5.2 基本ブックの作成

上の定式化した最小化問題に基づき、直交(oxide)の化学式と Excel 2010 ソルバーを用いて、基本的な熱力学計算を行う Excel ブックを作成した。これを「基本ブック(Basic book)」と呼ぶことにして、Appendix 3 にその概要を記述した。基本ブックでは、KFMASH 系の P - T シュードセクションの作成を行う計算のみを対象としている。このブックから、熱力学計算が簡潔なコードで行えることがわかる(Appendix 3 の Fig. A3-2)。

5.3 基本ブックの適用例

基本ブックの適用例として、不在相の数が 4 の共生域が現れる全岩化学組成を与えた(Table 4a)。この共生域は複数の交換反応が関わる場合に特徴的な共生域で、複雑な活量-組成モデルを含む計算に対応できているかどうかの評価を行う。計算に参加させる相を十字石(st), ザクロ石(g), 黒雲母(bi), 緑泥石(chl), 紅柱石(and), 珪線石(sill), 藍晶石(ky), 白雲母(mu), 石英(q)および H₂O-流体(fl)とし、fl から投影を行った。初期値については、本稿で経験的に得られた値を用いた(Appendix 3 の Fig. A3-3 のセル I5~I23)。本計算は、[URL1] から得た a - x ファイル tc-KFMASHp.txt に基づいている。また、Excel のワークシートに入力された計算式および計算アルゴリズムに瑕疵がないことを確認するために、THERMOCALC 3.33 で同様の計算を行った。この計算のために Table 4a の全岩化学組成を mol% 表示にした(Table 4b)。

その結果、THERMOCALC 3.33 の計算結果(Fig. 3 の細線)と整合する P - T シュードセクションが得られた(Fig. 3)。なお、Fig. 3 の各圧力・温度のグリッドに出力されている数字は鉱物組合せを表しており、本稿では「固有番号(ID

Fig. 3. P - T pseudosections calculated for the bulk composition in Table 4a in the system KFMASH projected from fl (H₂O) using the Cartesian formula (oxide) and the Excel workbook developed in this study for basic thermodynamic calculations (hereafter referred to as the “Basic book”). The Basic book uses thermodynamic data from THERMOCALC 3.33 ([URL1]) and activity-composition models based on the a - x file “tc-KFMASHp.txt” ([URL1]). A P - T pseudosection was also calculated using THERMOCALC 3.33 for the bulk composition (Table 4b) equivalent to that in Table 4a. The P - T pseudosection is superimposed onto the diagram (thin lines). Number (ID number) in each grid indicates a mineral assemblage obtained using the Basic book (see Appendix 3). chl: chlorite; and: andalusite; sill: sillimanite; ky: kyanite; mu: muscovite.

number)」と呼ぶことにしている (Appendix 3).

6 重心座標系の化学式を用いた熱力学計算方法

THERMOCALC 3.33 の活量—組成モデルを重心座標系の化学式を基準にした体系へ変換し、重心座標系の化学式を用いた熱力学計算を行う方法について述べる. なお、熱力学特性データについては変換処理の必要はない.

6.1 相成分の構成割合

相を構成する相成分の C_i がどれも同じ値の場合、重心座標系の化学式を用いた相成分 i の構成割合 (p_i) の値は、直交座標系の化学式の場合の p_i のそれと同じである (Fig. 4a). 一方、相を構成する相成分の C_i が同じ値でない場合、化学式の座標系が変わると構成割合の値も変わる. 例えば、相成分が abL と h2oL からなるメルト相 ($(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$) は、重心(cation)の化学式では $(1/5 \cdot \text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{5x}(1/2 \cdot \text{H}_2\text{O})_{2(1-x)}$ と表される. $p_{\text{abL}} = x$ であるので、次の関係が成立する (Fig. 4b) :

$$\begin{aligned} p_{\text{abL}^*} : p_{\text{h2oL}^*} &= 5x : 2(1-x) \\ &= \frac{p_{\text{abL}}}{2} : \frac{p_{\text{h2oL}}}{5}. \quad (6.1) \end{aligned}$$

また、相を構成する相成分の C_i がどれも同じ値の場合、 p_i と p_i^* の計算式に違いはない. そうでない場合、 $a-x$ ファイルで定義されている p_i の計算式が p_i^* の計算式として利用できないことがある. メルト相においては、各相成分が分子として単純に混合しているとみなせる場合では計算式に違いはない. メルト相以外では、相の各サイトの数が相成分の構成割合に応じて変化する影響を考慮しなければならないので、 p_i の計算式は利用できない. 以下に、重心(cation)の化学式を用いた場合の FMASH 系の堇青石(cd)の例を挙げる. 相成分は crd, fcrd および hcrd の3つである (Table 1). ここで、Fe や Mg が入るサイトを M サイトとし、 $h^* = p_{\text{hcrd}^*}$ と定義する. このとき、M サイトの数は $2/11$ p.f.u. ではなく、 $4h^*/(11 \cdot 13)$ p.f.u. だけ少ない (Fig. 5). したがって、cd の各相成分の p_i^* の計算式は、

$$p_{\text{crd}^*} = 1 - h^* - \left(1 - \frac{2h^*}{13}\right) x_{\text{Fe}^{\text{cd}^*}}^{\text{cd}^*}, \quad (6.2a)$$

$$p_{\text{fcrd}^*} = \left(1 - \frac{2h^*}{13}\right) x_{\text{Fe}^{\text{cd}^*}}^{\text{cd}^*}, \quad (6.2b)$$

$$p_{\text{hcrd}^*} = h^* \quad (6.2c)$$

となる. ここで、 $x_{\text{Fe}^{\text{cd}^*}}^{\text{cd}^*}$ は cd に含まれる Fe と Mg に対する Fe のモル分率 ($\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$) である. (6.2a) および (6.2b) 式は、次の関係式から導かれる:

$$x_{\text{Fe}^{\text{cd}^*}}^{\text{cd}^*} = \frac{(2/11)p_{\text{fcrd}^*}}{(2/11) - 4h^*/(11 \cdot 13)}. \quad (6.2d)$$

このように重心座標系の化学式を用いる場合では、計算式の改変が必要になる場合がある. 系が大きい場合、例えば NCFMASH 系の斜方角閃石では改変後の計算式は非常に複雑になる (Appendix 5b の 2)). ところで、系成分の単位

(a) $C_{\text{en}} = C_{\text{fs}} = 4$

(b) $C_{\text{abL}} = 5, C_{\text{h2oL}} = 2$

Fig. 4. Comparison between proportions in terms of chemical formula type: the Cartesian formula and the barycentric formula (cation). (a) Phase components with the same C_i value: orthopyroxene (opx) consisting of enstatite (en) and ferrosilite (fs). (b) Phase components with different C_i values: melt phase (liq) consisting of albite liquid (abL) and H_2O liquid (h2oL). C_i is the total number of system components included in the Cartesian formula of a phase component i .

として oxide units を採用すると、チェルマック置換が生じている相も改変の対象となる. これを避けるために、系成分の単位として cation units を用いるほうがよい.

6.2 活量—組成モデル

重心座標系の化学式を用いた場合、実際には存在しない粒子 (以後、 $1/C_i$ 粒子と呼ぶ) が最小単位となる. 例えば、メルト相の相成分 abL の $1/5 \cdot \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 分子が挙げられる. しかし、理想混合エントロピー (例えば、内田, 2012) は、実在する粒子の配置の仕方の数から導かれなければならない. したがって、重心座標系の化学式で表された相成分 i の場合、実在する粒子 (C_i 倍した $1/C_i$ 粒子) で満たすことができる各サイトの数は、直交座標系の化学式の場合の $1/C_i$ である. また、サイトのモル分率についても実在する粒子のモル比とすべきなので、(3.9) 式と同様にサイトのモル分率を x_i^s で表せる. 以上より、(3.9) 式から次式が成立する:

$$\begin{aligned} a_i^{\text{ideal}} &= \prod_{s=1}^{nsf_i} (z_i^s \cdot x_i^s)^{\frac{r_i^s}{C_i}} \\ &= \left[z_i \prod_{s=1}^{nsf_i} (x_i^s)^{\frac{r_i^s}{C_i}} \right]^{\frac{1}{C_i}} \\ &= (a_i^{\text{ideal}})^{\frac{1}{C_i}}. \quad (6.3) \end{aligned}$$

Fig. 5. Site box diagram of cordierite (cd) using the barycentric formula (cation) in the system FMASH. The capacity of the Msites is 2/11 per formula unit (p.f.u.) for Fe-cordierite (fcrd) and for cordierite (crd), and 2/13 p.f.u. for hydrous cordierite (hcrd). The total capacity of the Msites in cd is $2/11 - 4h^*/(11 \cdot 13)$ p.f.u., where h^* is defined as $h^* = p_{hcrd}$. This study defines Msites as sites that are occupied by Fe and/or Mg.

また、(3.8)式の $RT \ln \gamma_i$ の項においても実在する粒子の相互作用を考えるので、重心座標系の化学式では直交座標系の化学式の場合の $1/C_i$ である。したがって、次式を得る：

$$RT \ln a_i = RT \ln \left[(a_i^{\text{ideal}})^{1/C_i} \right] + \frac{1}{C_i} RT \ln \gamma_i$$

$$= \frac{1}{C_i} RT \ln a_i. \quad (6.4)$$

このように、活量を計算するには直交座標系の化学式の場合の計算式および変数((3.8)式~(3.11)式)が必要になる。相 k における(6.4)式の計算には、以下の式を利用する(詳細は Appendix 4 を参照)：

$$p_i = \frac{(1/C_i) \cdot p_i^*}{\sum_{j=m_{k-1}+1}^{m_k} (1/C_j) \cdot p_j^*}$$

$$(i = m_{k-1} + 1, \dots, m_k). \quad (6.5)$$

6.3 化学ポテンシャル

(3.12)式より、相成分 i の μ_i^* は $\Delta \bar{G}_{f,i}^\circ(P,T)$ の $1/C_i$ である。この関係と(6.4)式から、

$$\mu_i^* = \frac{1}{C_i} \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ(P,T) + \frac{1}{C_i} RT \ln a_i \quad (6.6a)$$

となる。さらに、(3.13)式から、

$$\mu_i^* = \frac{1}{C_i} \mu_i \quad (6.6b)$$

が得られる。

6.4 系のギブス自由エネルギー

系のギブス自由エネルギーは相成分の化学式の座標系に依存しないので、

$$G^{\text{BC}} = \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot n_i = \sum_{i=1}^m \mu_i^* \cdot n_i^* \quad (6.7)$$

が成り立つ。また、(3.4)式と同様の関係：

$$n_i^* = N_k^* \cdot p_i^* \quad (6.8)$$

を用いると、(6.7)式から次式が得られる：

$$G^{\text{BC}} = \sum_{k=1}^{NPH} \left[N_k^* \left(\sum_{i=m_{k-1}+1}^{m_k} \mu_i^* \cdot p_i^* \right) \right]. \quad (6.9)$$

6.5 変数の間の関係式

C_k を相 k の直交座標系の化学式に含まれる系成分の総数とすると、 C_k は次式から得られる：

$$C_k = \sum_{i=m_{k-1}+1}^{m_k} C_i \cdot p_i. \quad (6.10)$$

さらに、上式および(6.5)式から次の関係式が得られる：

$$\frac{p_i^*}{C_i} = \frac{p_i}{C_k}. \quad (6.11)$$

一方、 n_i^* には(6.8)式の他に次のような関係式がある：

$$n_i^* = C_i \cdot n_i. \quad (6.12)$$

したがって、(3.4)式、(6.8)式、(6.11)式および(6.12)式から、 N_k と N_k^* の間の関係式が得られる：

$$N_k^* = C_k \cdot N_k. \quad (6.13)$$

6.6 マスバランスの式

重心座標系の化学式を用いた場合のマスバランスの一般式は次式のとおりである：

$$\begin{pmatrix} n_1^{\text{BC}} \\ \vdots \\ n_{nsc}^{\text{BC}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1^* & \cdots & c_{m_{k-1}+1}^* & \cdots & c_{m_k}^* & \cdots \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & \\ c_{nsc}^{1*} & \cdots & c_{nsc}^{m_{k-1}+1*} & \cdots & c_{nsc}^{m_k*} & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1^* \cdot p_1^* \\ \vdots \\ N_k^* \cdot p_{m_{k-1}+1}^* \\ \vdots \\ N_k^* \cdot p_{m_k}^* \\ \vdots \\ N_{NPH}^* \cdot p_{m_{NPH}}^* \end{pmatrix}. \quad (6.14)$$

ここで、 c_j^* は相成分 i の重心座標系の化学式に含まれる系成分 j の数である(すなわち、 $c_j^* = c_j^*/C_i$)。 (6.14)式は、組成-共生図における全岩化学組成の幾何学的位置を表す式でもある。また、(3.4)式、(6.8)式および(6.12)式、必要に応じて系成分の単位の変換式(例えば、 $n_{\text{SiO}_2}^{\text{BC}} = 2n_{\text{SiO}_2}^{\text{RC}}$ 、 $c_{\text{SiO}_2}^{\text{BC}} = 2c_{\text{SiO}_2}^{\text{RC}}$)を用いれば、(6.14)式と(3.14)式は互に変換できる。

6.7 重心座標系における投影

6.7.1 計算方法 投影後の相成分 i の化学式および μ_i^* を求める計算方法は、直交座標系の化学式の場合の計算方法と同じで、さらにその結果に $1/C_i$ を乗じる。ここでの C_i は投影後の値で(ただし、 $C_i \neq 0$)、その理由は投影後の重心座標系の組成空間に相成分 i を存在させるためである。投影の視点が過剰相 E (系成分 e) の場合、この操作は G^{BC} から $n_e^{\text{BC}} \cdot (1/c_e^E) \cdot \Delta \bar{G}_{f,E}^\circ(P,T)$ (圧力と温度が一定のときは定数)を差し引くことに等しく、投影は G^{BC} の最小化に影響を及ぼさない。独立な化学反応に関しても直交座標系における投影の場合と

Fig. 6. Schematic $\text{HO}_{1/2}$ -fcrd-crd diagram using the barycentric formula (cation), showing disappearance of the original proportion information by projection. The phase component proportions (i.e. p_{fcrd}^* and p_{hcrd}^*) of cordierite (cd) are not equal to those (i.e. p_{fcrd}' and p_{hcrd}') in the system projected from fl ($\text{HO}_{1/2}$) because the line fcrd-hcrd is not parallel to the side-line fcrd-crd. The open circle labeled cd' is the position of cd projected from fl onto the side-line fcrd-crd. The open square labeled hcrd' denotes the projected position of hcrd.

同様である。このように、重心座標系においても投影操作の前後で熱力学的な違いはない。しかし、幾何学的な性質に起因する以下の問題が生じる。

6.7.2 投影による消失 相を構成する相成分の C_i が同じ値でない場合では、投影によって p_i の値が変わる。相の化学組成は p_i で表されるので、求めたい平衡化学組成が得られないことになる。また、 C_i の値が同じ相成分からなる相であっても、化学式に含まれる同種の系成分の数が相成分で異なるならば、その系成分から投影すると p_i の値が変わる（チェルマック置換が生じている斜方輝石や黒雲母など）。この現象は、三角ダイアグラム上の2つの相成分を結ぶ線分が、投影された相成分のそれと平行でない場合を考えるとわかりやすい。例として、 $\text{HO}_{1/2}$ -fcrd-crd ダイアグラムの fcrd と hcrd を結ぶ線分上にある堇青石(cd)を考える(Fig. 6)。ここでは、重心(cation)の化学式を用いている。この cd を fl から線分 fcrd-crd に投影する場合、投影後の p_{fcrd}^* と p_{hcrd}^* の値は p_{fcrd}' と p_{hcrd}' の値と一致しない。つまり、熱力学計算によって得られる結果は p_{fcrd}^* と p_{hcrd}^* であり、求めたい p_{fcrd}' と p_{hcrd}' ではない。このように、投影によって元の構成割合が失われる現象を、本稿では「投影による消失」と略すことにする。投影による消失が起こる相を含む系では投影は避けるべきといえる。なお、直交座標系の場合では、過剰相(対応する系成分)からの投影は正射影であるため、投影による消失は起こらない(投影によって p_i の値が変わることはない)。

6.8 重心座標系の化学式を用いた熱力学計算の幾何学的理解

Fig. 2 と同じ鉱物共生を例に挙げる。このとき、alm および fs の重心(cation)の化学式は、それぞれ $1/3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_3$,

Fig. 7. Schematic $\bar{G}$ -x diagram using the barycentric formula (cation) in the system $\text{FeO-MgO-1/3} \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$ projected from als and q, showing the minimum $G^{\text{BC}}/n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$ for the assemblage g-opx-als-q with a bulk composition (BC). u and v denote the positions of the optimal solution.

$1/2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$ となる。(6.9)式から、

$$\frac{G^{\text{BC}}}{n_{\text{tot}}^{\text{BC}}} = \frac{N_g^*}{n_{\text{tot}}^{\text{BC}}} (\mu_{\text{alm}}^* \cdot p_{\text{alm}}^* + \mu_{\text{py}}^* \cdot p_{\text{py}}^*) + \frac{N_{\text{opx}}^*}{n_{\text{tot}}^{\text{BC}}} (\mu_{\text{fs}}^* \cdot p_{\text{fs}}^* + \mu_{\text{en}}^* \cdot p_{\text{en}}^*) \quad (6.15)$$

を得る。ただし、縦軸がモルギブス自由エネルギー($\bar{G}$)、横軸の単位が無次元量となるように、(6.15)式では両辺を $n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$ で除している(Fig. 7)。(6.15)式の右辺の第1項および第2項の括弧内はそれぞれ、 $\bar{G}_g^*$ 、 $\bar{G}_{\text{opx}}^*$ である。また、これらの $\bar{G}$ -x 曲線をそれぞれ f_g^* 、 f_{opx}^* とおく(Fig. 7)。Fig. 7では、 f_g^* および f_{opx}^* に対して下側から定規を当てて得られるグラフを実線で表している。全岩化学組成(BC)を通る横軸に垂直な直線をBCの垂線と呼ぶとき、この実線のグラフとBCの垂線との交点における各変数の値がギブス自由エネルギー最小化法で目指す答えである。鉱物組合せが g-opx-als-q の場合では、 f_g^* 上および f_{opx}^* 上のそれぞれ1点を選んで結んだ線分上にBCの垂線との交点があれば、マスバランスの制約条件を満たす。つまり、ギブス自由エネルギー最小化法の数値計算(反復計算)では、この条件の下で化学平衡でない決定変数の値が目的関数に入力され、最終的に化学平衡状態に到達する(Fig. 7の u , v , N_g^* および N_{opx}^* ; Table 5)。なお、Table 5ではgおよびopxのどちらも理想混合を仮定して計算した。

Table 5. List of values for decision variables at each iteration during the optimization using the Excel Solver tool at 1 kbar and 600°C in the system FeO–MgO–1/3 · Al₂ SiO₅–SiO₂ projected from als and q (bulk composition: FeO = 0.6 mol; MgO = 0.4 mol). The barycentric formula (cation) and the TC book (see the caption for Fig. 8) were used for the calculation. Values for the constraint residuals and objective function (G^{BC}) are also listed. The set values of “Precision” and “Convergence” are 10^{-10} , 10^{-8} , respectively. The initial values are taken from the a - x file “tc-FMASHp.txt” ([URL1]).

Iteration	0	...	2	3	4	...	19	20
	initial							minimum
decision variables								
$x_{\text{Fe}}^{\text{g}*}$	0.8600000000000000		0.821701753613484	0.821270770074929	0.806692352437335		0.750240609549038	0.750240644214940
$x_{\text{Fe}}^{\text{opx}*}$	0.4430000000000000		0.430857547299851	0.430708195244599	0.435252628954744		0.534235423095269	0.534235478183102
$N_{\text{g}*}$ [mol]	0.0000000000000000		0.433401514658105	0.433456290145132	0.443537297146307		0.304458323356435	0.304458097110916
$N_{\text{opx}*}$ [mol]	0.0000000000000000		0.566018204648068	0.566543709854868	0.556462702853693		0.695541676643565	0.695541902889090
$n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$ [mol]	0.0000000000000000		0.999419719306173	1.0000000000000000	1.0000000000000000		1.0000000000000000	1.0000000000000010
constraint residuals:								
1	-0.6000000000		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000		0.0000000000	0.0000000000
2	-0.4000000000		-0.0005802807	0.0000000000	0.0000000000		0.0000000000	0.0000000000
objective function: G^{BC} [kJ]	0.000000000000		-480.781529272791	-481.174188356461	-481.199836619512		-481.308118588851	-481.308118588852

$$p_{\text{alm}*} = x_{\text{Fe}}^{\text{g}*}; p_{\text{py}*} = 1 - x_{\text{Fe}}^{\text{g}*}; p_{\text{fs}*} = x_{\text{Fe}}^{\text{opx}*}; p_{\text{en}*} = 1 - x_{\text{Fe}}^{\text{opx}*}$$

$$\text{constraint residual 1 [mol]: } N_{\text{g}*} p_{\text{alm}*} + N_{\text{opx}*} p_{\text{fs}*} - n_{\text{FeO}}^{\text{BC}}$$

$$\text{constraint residual 2 [mol]: } N_{\text{g}*} p_{\text{py}*} + N_{\text{opx}*} p_{\text{en}*} - n_{\text{MgO}}^{\text{BC}}$$

$$\text{other constraints: } 0 \leq x_{\text{Fe}}^{\text{g}*} \leq 1; 0 \leq x_{\text{Fe}}^{\text{opx}*} \leq 1; 0 \leq N_{\text{g}*}; 0 \leq N_{\text{opx}*}$$

ここで, Fig. 7 から幾何学的にマスバランスの式を求めると,

$$\begin{aligned} n_{\text{FeO}}^{\text{BC}} &= n_{\text{tot}}^{\text{BC}} \left[1 \cdot p_{\text{fs}*} \right. \\ &\quad \left. + (1 \cdot p_{\text{alm}*} - 1 \cdot p_{\text{fs}*}) \cdot \frac{N_{\text{g}*}}{N_{\text{g}*} + N_{\text{opx}*}} \right] \\ &= 1 \cdot N_{\text{g}*} \cdot p_{\text{alm}*} + 1 \cdot N_{\text{opx}*} \cdot p_{\text{fs}*} \quad (6.16) \end{aligned}$$

となる. Fig. 7 が $n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$ で除した図であるため, (6.16) の右辺では $n_{\text{tot}}^{\text{BC}}$ を乗じている. また, 物質量が保存されるので (2.2 を参照), ここでは $n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = N_{\text{g}*} + N_{\text{opx}*}$ が成り立っている. 右辺の各項の係数の 1 はそれぞれ $c_{\text{FeO}}^{\text{g}} = 3/3$, $c_{\text{FeO}}^{\text{opx}} = 2/2$ のことであり, (6.16) 式は (6.14) 式から得られるマスバランスの式と同じである.

7 Excel 2010 ソルバーを用いた汎用性のあるソフトウェアの作成

汎用性のある熱力学計算ソフトウェアを Excel 2010 ソルバーを適用して作成した (Appendix 4 を参照). 以後, これを熱力学計算ブック (TC book) と呼ぶ. 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. また, 直交座標系の化学式だけでなく, 重心座標系の化学式を用いた計算ができる. ただし, 6.1 で述べた理由から, 重心 (cation) の化学式のみを採用している.

7.1 重心 (cation) の化学式を用いた場合の定式化

直交座標系の化学式を用いたギブス自由エネルギー最小化法の定式化は 5.1 で行った. 以下では, 重心 (cation) の化学

式を用いた場合の定式化を行う.

最小化する目的関数: (6.9) 式

制約条件:

$$\left\{ \begin{array}{l} (6.14) \text{ 式} \\ 0 \leq x_j^{k*} \leq 1, \quad (7.1) \\ Q_k^{\text{lower}} \leq Q_k^* \leq Q_k^{\text{upper}}, \quad (7.2) \\ 0 \leq N_k^*. \quad (7.3) \end{array} \right.$$

ここで, k は 1 から NPH までである. (7.1) 式および (7.2) 式の決定変数の定義は基本的に (5.1) 式および (5.2) 式のそれと同じである. ただし, 計算式の改変が必要な相の場合は, 定義を変更したほうが取り扱いやすくなる場合がある. 例えば, 6.1 では堇青石に含まれる H_2O 量に関する決定変数を相成分 hcrd の構成割合 (p_{hcrd}^*) に変更した.

7.2 初期値の設定方法

熱力学計算ブックでは, 初期値の設定方法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 (Appendix 4). 例えば, P - T シュードセクションを作成する場合では, 次の 3 通りの初期値 (物質量を除く) で計算し, 計算する圧力・温度ごとに最も G^{BC} が低い結果を採用する: (a) 近傍 (低圧側) での計算結果を次の初期値にする, (b) 近傍 (高圧側) 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. (a) と (b) で行う計算方法をそれぞれ, 昇圧計算, 降圧計算と呼ぶことにする. なお, 物質量の初期値は基本的に全て 0 モルとしている (Appendix 4).

7.3 a-x ファイルの改変

重心(cation)の化学式を用いた熱力学計算を行うためには, [URL1]で提供されているa-x ファイルのコードを必要に応じて改変する(Appendix 4を参照). 例えば, MnK-FMASH系では, 堇青石(cd)およびメルト相(liq)のコードを改変する. また, 泥質組成のNCKFMASH系ではこれらに加えて, 斜方角閃石(ged, anth)が改変の対象となる.

7.4 熱力学計算ブック(重心(cation)の化学式)の適用例

上述の初期値の設定方法が評価できる計算を適用例として取り上げる. この場合, 計算結果が初期値に強く依存する全岩化学組成が適している. Fig. 3で用いた全岩化学組成に少量のMnOを加えるとこの条件に合う. そこで, MnKF-FMASH系の計算をTable 4eの全岩化学組成を用いて行った. 計算に参加させる相はFig. 3の計算の場合と同じで, flから投影を行った. また, [URL1]から得たa-x ファイルtc-MnKF-FMASH&.txt(日付が2008/01/14)に次のような修正を加えて用いた: (a) White et al. (2007, p. 512)に基づき, 黒雲母の相成分annの標準モル生成エンタルピーに -3 kJを加えた, (b) 緑泥石の相成分daphの構成割合を求める計算式のコードにおいて変数mの係数を -1 から $-5/2$ に修正し, これを相成分clinにも反映させた(本稿の検算に基づく), (c) 系に関係のない相など不要な相のコードを削除した. 7.2で述べた3種類の初期値をそれぞれ与えて計算した P - T シュードセクションをFigs. 8a~8cに示す. 出力には, 比較がしやすいように固有番号を用いた. さらに, 準安定が得られる要因を検討するために, 上で与えた全岩化学組成の物質量を10倍($n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = 10$ モル; Table 4f)にして計算を行った(Fig. 8e). また, $7\sim 16$ kbar $\cdot$ 530°C におけるギブス自由エネルギー-圧力(G - P)図の作成を行った(Figs. 8f, 8g). Fig. 8fの計算では, 滑らかなギブス自由エネルギー曲線(以後, G 曲線と呼ぶ)が得られるように, Excel 2010 ソルバーのパラメーターの1つであるConvergenceの値を 10^{-9} に設定した(通常は, 経験的に 10^{-8} としている(Appendix 3)).

5.3と同じ理由から, 上の問題をTHERMOCALC 3.33を用いて解いた(Figs. 8a~8eの細線). この計算のために,

Table 4eの全岩化学組成をoxide unitsの系成分に変換してmol%表示にした(Table 4c).

7.5 計算結果について

ここでは, 各鉱物組合せの表記法として[-mu-q-fl]を省略する(9.1においても同様). 昇圧計算(Fig. 8a)・降圧計算(Fig. 8b)の計算方向に着目すると, 共生域境界を境に相の数が増える場合は, 鉱物組合せが安定から準安定な状態に変わってもその鉱物組合せが維持される傾向がある(例えば, ID number = 75, 35). 逆に, 共生域境界を境に相の数が減る場合は, その境界線の位置はTHERMOCALC 3.33のそれと一致する傾向にある(例えば, ID number = 99, 203). 一方, THERMOCALCの初期値を用いた場合では非平衡な鉱物組合せが多く算出された(Fig. 8cのbi-chl領域におけるg-bi-chl(ID number = 227)). そのため共生域境界が不明瞭となっている. しかし, 近傍の鉱物組合せの影響を受けない. 圧力・温度ごとに最も G^{BC} が低い結果を採用した P - T シュードセクションは, THERMOCALC 3.33から得られた結果とよく一致している(Fig. 8d). ただし, 計算結果(Fig. 8d)の13 kbar $\cdot$ 530°C 周辺において, bi-chl(ID number = 99)がg-bi-chl領域(ID number = 227)の高圧側にも存在している. このbi-chlは明らかに準安定な鉱物組合せである. $n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = 10$ モルで計算した結果では, この点が改善している(Fig. 8e).

ところで, 決定変数である x_j^{k*} および Q_k の最小解が, 相の平衡化学組成に相当する. C_i の値が同じ相成分からなる相では, これらの決定変数の値は直交座標系の化学式を用いた計算結果と同じになるはずである(6.1を参照). そこで, THERMOCALC 3.33からの結果と比較した. Appendix 6aに示すように, 共生域境界付近でTHERMOCALC 3.33と異なる場合がある. ただし, その差は最大でも0.015程度と小さい(単位は無次元量). それ以外の領域では, 両者の計算結果はよく一致しており, その差は0.001程度以下である(Appendix 6b).

なお, THERMOCALC 3.33の計算結果において, 4 kbar $\cdot$ 540°C 周辺の境界を正常に閉じることができなかった(Fig. 8dの点線の円内).

Fig. 8(→). P - T pseudosections calculated in the system MnKF-MASH projected from fl ($\text{HO}_{1/2}$) using the barycentric formula (cation) and the Excel workbook developed in this study for thermodynamic calculations (hereafter referred to as the “TC book”). The TC book uses thermodynamic data from THERMOCALC 3.33 with its a-x file. For the calculations, the a-x file “tc-MnKF-MASH&.txt” ([URL1]) was partly corrected (see section 7.4 for details). (a)–(c) P - T pseudosections calculated for the bulk composition in Table 4e using three types of initial value (except for those of N_{k*}): (a) setting the previous calculation result (at a lower P and the same T) to the next initial values, (b) setting the previous calculation result (at a higher P and the same T) to the next initial values, and (c) initial values listed in the a-x file “tc-MnKF-MASH&.txt”. Initial values of N_{k*} are 0 mole for any type. (d) P - T pseudosection developed on the basis of the results in (a) through (c), where assemblages with the lowest G^{BC} are plotted in each P - T grid. The TC book produces this kind of pseudosection. (e) P - T pseudosection calculated for the aforementioned bulk composition multiplied by 10 (Table 4f) using the three types of initial value, with comment boxes for the mineral assemblages. (f) and (g) Gibbs free energy–pressure (G - P) diagrams at 530°C for the P - T pseudosections in (d) and (e), respectively. In the diagrams, G^{BC} of the assemblage chl-mu-q-fl is set to a baseline (0 kJ). The P - T pseudosection developed using THERMOCALC 3.33 is superimposed onto diagrams (a) through (e) (thin lines). The bulk composition equivalent to those in (a)–(e) was used for the THERMOCALC calculation (Table 4c). A dotted white circle in (d) denotes a portion where the boundary curves are not properly linked. Number (ID number) in each grid indicates a mineral assemblage obtained using the TC book.

Fig. 9. P - T pseudosections calculated in the system NCKFMASH, (a) using the barycentric formula (cation) and the TC book for the bulk composition in Table 4g and (b) using THERMOCALC 3.33 for the bulk composition (Table 4d) equivalent to that in (a). The P - T pseudosection from (b) is superimposed onto the diagram (a) (thin lines). A symbol with a number in each grid of diagram (a) indicates a mineral assemblage obtained using the TC book (see Appendix 4). pl: plagioclase.

8 熱力学計算ブックの応用

熱力学計算ブックをNCKFMASH系(泥質組成)に応用した。ここで与えた全岩化学組成(Table 4g)は、南部アフリカのリンボポ帯に産するカリウムに乏しい変成岩(Hisada and Miyano, 1996)を参考にした仮想の組成である。この岩石には堇青石および斜方角閃石が含まれ、斜方角閃石の推定形成条件は6 kbar, 700~800°Cである(Hisada and Miyano, 1996)。この条件下で少量の $\text{NaO}_{1/2}$ 、 CaO および $\text{KO}_{1/2}$ を考慮すれば、メルト相が関与する可能性がある。これらの相は C_i の値が異なる相成分で構成されているため、本稿で検討した重心(cation)の化学式を用いた熱力学計算方法の評価ができる。

8.1 応用計算の設定

本計算で用いる a - x ファイルは、[URL]で提供されているtc-NCKFMASHp.txt(日付が2008/10/07)であり、必要に応じて改変した。また、この a - x ファイルに記載されている相のうち、直閃石(anth)を除く全ての相を計算に参加させた。これは、斜方角閃石のソルバス頂点温度よりも高温域で計算を行うため、ゼードル閃石(ged)で代表させた。したがって、計算に参加させる相・相成分の数はそれぞれ20個、62個である。

まず、重心(cation)の化学式を用いた熱力学計算ブックで、上述した全岩化学組成(Table 4g)の P - T シュードセクションを計算した(Fig. 9a)。この計算では、 a - x ファイルの堇青石(cd)およびgedのコードをそれぞれAppendix 4のTable A4-1とAppendix 5cに基づいて改変し、メルト相(liq)についてもAppendix 4で述べた方法に従って改変

した。また、Appendix 4に従って N_k の初期値を0モルとした。ただし、斜方輝石(opx)の物質質量(N_{opx})の初期値については0.1モルとした。ここでの計算においては、この値を用いると経験的に大域的最小解が得られやすくなる。

次に、化学式の座標系が計算結果に与える影響を調べるために、直交(cation)の化学式を用いた熱力学計算ブックで同様の計算を行った(Appendix 7)。この計算では改変を加えていないtc-NCKFMASHp.txt(日付が2008/10/07)を用いた。与えた全岩化学組成には、上の計算と同じ場合(Table 4g)と、その物質質量を10倍にした場合(Table 4h)の2通りある。また、全ての N_k の初期値を0モルとした。これは、 N_{opx} の初期値を0.1モルとするよりも経験的に良い結果が得られたためである。

5.3と同じ理由から、同じ問題をTHERMOCALC 3.33を用いて解いた(Fig. 9b)。この計算においても、改変を加えていないtc-NCKFMASHp.txtを用いた。また、Table 4gの全岩化学組成をoxide unitsの系成分に変換してmol%表示にした値(Table 4d)を与えた。

8.2 応用計算の結果

重心(cation)の化学式を用いた熱力学計算ブックで計算した P - T シュードセクション(Fig. 9a)の各共生域の大きさ・形状・位置は、THERMOCALC 3.33からのそれら(Fig. 9aの細線; Fig. 9b)とほぼ一致する。ただし、不在相の数が2の共生域(Fig. 9bの[11])が出現しなかった。なお、Fig. 9aの各圧力・温度のグリッドに出力されている「番号付き記号」は鉱物組合せを表している(Appendix 4)。

9 議論

9.1 準安定な鉱物組合せが出現する要因

本稿では、複数の初期値を与えることで安定な鉱物組合せが得られるように工夫した(7.2を参照)。それにもかかわらず、準安定な鉱物組合せが算出される場合が認められた(7.5を参照)。そこで、 G - P 図(Figs. 8f, 8g)を用いて検討を行った。これらの図では、鉱物組合せがchlである場合の G^{BC} をベースライン(0 kJ)にしてある。なお、chlの G^{BC} は、 $n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = 1$ モルのとき -820 kJ程度で、 $n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = 10$ モルのとき $-8,200$ kJ程度である。 G 曲線の配置には次のような特徴が認められる(Fig. 8gを参照)。g-chlとbi-chlの G 曲線が13 kbar付近で交差している。また、どちらもchlの G 曲線(ベースライン)と接し、それらの接点で消滅している。さらに、g-bi-chlの G 曲線がこれらの G 曲線に下側から接し、両接点で消滅している。各鉱物組合せの G^{BC} の差はFig. 8fに示されるように非常に小さいことがわかる。例えば、安定なg-bi-chlと準安定なbi-chlの G^{BC} の差は $12.5 \text{ kbar} \cdot 530^\circ\text{C}$ において -0.00085 kJ程度である($n_{\text{tot}}^{\text{BC}} = 1$ モルの場合)。以上から、準安定な鉱物組合せが算出される要因の1つとして、相互の G 曲線がエネルギー的に近接していることが考えられる。物質量の総和を大きくすると準安定な鉱物組合せ(bi-chl)の出現が減少したことは(Fig. 8e)、これを支持している。また、鉱物組合せが維持される傾向が認められたのも(Figs. 8a, 8b)、同じ理由によると考えられる。

9.2 熱力学計算の処理方法を決める因子

(3.3)式に、(3.13)式、(6.11)式および(6.13)式を代入すると、

$$G^{\text{BC}} = \sum_{k=1}^{NPH} \left\{ N_k^* \left[\sum_{i=m_{k-1}+1}^{m_k} p_i^* \left(\frac{1}{C_i} \Delta \bar{G}_{i,i}^{\circ}(P,T) + \frac{1}{C_i} RT \ln a_i \right) \right] \right\} \quad (9.1)$$

を得る。これは、(6.9)式に(6.6a)式を代入した場合と同じ式になる。したがって、決定変数として p_i^* (または x_j^k 、 Q_k および N_k^*)を用いれば、重心座標系の化学式を用いる場合の計算方法と同じである。

さらに、(9.1)式が(3.3)式から導かれたことから、直交座標系の化学式を用いてもギブス自由エネルギー最小化法の最小化問題を重心座標系の組成空間で解くことができることがわかる。ただし、決定変数は p_i (または x_j^k 、 Q_k)および N_k^* である。マスのバランスの式については(3.14)式と(6.14)式が互いに変換可能な関係にあるので(6.6を参照)、理論上はどちらを用いてもよい。計算に必要な p_i および N_k の値はそれぞれ(6.11)式、(6.13)式から得る。投影の操作を行う場合、(9.1)式の C_i には投影前の値を用いるとよい。なぜなら、投影後の値を用いると相成分によっては、 $C_i = 0$ となる場合があるからである(例えば、 H_2O から投影した場合のメルトの相成分h2oL)。また、 $C_i = 0$ となる場合がなければ、投影後の値を用いてもよい。(3.3)式に代入する関係式

((6.11)式および(6.13)式)は、 C_i の値として投影前・投影後のどちらを用いても成り立つので、処理方法として問題はない。ところで、決定変数として p_i (または x_j^k 、 Q_k)を用いている。そのため、重心座標系の組成空間であっても、構成割合の計算式を改変する必要がなく(6.1を参照)、投影による消失も起こらない(6.7.2を参照)。つまり、熱力学計算の処理方法を決定する因子は、計算を行う組成空間の座標系ではなく、計算に用いる化学式の座標系といえる。

熱力学計算ブックでは、直交座標系の化学式を用いて重心座標系の組成空間で計算を行うことができる(Appendix 4)。そこで、8章の応用問題をこの組成空間で解いた(全岩化学組成はTable 4g)。(3.14)式のマスのバランスの式、改変を加えていないtc-NCKFMASHp.txtを用いた。また、 N_{opx}^* の初期値を0.1モルとし、その他の N_k^* の初期値については0モルとした。その結果、重心(cation)の化学式を用いた場合(Fig. 9a)と同程度の比較的良好い P - T シュードセクションが得られた(Appendix 8)。

9.3 熱力学計算アルゴリズムの比較

ここでは、変成岩を対象とした熱力学計算のソフトウェアの計算アルゴリズムについて比較を行う。ただし、公表された文献から計算方法が確認できたソフトウェアに限定する。THERMOCALCでは、予めわかっている安定な鉱物組合せに対して、 $\Delta G_{r,\rho} = 0$ ($\rho = 1, 2, \dots, nrx$)の式(3.1を参照)とマスのバランスの式((3.14)式)を連立させて解いている(Powell et al., 1998)。一方、Perple_XおよびTheriak/Dominoでは、ギブス自由エネルギー最小化法を用いてシュードセクションを求めている。Perple_Xでは固溶体相の化学組成変化を不連続な仮想的な相で代表させることで、線形の最小化問題に置き換えて解いている(Connolly, 2005)。また、Theriak/Dominoにおいても、ギブス自由エネルギーが最小となる鉱物組合せの探索では線形の最小化問題として解いている(de Capitani and Brown, 1987)。

ギブス自由エネルギー最小化法を用いる場合、直交座標系の化学式を採用すると大きな系では準安定や非平衡な鉱物組合せが多く出現した(Appendix 7a)。系や相の数が大きくなると、 f_k が大幅に縮小されてエネルギー的な差が乏しくなることが、この現象の要因の1つと考えられる(3.7を参照)。物質量の総和を大きくした場合に改善されたことが(Appendix 7b)、これを支持している。ただし、重心座標系の組成空間で計算を行えば、物質量の総和を大きくする必要はない(Appendix 8)。一方、重心(cation)の化学式を用いた場合では、物質量の総和が小さくても比較的良好い結果が得られた(Fig. 9a)。

以上から、ギブス自由エネルギー最小化法を非線形の最小化問題として解くのであれば、重心座標系の組成空間で解く方法が適している。一方、線形の最小化問題として解く場合には、重心座標系の組成空間を使わない直交座標系の化学式を用いた計算方法で十分に良い結果が期待できる。この理由は、例えば、線形の最適化問題を解く単体法では最適解があるときには必ず最適解が算出される(参考：藤澤ほか, 2011, p. 41)ためである。

ところで、熱力学計算ブックでは他のソフトウェアに比べて計算に時間が掛かる。8章の結果(Fig. 9a)を得るのに約120分を要した。一方、Perple_Xでは約30分、Theriak/Dominoでは約60分で結果が得られた。

9.4 変成岩研究へ展望

9.4.1 活量-組成モデルの改良 Holland and Powell (2003)では、メルト相に非対称形式の活量-組成モデル((3.11)式)を適用して、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ 系の熔融実験の結果を再現した。最近では、Holland and Powell(2011)の熱力学データセットに対応した、かんらん岩や変塩基性岩の熔融によるメルト相の活量-組成モデルも提案されている(Jennings and Holland, 2015; Green et al., 2016)。このような活量-組成モデルの改良のための研究において、本稿の熱力学計算ブックのようなExcelを活用した方法では、計算式やパラメーターがワークシート上で変更できる点で有利である。

9.4.2 独自の計算 既存のソフトウェアのソースコードが公開されている場合でも(例えば、Theriak/Domino, [URL3])、複雑なコードに新たな機能を付け加えることは容易ではない。一方、Excelのソルバー機能を用いた熱力学計算は、次の点で独自の計算を行うのに適している：(1)一般的なソフトウェアであるExcelを用いる、(2)最小化問題を解くための基本的なコードが単純である(Appendix 3のFig. A3-2)、(3)熱力学計算に関する計算式をExcelのワークシートに入力できる。特に(3)では、熱力学計算の過程を把握しやすいので、改良が容易である。

10 まとめ

直交座標系の化学式または重心座標系の化学式を用いた2つの熱力学計算方法を比較した。そのために、THERMOCALC 3.33の活量-組成モデルを重心座標系の化学式を基準にした体系に変換する方法を示した。重心座標系の化学式を用いる場合では、相成分の構成割合の計算式に改変が必要となったり、投影の操作を行うと本来の構成割合が得られなかったりする場合がある。一方、直交座標系の化学式を用いて重心座標系の組成空間で計算を行う場合では、計算式の改変は必要ないし、投影に関する問題も生じない。つまり、熱力学計算の処理方法を決定しているのは化学式の座標系といえる。

上述の課題を遂行するために、Excel 2010のソルバー機能を適用したソフトウェア(熱力学計算ブック)を作成した。このブックでは、既存のソフトウェアでは実行できない重心座標系の化学式を用いた熱力学計算を行うことができる。このように、当該ソルバー機能を用いることで独自の熱力学計算が実現できる。なお、熱力学計算ブックを希望者に提供する予定である(連絡先: khisada@mist.ocn.ne.jp)。

11 謝辞

担当編集委員の岩森 光博士および2名の匿名査読者の方々から多くの問題点や認識不足を指摘していただき、研究を大幅に改善・発展させることができました。みなさまに心

より厚くお礼申し上げます。

文 献

- Bazaraa, M. S., Sherali, H. D. and Shetty, C. M., 2006, *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*, 3rd ed. Wiley-Interscience, Hoboken, 853p.
- Chatterjee, N. D., 1991, *Applied Mineralogical Thermodynamics: Selected Topics*. Springer-Verlag, Berlin, 321p.
- Connolly, J. A. D., 1990, Multivariable phase diagrams: An algorithm based on generalized thermodynamics. *Am. J. Sci.*, **290**, 666–718.
- Connolly, J. A. D., 2005, Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **236**, 524–541.
- de Capitani, C. and Brown, T. H., 1987, The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2639–2652.
- de Capitani, C. and Petrakakis, K., 2010, The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *Am. Mineral.*, **95**, 1006–1016.
- Diener, J. F. A., Powell, R., White, R. W. and Holland, T. J. B., 2007, A new thermodynamic model for clino- and orthoamphiboles in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-O}$. *J. Metamorph. Geol.*, **25**, 631–656.
- 藤澤克樹・後藤順哉・安井雄一郎, 2011, Excelで学ぶOR. オーム社, 310p. [Fujisawa, K., Goto, J. and Yasui, Y., 2011, *Learning Operations Research with Excel*. Ohmsha, 310p.]
- Green, E. C. R., White, R. W., Diener, J. F. A., Powell, R., Holland, T. J. B. and Palin, R. M., 2016, Activity-composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. *J. Metamorph. Geol.*, **34**, 845–869.
- Hisada, K. and Miyano, T., 1996, Petrology and microthermometry of aluminous rocks in the Botswana Limpopo Central Zone: Evidence for isothermal decompression and isobaric cooling. *J. Metamorph. Geol.*, **14**, 183–197.
- Holland, T. J. B. and Powell, R., 1991, A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) equation for volumes and fugacities of CO_2 and H_2O in the range 1 bar to 50 kbar and 100–1600°C. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 265–273.
- Holland, T. J. B. and Powell, R., 1998, An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.*, **16**, 309–343.
- Holland, T. J. B. and Powell, R., 2001, Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. *J. Petrol.*, **42**, 673–683.
- Holland, T. J. B. and Powell, R., 2003, Activity-composition relations for phases in petrological calculations: An asymmetric multicomponent formulation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **145**, 492–501.
- Holland, T. J. B. and Powell, R., 2011, An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *J. Metamorph. Geol.*, **29**, 333–383.
- Jennings, E. S. and Holland, T. J. B., 2015, A simple thermodynamic model for melting of peridotite in the system NCF-MASOCr. *J. Petrol.*, **56**, 869–892.
- 今野 浩・山下 浩, 1978, OR ライブラリー 6, 非線形計画法. 日科技連出版社, 354p. [Konno, H. and Yamashita, H., 1978, *Nonlinear Programming*. OR Library, 6, JUSE Press, 354p.]*
- コルジンスキー, D. S., 小林英夫・端山好和訳, 1968, 鉱物共生の物理化学. ラテイス, 271p. [Korzinskii, D. S., translated by Kobayashi, H. and Hayama, Y., 1968, *Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals*. Rateisu, 271p.]
- 都城秋穂, 1965, 変成岩と変成帯. 岩波書店, 458p. [Miyashiro, A., 1965, *Metamorphic Rocks and Metamorphic Belts*. Iwanami

- Shoten, 458p.]*
- Powell, R. and Holland, T. J. B., 1993, On the formulation of simple mixing models for complex phases. *Am. Mineral.*, **78**, 1174–1180.
- Powell, R. and Holland, T. J. B., 1999, Relating formulations of the thermodynamics of mineral solid solutions: Activity modeling of pyroxenes, amphiboles, and micas. *Am. Mineral.*, **84**, 1–14.
- Powell, R. and Holland, T. J. B., 2006, *Course Notes for "THERMOCALC Short Course" (Sao Paulo, Brazil) on CD-ROM* (<http://www.metamorph.geo.uni-mainz.de/thermocalc/index.html>).
- Powell, R., Holland, T. J. B. and Worley, B., 1998, Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *J. Metamorph. Geol.*, **16**, 577–588.
- プリゴジーン, I.・デフェイ, R., 妹尾学訳, 1966, 化学熱力学 I. みすず書房 (Misuzu Shobo), 288p. [Prigogine, I. and Defay, R., translated by Seno, M., 1966, *Chemical Thermodynamics*, I. Misuzu Shobo, 288p.]*
- Redlich, O. and Kwong, J. N. S., 1949, On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, **44**, 233–244.
- Spear, F. S., 1993, *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. Am. Monogr., Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., 799p.
- Spear, F. S. and Menard, T., 1989, Program GIBBS: A generalized Gibbs method algorithm. *Am. Mineral.*, **74**, 942–943.
- 田村久・村松正和, 2002, 工系数学講座 第 17 巻 最適化法. 共立出版, 233p. [Tamura, A. and Muramatsu, M., 2002, *Optimization Method*. Engineering Mathematics Series, 17, Kyoritsu Shuppan, 233p.]*
- 内田悦生, 2012, 岩石・鉱物のための熱力学. 共立出版, 151p. [Uchida, E., 2012, *Thermodynamics in Mineralogy and Petrology*. Kyoritsu Shuppan, 151p.]
- White, R. W., Powell, R. and Holland T. J. B., 2001, Calculation of partial melting equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NCKFMASH). *J. Metamorph. Geol.*, **19**, 139–153.
- White, R. W., Powell, R. and Holland T. J. B., 2007, Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *J. Metamorph. Geol.*, **25**, 511–527.
- Will, T. M., 1998, *Phase Equilibria in Metamorphic Rocks: Thermodynamic Background and Petrological Applications*. Lecture Notes in Earth Sciences, **71**, Springer-Verlag, Berlin, 315p.
- 山下信雄・福島雅夫, 2008, 数理計画法. 電子情報通信学会編, 電子情報通信レクチャーシリーズ C-4, コロナ社, 181p. [Yamashita, N. and Fukushima, M., 2008, *Mathematical Programming*. Electronics, Information and Communication Lecture Series, C-4, Corona Publ., 181p.]
- Zen, E-an, 1966, Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinermakers—A geometric approach. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1225**, 56p.
- [URL1] Powell, P., Holland, T. J. B. and White, R. W., THERMOCALC, <http://www.metamorph.geo.uni-mainz.de/thermocalc/index.html>
- [URL2] Connolly, J. A. D., Perple_X, <http://www.perplex.ethz.ch/>
- [URL3] de Capitani, C., Home of THERIAK-DOMINO, <http://titan.minpet.unibas.ch/minpet/theriak/theruser.html>
- [URL4] Spear, F. S., <http://ees2.geo.rpi.edu/spear/spear.html>
- [URL5] Frontline Systems Inc., <https://www.solver.com/>
- 以下の Appendix は、オープンファイルとして学会ホームページ上で公開しています。 <<http://www.geosociety.jp/publication/content0006.html>>
- Appendix 1.** List of the representative phase components with the barycentric formula (cation). d07: Diener et al. (2007); hp98: Holland and Powell (1998); hp01: Holland and Powell (2001); ph99: Powell and Holland (1999); w01: White et al. (2001); ts: this study.
- Appendix 2.** A coding guide for calculation formulas of phase component proportions and site fractions in the $a-x$ files.
- Appendix 3.** An outline of the Basic book.
- Fig. A3-1.** Flowchart showing an algorithm for the Basic book. “ReturnVal” is an integer variable, in which a return value from the SolverSolve function is stored. See Fig. A3-2 for the “#” with numbers.
- Fig. A3-2.** A VBA code for the Basic book. See Fig. A3-3 for the cell positions in the code.
- Fig. A3-3.** Part of the “Main” worksheet in the Basic book.
- Appendix 4.** An outline of the TC book.
- 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 (c) are shown below the table.
- 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.
- Appendix 5.** Preparation for modifying codes (of the $a-x$ file) for gedrite in the system NCFMASH using the barycentric formula (cation). (a) Site box diagram. (b) Definition or calculation formulas of 1) variables for the barycentric formula (cation), 2) phase component proportions for the barycentric formula (cation), and 3) variables expressed using phase component proportions for the Cartesian formula. (c) Codes for 2) and 3) in (b), which correspond to (b) and (d)-2 in Table A4-1, respectively.
- Appendix 6.** Equilibrium chemical compositions of phases under selected $P-T$ conditions from Fig. 8d: (a) near boundaries and (b) far from boundaries. These were obtained using the TC book (x_j^k ; upper line) and THERMOCALC 3.33 (x_j^k ; lower line). Δ : differences between the upper and lower lines; x_{Fe}^* ($x_{Fe}^* = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$); x_{Fe}^* ($x_{Fe}^* = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ for phase k (except garnet); x_{Mn}^{st} (x_{Mn}^{st}) or x_{Mn}^{st} ($x_{Mn}^{st} = \text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$); x_{Mn}^{bi} ($x_{Mn}^{bi} = x_{Mn}^{M1}$); x_{Mn}^{M2} ; x_{Mn}^{chl} ($x_{Mn}^{chl} = x_{Mn}^{M1} = x_{Mn}^{M23}$); x_{Al}^{bi} ($x_{Al}^{bi} = x_{Al}^{M1}$); x_{Al}^{chl} ($x_{Al}^{chl} = (x_{Al}^{M4} + x_{Al}^{M1})/2$); x_{Al}^{mu} ($x_{Al}^{mu} = x_{Al}^{M2A}$); Q_k (Q_k): order parameter for phase k . See the $a-x$ file “tc-MnKFMASH&.txt” ([URL1]) for details regarding the variables, and the caption of Fig. 8 for the setting of the calculations.
- Appendix 7.** $P-T$ pseudosections calculated in the system NCKFMASH using the Cartesian formula (cation) and the TC book for (a) the same bulk composition as shown in Fig. 9a (Table 4g) and (b) the bulk composition provided in (a) multiplied by 10 (Table 4h). The $P-T$ pseudosection from Fig. 9b is superimposed onto the diagrams (thin lines).

* English translation from the original written in Japanese.

Appendix 8. P – T pseudosections calculated with the barycentric coordinate system compositional space (based on Eq. 9.1) in the system NCKFMASH using the Carte-

sian formula (cation) and the TC book for the same bulk composition as shown in Fig. 9a (Table 4g). The P – T pseudosection from Fig. 9b is superimposed onto the diagram (thin lines).

(要 旨)

久田公一, 2019, Excel のソルバー機能を利用した熱力学計算方法: 重心座標系の化学式を用いた熱力学計算への適用例. 地質雑, **125**, 635–654. (Hisada, K., 2019, Thermodynamic calculations using the Excel Solver tool: Application to barycentric formula-based calculations. *J. Geol. Soc. Japan*, **125**, 635–654.)

既存の熱力学計算ソフトウェアでは, 直交座標系の化学式が用いられる. 一方, 鉱物共生の熱力学的安定関係を幾何学的に表現する場合は重心座標系の化学式が用いられる. 本稿では, それぞれの化学式を採用した熱力学計算方法を比較した. 重心座標系の化学式を用いると, 相成分の構成割合を求める計算式が直交座標系の化学式の場合のそれと異なったり, 過剰相からの投影操作に制約があったりする場合がある. しかし, 直交座標系の化学式を用いて重心座標系の組成空間で計算を行う場合では, これらのことに注意する必要はない. つまり, 熱力学計算の処理方法を決定しているのは, 計算を行う組成空間の座標系ではなく, 計算に用いる化学式の座標系といえる. 上述の課題を遂行するには, 重心座標系の化学式を用いた熱力学計算を行う自作のソフトウェアが必要である. 本稿は, このような場合に Excel のソルバー機能を用いれば十分対応できることを示した.