

石英、ジルコンを用いた静水圧下での 1 GPa までの圧力較正

三浦 脩 埼玉大学大学院教育学研究科
久保和希 埼玉大学大学院教育学研究科
岡本和明 埼玉大学教育学部自然科学講座理科分野

キーワード: ラマン分光、高圧実験、静水圧、石英、ジルコン

1. はじめに

これまでダイヤモンドアンビルを用いた高圧実験における圧力較正は、ルビー蛍光シフト法や YAG 等のラマンスペクトルからの圧力決定が検討されてきた¹⁾²⁾。圧力較正に使われる鉱物の一つである石英は化学式 SiO_2 で表され、地球表面及び地殻に普遍的に存在している鉱物である。石英のラマンスペクトルは圧力に依存していることが知られている³⁾。それに加えて化学式 ZrSiO_4 で表されるジルコンもラマンスペクトルが圧力に依存しており⁴⁾、熱水への溶解度が高い石英と比べ、ジルコンは不活性で溶解性が低いためこちらも圧力較正で用いられている。

これまで、石英、ジルコンに関するダイヤモンドアンビルを用いた高圧圧力較正実験は、X 線やレーザー顕微ラマンを用いたその場観察実験により行われている。石英に関しては、Jayaraman et al. (1987)⁵⁾ が 20 GPa までの範囲で、Schmidt & Ziemann (2000)⁶⁾ は 2.1 GPa までの範囲で圧力較正実験が行われている。ジルコンに関しては、Schmidt et al. (2012)⁷⁾ が 6.6 GPa まで、Cui et al. (2020)⁸⁾ では 2.2 GPa までの範囲で圧力較正を行っている。しかしながらそのどれもが 1 GPa を超える圧力の範囲で較正を行っており、1 GPa までの実験較正は極めて少ない。1 GPa までの圧力較正の重要性は以下の 2 点である。

- 1) 地球内部で流体が関与する変成作用や変形作用、元素の移動、鉱化作用は、1 GPa の圧力範囲の地殻で起こっている。
- 2) ダイヤモンドアンビルのような対向型高圧実験装置で静水圧下での実験を行うためには、圧力媒体に液体もしくは気体を用いる必要がある。しかし、液体もしくは気体の安定圧力範囲は室温では 1 GPa までの範囲である。

本研究では石英とジルコンの常温高圧におけるラマンスペクトルを測定し、1 GPa までの石英圧力計の再検討、ジルコンの圧力依存度を求めた。

2. 実験装置

本研究では高圧実験を行うための装置としてダイヤモンドアンビルセル (以下 DAC) を用いた。DAC は天然、または人工のダイヤモンドを使った加圧装置である。ガスケットを挟んだ上下のダイヤモンドアンビルを圧縮し、ガスケットに入れた試料を加圧する。発生可能圧力はアンビルのキュレット面の面積に反比例するため、より高い圧力を加える場合はキュレット面の小さいアンビルを使用する。本研究では、1 GPa までの範囲で静水圧実験を行うため、キュレットの直径が 1 mm で比較的大きいダイヤモンドを用いた。DAC の主な特徴としては、小型で高い圧力 (約 300 GPa) をかけられる点、ダイヤモンドの透過性を生かした光

学的な物性測定が可能な点である。取り扱いに関しては、上下のアンビルが平行でない状態で圧縮を行うと破損につながるため注意が必要である。ガスケットは、銅性のものを本研究では採用した。銅ガスケットは展性が大きく加圧実験中に内壁が崩れにくいいため、ステンレスガスケットに比べ試料室内のルビーや石英、ジルコンの観察に適している。

ラマンスpekトルの測定には本研究室のラマン分光分析装置 (STR RD-110D) を用いた。励起光である 532 nm の DPSS レーザー光を試料に照射し、散乱された光を検出、励起光との波長の差でspekトルを測定する。一般的にラマンスpekトルの単位には波長の逆数である波数 (cm^{-1}) が使われる。波数校正を行う際の標準試料にはナフタレンとシリコンを、ルビーの蛍光spekトルを測定する際の波長校正にはネオンランプを使用した。

3. 実験準備

3-1. 石英のラマンスpekトル

石英のラマンスpekトルには複数のピークが存在する (Fig. 1)。圧力変化とともにピーク的位置が変化する。また、温度によってもピーク的位置が変化的ることが知られている⁹⁾。石英がもつピークの中で最も強いピークは 464 cm^{-1} に存在し、次に強いピークが 206 cm^{-1} に存在する。 464 cm^{-1} にあるピークは、Si-O-Si の対称伸縮振動に帰属される⁹⁾。石英のラマンスpekトルを用いた圧力測定方法には、大きく分けて2つある。ある一つのピークの波数を用いる方法、そして、2つのピークの波数の差を用いる方法である。どちらも、常圧時と加圧時の値の差を変化量とした関数で圧力が表される。また、2つのピークの波数の差を用いる方法が変成岩の残留圧力の測定に用いられている⁹⁾。

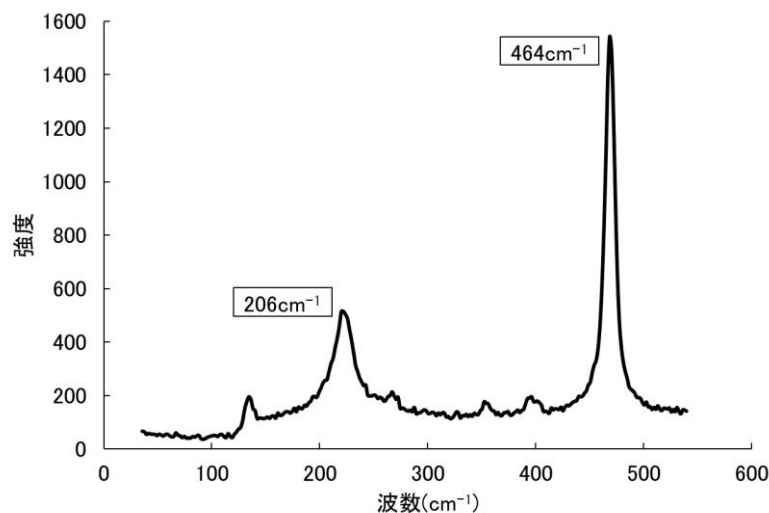


Fig. 1 石英のラマンスpekトル

3-2. ジルコンのラマンスpekトル

ジルコンのラマンスpekトルには特徴的なピークが4つ存在する (Fig. 2)。その中で最も強いピークである ν_3 ピーク (1008 cm^{-1}) は SiO_2 の非対称伸縮振動に帰属される。このピークは温度と圧

力に対して敏感に反応することからこれまでも高温高压実験にてその挙動が調べられ、圧力計としての役割を果たしている。一般的に ν_3 ピークは温度上昇に伴い低波数側へ、圧力上昇に伴い高波数側へシフトすることが知られている⁷⁾。しかし、天然のジルコンに関しては中に含まれる放射性物質によって引き起こされる結晶の放射線損傷により構造が不安定になり、ラマンスペクトルにも影響を及ぼしている¹⁰⁾。

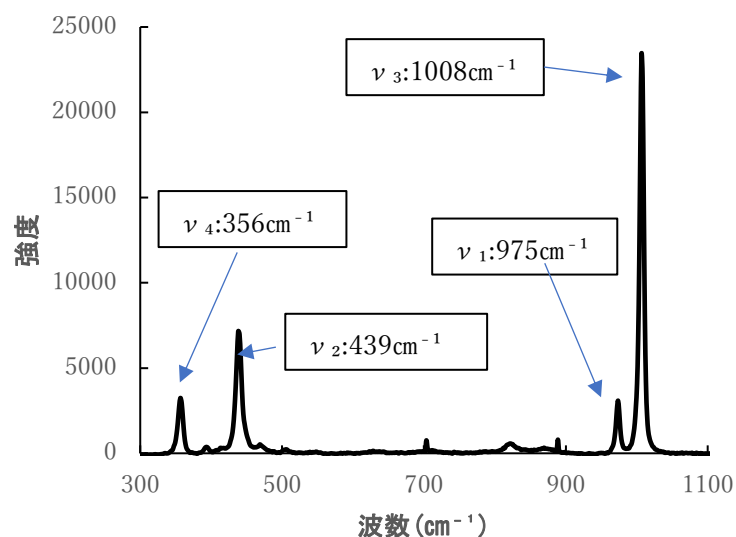


Fig. 2 ジルコンのラマンスペクトル

3-3. 圧力校正

DAC の圧力校正には、ルビーの蛍光線波長の圧力変化によるシフトを利用するルビー蛍光法が広く使われている¹¹⁾。シフト量は温度によって変化するため高温での圧力測定には用いられない。本研究は常温での加圧であるためルビー蛍光法を採用した。ルビーの蛍光スペクトルは Fig. 3 に示すように R1、R2 と呼ばれる 2 つのピークを持っている。圧力の決定には R1 のピークシフトを利用する。静水圧下での圧力 P (GPa) とピークシフトは以下の式で表される¹¹⁾。

$$P(\text{GPa}) = (A/B)[(\lambda/\lambda_0) B - 1]$$

全てにおいて、A=1904、B は条件によって異なり、固体圧では 5、準静水圧では 7.665、静水圧では 7.715 が用いられる。本研究においては、実験は静水圧で行われたので、静水圧で校正された式を採用した。静水圧におけるルビー蛍光法の式は、ブリルアン散乱と X 線の解析を組み合わせることで測定された MgO の密度から推定された圧力を基に作成されている。

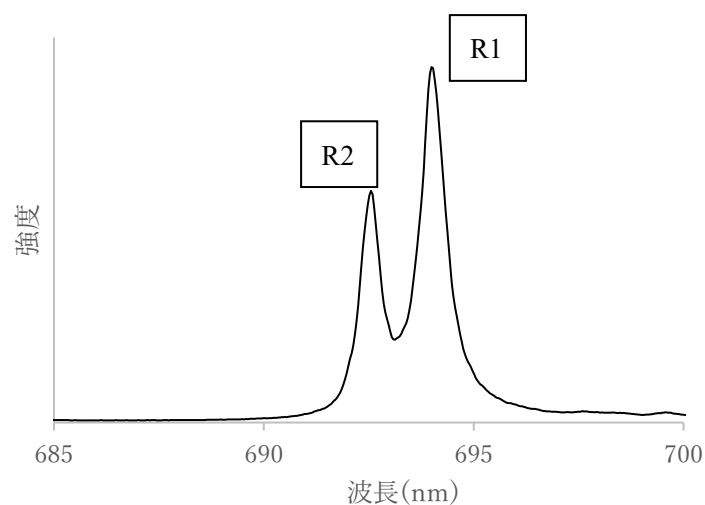


Fig. 3 ルビーの蛍光スペクトル

4. 実験方法

石英とジルコンでの圧力較正は別々に行った。どちらも同様の手順で行った。

はじめに加圧をする準備としてゴム製粘着剤を用いて下アンビルにガスケットを固定し、水より表面張力が小さく、試料室に気泡が入りづらいエタノールで満たした試料室にルビーと石英・ジルコンを封入した。その後、DACを専用の加圧装置に取り付けハンドルを回して上下からアンビルを圧縮し、室温の25℃においておよそ1 GPaまで段階的に加圧した。加圧装置では圧縮距離のみが調整可能であり、試料室内の圧力は間接的にしか測定できない。そのため、随時上下アンビルの位置をネジで固定し、加圧装置から取り外してルビーの蛍光スペクトルと石英・ジルコンのラマンスペクトルを測定した。常圧時における測定のみ圧力媒体のエタノールを入れる前に行った。ルビーの蛍光は0.05秒×3回、石英・ジルコンのラマンスペクトルは5秒×12回で測定した。ピークフィットはスペクトルデータ処理ソフトのGRAMSを用いてガウス関数にて行った。

5. 実験結果

石英、ジルコン共に3回実験を行い、測定結果を得た。本研究ではルビー蛍光法により間接的に試料室内の圧力を求めているため、加えた圧力が一定の間隔にはならない。どちらも約1.2 GPaまで加圧を行い、試料室内の圧力と石英のピークの波数を表1及びFig. 4に、ジルコンのピーク波数を表2及びFig. 5に示した。

5-1. 石英の加圧実験

表1においては206 cm^{-1} と464 cm^{-1} のピークの位置をそれぞれ ν_{206} 、 ν_{464} 、常圧時のピークの波数と加圧時のピークの波数の差を $\Delta\nu_{206}$ 、 $\Delta\nu_{464}$ と表した。さらに、圧力ごとの464 cm^{-1} と

206 cm⁻¹の差を $\nu_{464-206}$ とし、常圧との差を $\Delta\nu_{464-206}$ とした。先行研究⁶⁾と同じく、圧力の上昇に伴い、ピークの位置が移動した。また、 ν_{206} 、 ν_{464} の両方において、ピークの波数は圧力が増加すると大きくなった。ピークの強度および変化量は、圧力に関係なくいずれも ν_{464} の方が ν_{206} より大きかった。 ν_{206} の圧力に対するピークの移動量は先行研究と一致した。 ν_{464} の圧力に対するピークの移動量は先行研究⁶⁾よりも小さかった。また、2つのピークの位置の差を用いると、圧力に対する変化量は小さかった。

表1 ルビー蛍光法により求められた圧力と石英のラマンピークの波数

Spectrum	P(GPa)	Frequency shift(cm ⁻¹)				
		ν_{206}	$\Delta\nu_{206}$	ν_{464}	$\Delta\nu_{464}$	$\Delta\nu_{464-206}$
1st Quartz-1	常圧	210.6891	0	464.8527	0	0
	0.193	218.1037	7.4146	467.8615	3.0088	4.4058
	0.578	225.2194	14.5303	470.5216	5.6689	8.8614
	0.675	225.8701	15.181	471.0968	6.2441	8.9369
	0.771	228.6967	18.0076	472.2637	7.411	10.5966
	0.868	230.6191	19.93	473.0542	8.2015	11.7285
	1.158	236.5117	25.8226	475.6194	10.7667	15.0559
2st Quartz-2	常圧	208.4412	0	463.8716	0	0
	0.263	213.7141	5.2729	465.6462	1.7746	3.4983
	0.408	219.4119	10.9707	467.0102	3.1386	7.8321
	0.504	220.701	12.2598	469.0453	5.1737	7.0861
	0.600	221.8285	13.3873	469.6146	5.743	7.6443
	0.697	222.3709	13.9297	469.5808	5.7092	8.2205
	0.600	222.0574	13.6162	469.1299	5.2583	8.3579
	0.793	226.67422	18.23302	471.0958	7.2242	11.00882
1.083	231.3275	22.8863	472.7761	8.9045	13.9818	
2st Quartz-3	常圧	209.8275	0	463.8639	0	0
	0.263	213.7863	3.9588	465.6339	1.77	2.1888
	0.408	219.5254	9.6979	467.2831	3.4192	6.2787
	0.504	221.5156	11.6881	469.0362	5.1723	6.5158
	0.600	221.8186	11.9911	469.8574	5.9935	5.9976
	0.697	222.0141	12.1866	469.2597	5.3958	6.7908
	0.600	221.3103	11.4828	469.4901	5.6262	5.8566
0.793	227.1748	17.3473	471.1229	7.259	10.0883	
1.083	230.9867	21.1592	472.7136	8.8497	12.3095	
3st Quartz-4	常圧	211.7161	0	466.6357	0	0
	0.096	216.0603	4.3442	467.3559	0.7202	3.624
	0.289	226.3812	14.6651	472.3669	5.7312	8.9339
	0.642	226.3812	14.6651	472.3669	5.7312	8.9339
	0.771	230.7519	19.0358	473.7817	7.146	11.8898
	0.964	234.7877	23.0716	474.9397	8.304	14.7676

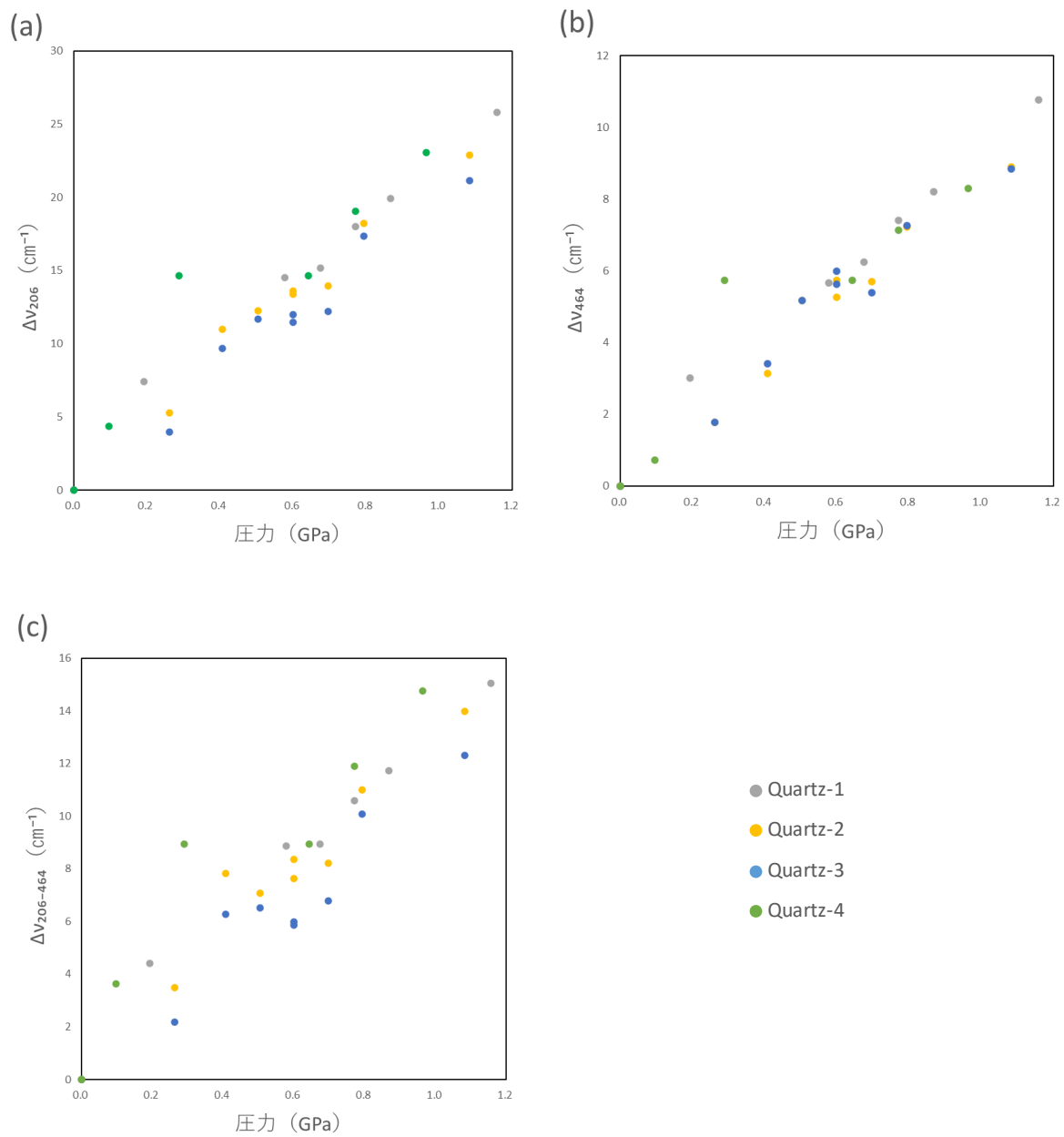


Fig. 4 ルビー蛍光法により求められた圧力と石英のラマンピークの波数

a: ν_{206} b: ν_{464} c: $\nu_{464-206}$

5-2. ジルコンの加圧実験

3回の実験で4つのジルコン（台湾新竹馬武督産）を対象にスペクトルを得た。表2においてはジルコンにおける 1000 cm^{-1} 付近のピークを ν_3 と表し、常圧時と加圧時のピークの波数の差を $\Delta\nu_3$ で表した。ピーク波数は先行研究と同様、圧力の増加とともに高波数側へシフトした。加圧は約 1.2 GPa で終了した。ジルコンのピークは加圧前の段階でジルコン結晶によって異なるものの、その他は一定の割合で変化した。

表2 ルビー蛍光法により求められた圧力とジルコンのラマンピークの波数

Spectrum	P(GPa)	Frequency shift(cm^{-1})		Spectrum	P(GPa)	Frequency shift(cm^{-1})	
		ν_3	$\Delta\nu_3$			ν_3	$\Delta\nu_3$
1st Zircon-1	常圧	1007.5248	0	3st Zircon-3	0.417	1009.0392	3.3282
1st Zircon-1	0.030	1007.5279	0.0031	3st Zircon-3	0.428	1009.281	3.57
1st Zircon-1	0.230	1008.1598	0.635	3st Zircon-3	0.609	1009.9466	4.2356
1st Zircon-1	0.400	1008.5157	0.9909	3st Zircon-3	0.708	1009.6824	3.9714
1st Zircon-1	0.520	1010.1715	2.6467	3st Zircon-3	0.720	1011.3394	5.6284
1st Zircon-1	0.560	1010.4288	2.904	3st Zircon-3	0.799	1011.6252	5.9142
1st Zircon-1	0.960	1012.0873	4.5625	3st Zircon-3	0.861	1011.4776	5.7666
2st Zircon-2	常圧	1006.9904	0	3st Zircon-3	0.952	1011.9487	6.2377
2st Zircon-2	0.140	1008.7257	1.7353	3st Zircon-3	1.077	1012.8089	7.0979
2st Zircon-2	0.150	1009.4669	2.4765	3st Zircon-3	1.149	1013.402	7.691
2st Zircon-2	0.170	1009.7196	2.7292	3st Zircon-3	1.170	1013.638	7.927
2st Zircon-2	0.350	1009.6416	2.6512	3st Zircon-4	常圧	1005.3433	0
2st Zircon-2	0.460	1009.4265	2.4361	3st Zircon-4	0.088	1005.5354	0.1921
2st Zircon-2	0.600	1010.9337	3.9433	3st Zircon-4	0.105	1008.3734	3.0301
2st Zircon-2	0.630	1010.5497	3.5593	3st Zircon-4	0.392	1009.1749	3.8316
2st Zircon-2	0.790	1011.3386	4.3482	3st Zircon-4	0.306	1008.6767	3.3334
2st Zircon-2	0.800	1011.6285	4.6381	3st Zircon-4	0.340	1009.353	4.0097
2st Zircon-2	0.900	1011.4124	4.422	3st Zircon-4	0.417	1008.8125	3.4692
2st Zircon-2	0.950	1012.0798	5.0894	3st Zircon-4	0.428	1009.4	4.0567
2st Zircon-2	0.990	1012.4925	5.5021	3st Zircon-4	0.609	1009.8091	4.4658
2st Zircon-2	1.040	1012.8315	5.8411	3st Zircon-4	0.708	1009.8244	4.4811
2st Zircon-2	1.080	1013.5271	6.5367	3st Zircon-4	0.720	1011.3853	6.042
3st Zircon-3	常圧	1005.711	0	3st Zircon-4	0.799	1011.4295	6.0862
3st Zircon-3	0.088	1006.0832	0.3722	3st Zircon-4	0.861	1011.4543	6.111
3st Zircon-3	0.105	1008.52	2.809	3st Zircon-4	0.952	1011.609	6.2657
3st Zircon-3	0.392	1009.4387	3.7277	3st Zircon-4	1.077	1012.5559	7.2126
3st Zircon-3	0.306	1008.708	2.997	3st Zircon-4	1.149	1013.1092	7.7659
3st Zircon-3	0.340	1009.1285	3.4175	3st Zircon-4	1.170	1013.4213	8.078

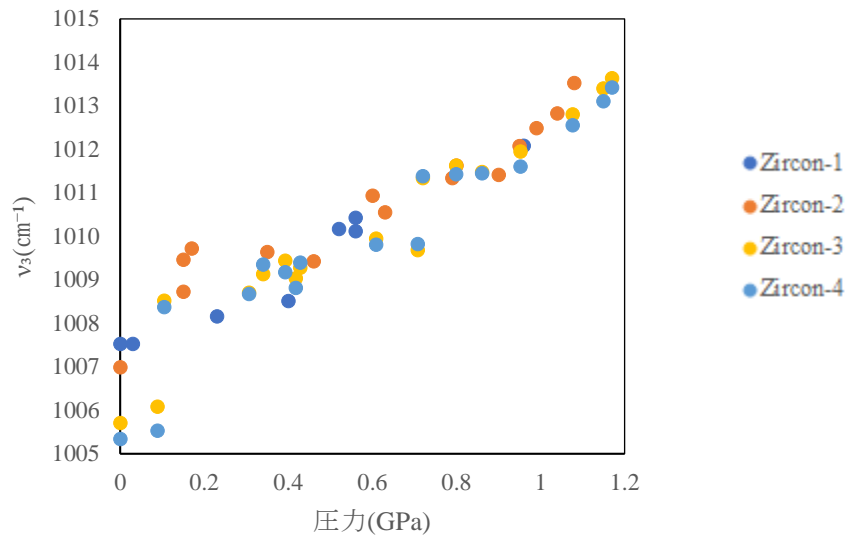


Fig. 5 ルビー蛍光法により求められた圧力とジルコン v_3 バンドの波数

6. 考察

6-1. 石英に関して

1.2 GPa 以下の圧力の静水圧条件下のラマン分析により、石英の v_{206} 、 v_{464} 、 $v_{464-206}$ と圧力の関係が決定された。464 cm^{-1} のピークの移動量が、実験数の少ない先行研究⁶⁾と異なることから、2つのピークの位置の差を用いた圧力測定も差が生まれた。先行研究⁶⁾において 0.6 GPa と測定されていた $\Delta v_{464-206}$ では、今回の研究では 0.8 GPa となり、0.2 GPa もの差があることがわかった。これは、1 GPa 以下の低圧条件での実験がほとんど行われていなかったことが原因であると考えられる。この結果は Schmidt & Ziemann (2000)⁶⁾の $\Delta v_{464-206}$ を用いた変成岩中の石英の内部圧力の測定¹¹⁾が高く見積もられ過ぎであることを示している。今回の実験結果を基に較正式に基づいたグラフを示し、先行研究との比較を行った (Fig. 7)。

$$P(\text{GPa}) = 1.77425 \times 10^{-4} (\Delta v_{206})^2 + 4.0791 \times 10^{-2} (\Delta v_{206}) \quad (1)$$

$$P(\text{GPa}) = 1.3974 \times 10^{-3} (\Delta v_{464})^2 + 9.8786 \times 10^{-2} (\Delta v_{464}) \quad (2)$$

$$P(\text{GPa}) = 7.2496 \times 10^{-5} (\Delta v_{464-206})^2 + 7.1924 \times 10^{-2} (\Delta v_{464-206}) \quad (3)$$

これらの式を用いて圧力を求めることにより、変成岩中の石英の内部圧力の測定を正確に行うことができると思う。

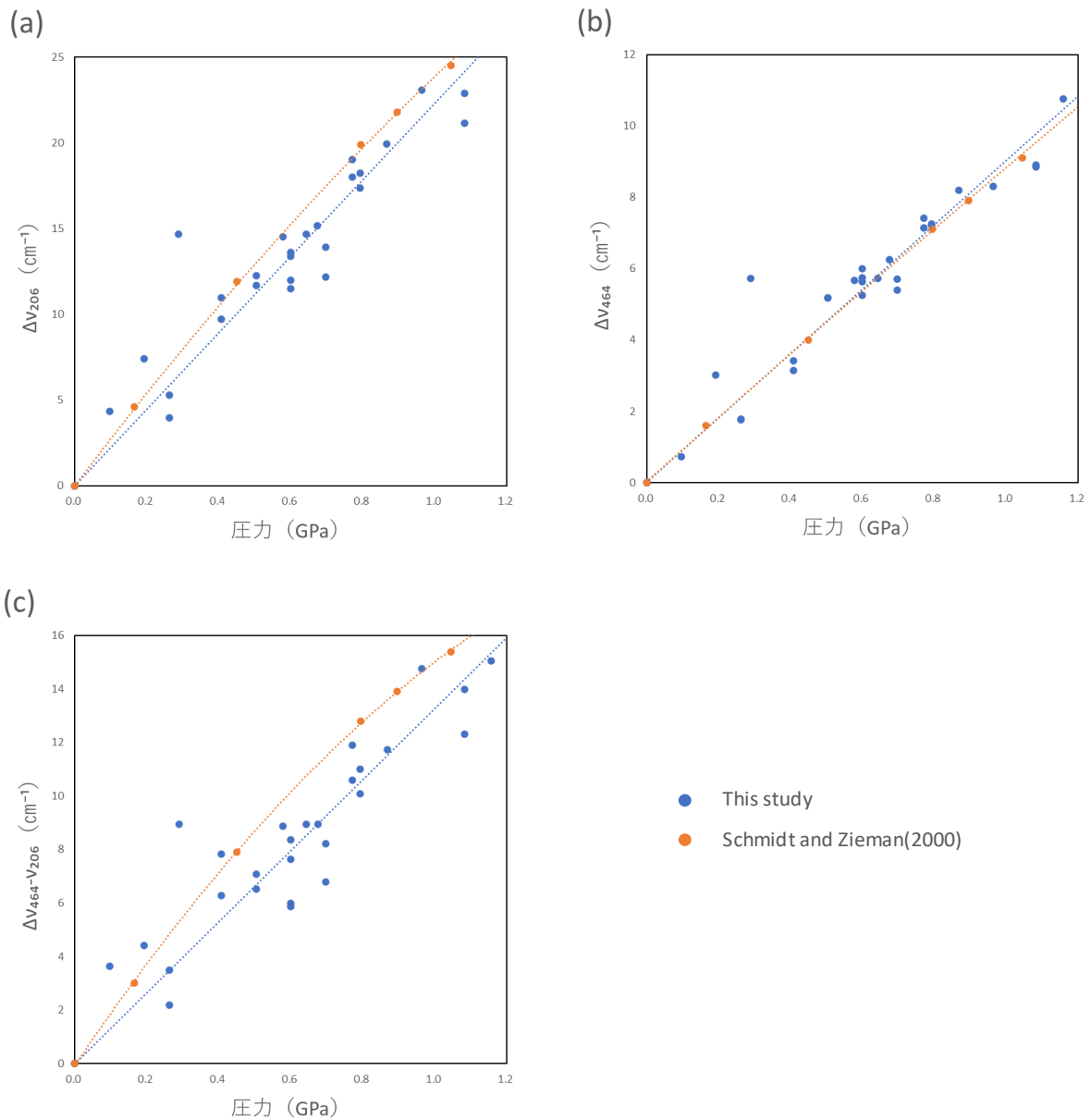


Fig. 6 ルビー蛍光法により求められた圧力と石英のラマンピークの波数に関する先行研究との比較

a: v206 b: v464 c: v464-206

6-2. ジルコンに関して

1.2 GPa 以下のラマン分析により、 v_3 のピークシフトと圧力の関係が決定された。ピークシフトの傾きは Schmidt (2012)⁷⁾ の $5.77 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、Cui (2020)⁸⁾ の $5.99 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ に比べてやや低く、 $5.41 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ となった。0.2 GPa より低圧のピーク波数にはばらつきが大きいですが、それ以上の圧力では比較的一定の割合でシフトしていることがわかる。このことについては試料室に入れたジルコンの形や大きさ、向きによって生じたラマンスペクトルへの影響が圧力を加えていくことに

よって減っていった可能性がある。しかし、Zircon-3 と Zircon-4 の二つについては同一実験内でピーク波数が低く測定されていることから、波数校正や試料室内の温度が問題になっている可能性もある。

ジルコンの圧力依存性に関しての傾向は掴めたが、試料によっては同じ波数でも 0.2 GPa の差が出てしまっているため、決して精度が高いとは言えず室温条件下での圧力校正における標準試料として使用することは難しい。これにはナフタレン・シリコンによる波数校正、ルビーによる圧力校正、ピークフィットなどの影響が出ていると考えられる。今後、それらを一つ一つ見直す必要がある。

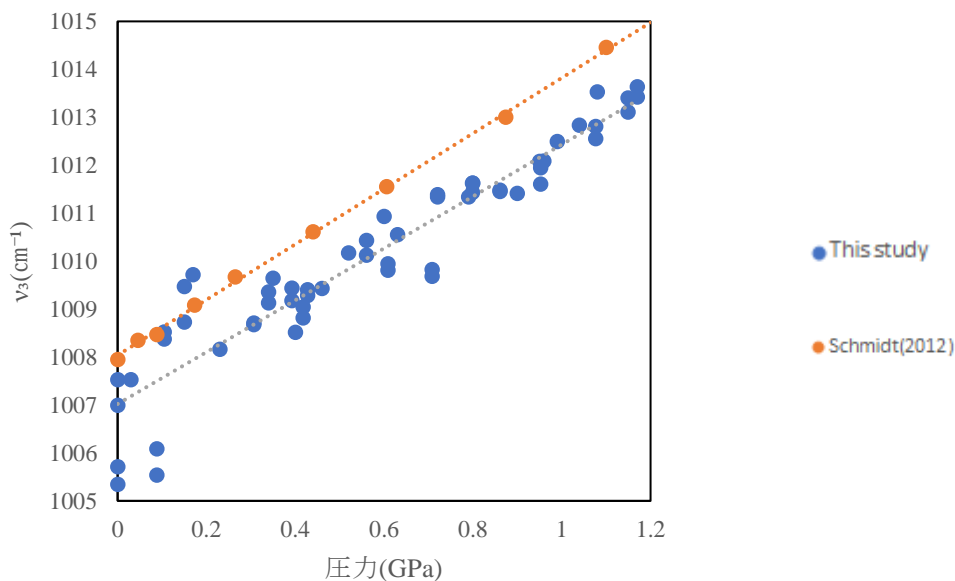


Fig. 7 ルビー蛍光法により求められた圧力とジルコンのラマンピークの波数に関する先行研究との比較

7. まとめと今後の展望

石英の 206 cm⁻¹、464 cm⁻¹ のピークを分析した結果、464 cm⁻¹ のピークには先行研究⁶⁾との違いがほとんど見られず、206 cm⁻¹ のピークにおいては差が見られた。これまで変成岩中の石英に加わった残留圧力の見積もりは、約 0.2 GPa 程度高く見積もられていたことが分かった。

ジルコンの v₃バンドのピークを分析した結果、先行研究⁷⁾に比べて圧力依存性はやや低いことが分かった。ジルコンの v₃バンドは圧力だけでなく温度にも影響を受けることから、今回の実験においては較正式を導くことができなかった。

今後はジルコンの高温高压実験を行い、1 GPa 以下における圧力校正の再検討が必要である。また、天然の鉱物に関してはわずかな結晶構造の違いによってもラマンスペクトルに影響を与える可能性がある。焼きなましなどでジルコンの結晶欠陥を回復させるなどの試みに加え、今回扱ったジルコンだけでなく多種多様な産地のジルコンや、人工ジルコンにおける v₃バンドの圧力依存性についても高压実験を通して明らかにしていく。

注

- 1) Mao, H.-K., Xu, J., Bell, P. M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of geophysical research*, 91, 4673-4676.
- 2) Nancy J. Hess & Gregory J. Exarhos. (1989). Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in sm:YAG-a new pressure calibrant. *High Pressure Research*, Vol. 2, 57-64
- 3) R, J, Hemley., (1987). Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α -Quartz, coesite, and stishovite. *High Pressure Research in Mineral Physics*, 347-358
- 4) Nasdala, L., Miletich, R., Ruschel, K., Vaczi, T., (2008). Raman study of radiation-damaged zircon under hydrostatic compression. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35, 597-602.
- 5) Jayaraman, A., Wood D. L., Maines, R. G., (1986). High-pressure Raman study of the vibrational modes in AlPO₄ and SiO₂ (α -quartz). *Physical review B*, 35, 8316-8321.
- 6) Schmidt, C., Ziemann, M.A., (2000). In-situ Raman spectroscopy of quartz: a pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. *American Mineralogist*, 85, 1725-1734.
- 7) Schmidt, C., Steele-MacInnis, M., Watenphul, A., Wilke, M., (2012). Calibration of zircon as a Raman spectroscopic pressure sensor to high temperatures and application to water-silicate melt systems. *American Mineralogist*, 98, 643-650.
- 8) Cui, H., Zhong, R., Wang, X.L., Li, Zimeng., Ling, Y., Yu, C., Chen, H., (2020). Reassessment of the zircon Raman spectroscopic pressure sensor and application to pressure determination of fused silica capillary capsule. *Ore Geology Reviews*, 122, 103540.
- 9) Krishnamurti, D (1958). The raman spectrum of quartz and its interpretation. *Proceedings of the Indian Academy of Science-Section A. Vol. 47. No. 5.* 276-291
- 10) Zhang, M., Salje, E. K., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R. C., ... & Leroux, H. (2000). Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8), 1915.
- 11) Enami, M., Nishiyama, T. and Mouri, T. (2007). Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures. *American Mineralogist*, 92, 1303-1315.

謝辞

本研究をおこなうにあたり当研究室の卒業生の方々から支援をいただいた。

引用文献

- Cui, H., Zhong, R., Wang, X.L., Li, Zimeng., Ling, Y., Yu, C., Chen, H., (2020). Reassessment of the zircon Raman spectroscopic pressure sensor and application to pressure determination of fused silica capillary capsule. *Ore Geology Reviews*, 122, 103540.
- Enami, M., Nishiyama, T. and Mouri, T. (2007). Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures. *American Mineralogist*, 92, 1303-1315.
- Hemley, R, J., (1987). Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α -Quartz, coesite, and stishovite. *High Pressure Research in Mineral Physics*, 347-358
- Jayaraman, A., Wood D. L., Maines, R. G., (1986). High-pressure Raman study of the vibrational modes in

- AlPO₄ and SiO₂ (α -quartz). *Physical review B*, 35, 8316-8321.
- Krishnamurti, D (1958). The raman spectrum of quartz and its interpretation. *Proceedings of the Indian Academy of Science-Section A*. Vol. 47. No. 5. 276-291
- Mao, H.-K, Xu, J., Bell, P. M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of geophysical research*, 91, 4673-4676.
- Nancy J. Hess & Gregory J. Exarhos. (1989). Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in sm:YAG-a new pressure calibrant. *High Pressure Research*, Vol. 2, 57-64
- Nasdala, L., Miletich, R., Ruschel, K., Vaczi, T., (2008). Raman study of radiation-damaged zircon under hydrostatic compression. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35, 597-602.
- Schmidt, C., Ziemann, M.A., (2000). In-situ Raman spectroscopy of quartz: a pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. *American Mineralogist*, 85, 1725–1734.
- Schmidt, C., Steele-MacInnis, M., Watenphul, A., Wilke, M., (2012). Calibration of zircon as a Raman spectroscopic pressure sensor to high temperatures and application to water-silicate melt systems. *American Mineralogist*, 98, 643-650.
- Zhang, M., Salje, E. K., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R. C., ... & Leroux, H. (2000). Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8), 1915.

(2022年9月30日提出)
(2022年11月7日受理)