

## ПРИМЕНЕНИЕ *IN SITU* МЕТОДОВ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛЕЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2022 г. Н. В. Черткова<sup>а, \*</sup>, Ю. А. Литвин<sup>а, \*\*</sup>, В. С. Ефимченко<sup>б</sup>, А. В. Спивак<sup>а</sup>,  
Е. С. Захарченко<sup>а, б</sup>, О. Г. Сафонов<sup>а</sup>, К. П. Мелетов<sup>а, б</sup>, А. И. Бурова<sup>а, с</sup>

<sup>а</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,  
ул. Академ. Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт физики твердого тела РАН, ул. Академ. Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>с</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nadezda@iem.ac.ru

\*\*e-mail :litvin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2021 г.

После доработки 05.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Разработана и испытана методика генерирования молекулярного водорода при термическом разложении борана аммиака  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  в рабочем объеме ячейки высокого давления с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом. Диссоциация борана аммиака с выделением молекулярного  $\text{H}_2$  исследована в диапазоне давлений 2–5 ГПа при нагреве до температур выше  $198^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{SiO}_2$ . В интервале температур 25– $250^\circ\text{C}$  сохраняется постоянный оптический доступ к исследуемым водородсодержащим веществам, обеспечивая идентификацию и определение свойств фаз *in situ*. Разработанный метод перспективен для проведения исследований водородсодержащих систем коры и мантии Земли в восстановительных условиях.

**Ключевые слова:** ячейка с алмазными наковальнями, внешний резистивный нагрев, боран аммиака, водород, *in situ* фазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света

**DOI:** 10.31857/S0016752522050041

### ВВЕДЕНИЕ

Водород является одним из ключевых компонентов флюидных систем глубинных оболочек Земли и принимает активное участие в процессах глобальной мантийной конвекции и геохимической эволюции. Наряду с кислородом, он определяет окислительно-восстановительные условия образования минералов и пород, причем роль водорода возрастает с глубиной при переходе от относительно окислительных условий (буфер фаялит-магнетит-кварц) в самых верхних слоях мантии до восстановительных (буфер железо-вюстит) на глубинах свыше 200 км (Frost, McCammon, 2008). При взаимодействии водорода с минералами группы оливина при давлениях ~10 ГПа и температурах до ~ $1000^\circ\text{C}$  происходит распад последних на ряд различных летучих ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и твердых соединений ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ) (Shinozaki et al., 2013; Efimchenko et al., 2019, 2021), что говорит о важности учета влияния водорода на высокотемпературные фазовые ассоциации. Кроме того, во-

дород может входить в состав полиморфов оливина – вадслеита и рингвудита, устойчивых при высоких давлениях (Kohlstedt et al., 1996; Litasov et al., 2011; Mrosko et al., 2013). Таким образом, изучение полей стабильности водородсодержащих фаз при *P-T* параметрах нижних горизонтов коры и мантии Земли является актуальной экспериментальной задачей, направленной на раскрытие физико-геохимических условий вхождения водорода как в состав глубинных флюидных фаз, так и в структуры мантийных минералов.

Экспериментальные исследования в данном направлении требуют создания специализированной аппаратуры высоких давлений и температуры с внутренним источником элементарного водорода. В этом отношении особый интерес представляет твердый боран аммиака (амминоборан)  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ , который был впервые испытан Антоновым с соавторами (Antonov et al., 2017) как эффективный источник водорода. Эксперименты проводили методом закалки в твердофазовой аппаратуре высоких давлений и температур типа

“тороид” с внутренним резистивным нагревом (Khvostantsev et al., 2004). Использование амминоборана как источника водорода позволило впервые синтезировать сверхпроводящий гидрид лантана с рекордно высокой критической температурой  $T_c = 250$  К (Drozdov et al., 2019).

Условия стабильности  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  в системах с силикатными компонентами детально не исследовались, тогда как его фазовое состояние изучалось при давлениях до 16 ГПа (например, Andersson et al., 2011; Lin, Mao, 2014), а кривые диссоциации при высоких давлениях описаны в ряде работ (Стороженко и др., 2005; Nylén et al., 2009). Реакции термического диспропорционирования борана аммиака многоступенчатые с образованием промежуточных продуктов (Стороженко и др., 2005). При температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  разложение с выделением молекулярного водорода не является полным и сопровождается образованием соединений  $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$  и  $(\text{BNH}_y)_x$  ( $y < 0.5$ ) (Nylén et al., 2009). Важное значение имеют экспериментальные данные о полном разложении борана аммиака на молекулярный водород  $\text{H}_2$  и аморфизованный нитрид бора  $\text{BN}$  в интервале  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  до 8 ГПа, полученные в твердофазовом аппарате типа “тороид” методом закалки (Шолин, 2020). Отличаясь высокой химической инертностью и термоустойчивостью,  $\text{BN}$  состоит из легких элементов и в рентгеноструктурных исследованиях не вносит искажения в рентгенограммы изучаемых кристаллических материалов.

Целями данной работы являются разработка и применение *in situ* методов исследования сильно сжатого вещества в ячейке с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом (с внутренним источником элементарного водорода) для определения полей стабильности и составов водородсодержащих кристаллических и флюидных фаз при высоких давлениях. При внешнем нагреве оптический доступ к образцу сохраняется вплоть до максимальных температур, что дает возможность проводить спектроскопический анализ сосуществующих фаз непосредственно во время эксперимента. Разработанная методика впервые применена для исследования условий диссоциации борана аммиака в системе с силикатным компонентом ( $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{--SiO}_2$ ) в диапазоне давлений 2–5 ГПа и температур 25– $250^\circ\text{C}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования выполнялись в аппарате высоких давлений и температур с алмазными наковальнями и системой внешнего резистивного нагрева (Черткова и др., 2021), с использованием вспомогательного технологического оборудования и измерительных приборов,

в лаборатории мантии Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН.

Регулировка усилия на алмазные наковальни ячейки типа “поршень-цилиндр” осуществляется посредством винтового механизма (Новиков и др., 2019). Широкий оптический доступ к образцу, помещенному в отверстие в рениевой или стальной прокладке между двумя алмазными наковальнями с диаметром кулеты от 0.4 до 0.6 мм обеспечивается конусными отверстиями с апертурой  $60^\circ$  с двух сторон. Нагревательный элемент расположен вокруг прокладки с образцом внутри ячейки и соединяется с внешними платиновыми электродами по схеме, описанной в работе Чертковой Н.В. с соавторами (Chertkova et al., 2018). В тестовых экспериментах было опробовано несколько типов нагревательных элементов, изготовленных из металлов платиновой группы, включая иридий и платину, однако низкие значения тока при плавлении этих элементов (порядка 10 А для проволочного нагревательного элемента с диаметром 0.25–0.3 мм) не позволяют использовать их при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ . Целесообразным оказалось применение рениевого нагревательного элемента, характеризующегося более высокими удельными сопротивлениями и температурами плавления.

Общая схема подключения установки к внешним системам и приборам вспомогательного оборудования приведена на рис. 1. Постоянный ток подается на нагреватель с помощью регулируемого линейного источника питания Ningbo JiuYuan Electronic (QJ3020E). Нагрев ячейки контролируется с помощью PtRh–Pt термодпары, R-типа (13% Rh) или S-типа (10% Rh), спай которой расположен в непосредственной близости от прокладки с образцом, с подключением к микропроцессорному измерителю-регулятору OVEN (TPM101). Точность соответствия измеренной температуры реальной температуре образца внутри прокладки, определенная в тестах по плавлению  $\text{NaNO}_3$ , составила  $\pm 6^\circ\text{C}$ . Ячейка с блоком охлаждения устанавливается под микроскоп Olympus BX51 на усиленную опорную площадку с прорезью для проходящего света, размещенную на трехкоординатном столике с микрометрическим приводом. К микроскопу подключена цифровая камера GigE uEye (SUXGA, 2048x1536) и спектрограф Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до  $-70^\circ\text{C}$  детектором CCD Pixis2K. Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) проводится в геометрии обратного рассеяния с использованием непрерывного твердотельного лазера с длиной волны  $\lambda = 532$  нм с диодной накачкой и краевого фильтра с полосой  $\sim 100$   $\text{cm}^{-1}$ . Лазерный пучок диаметром  $\sim 2$  мкм фокусируется на образец при помощи объектива Olympus 20x с рабочим расстоянием 25 мм.

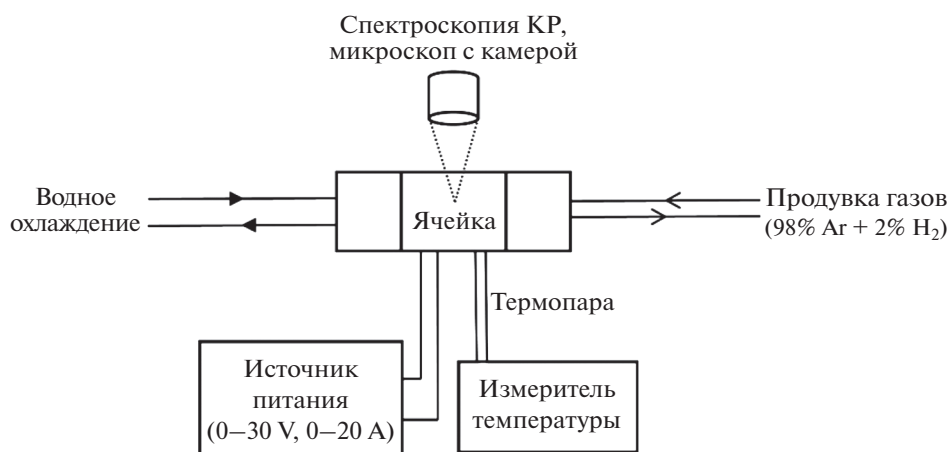


Рис. 1. Общая схема подключения экспериментальной установки к внешним системам и приборам для проведения оптических наблюдений и высокотемпературных спектроскопических измерений *in situ*.

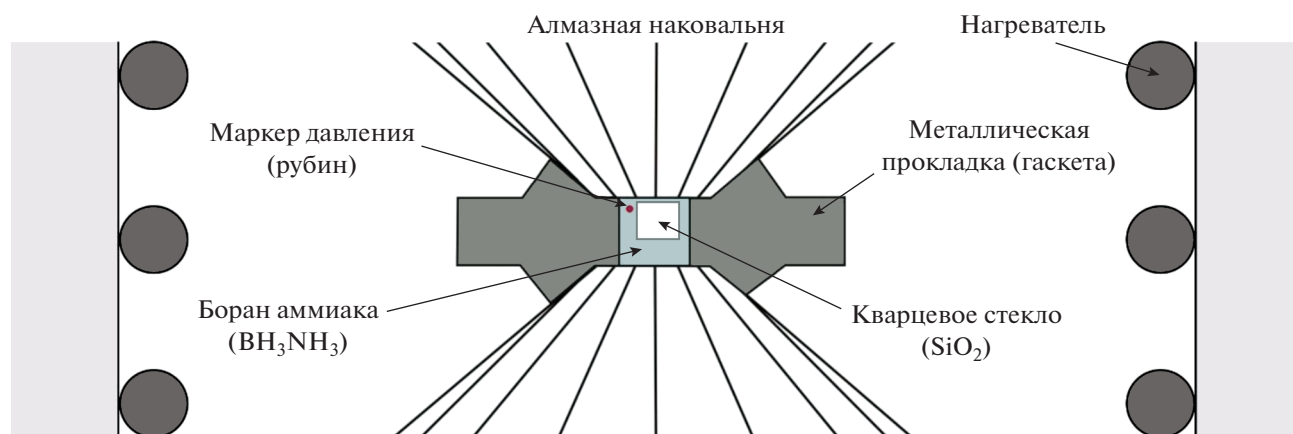


Рис. 2. Схема расположения стартовых веществ и маркера давления в рабочей камере ячейки с алмазными наковальнями.

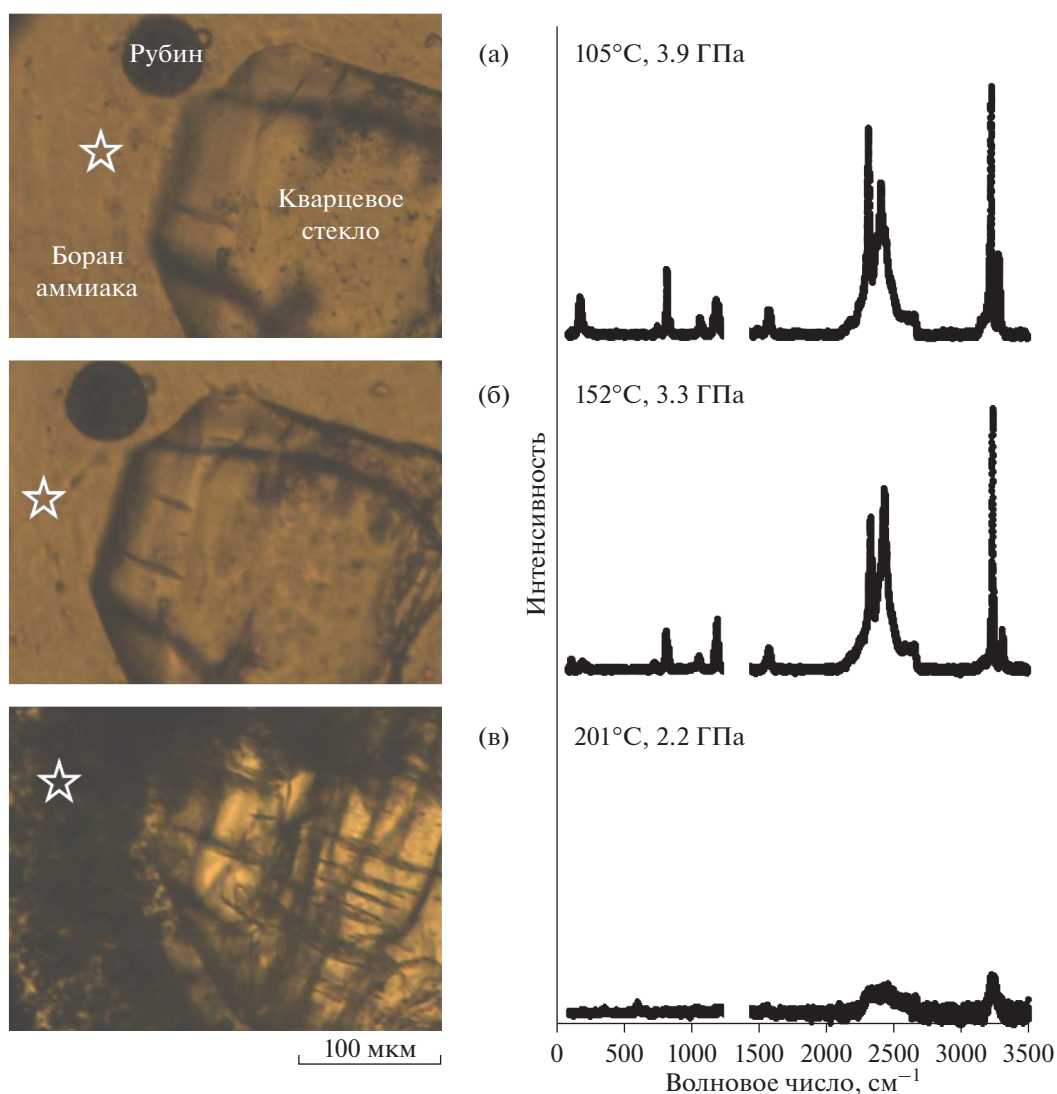
В качестве стартовых материалов для экспериментов использованы порошок кристаллического борана аммиака (99%  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ), приготовленный по методике, описанной в работе Антонова с соавторами (Antonov et al., 2017), и тонкий срез кварцевого стекла ( $\text{SiO}_2$ ). Эти вещества помещались в рабочую камеру вместе с микрокристаллом рубина, выполняющего роль маркера давления (рис. 2). Усилие на алмазные наковальни создавалось внешними винтами, после чего осуществлялся нагрев ячейки со скоростью  $\sim 150^\circ\text{C}/\text{ч}$ , с выдержкой 10–15 минут при каждой заданной температуре. Спектры КР образца и спектры люминесценции рубина регистрировались непосредственно во время эксперимента. Давление в рабочей камере рассчитывалось по положению линии флуоресценции  $R_1$  в спектре рубина в соответствии с калибровочными данными (Zha et al., 2000; точность определения давления 1%) и поправкой на температуру (Ragan et al., 1992; точность в пределах

0.5 ГПа). Полученные спектры обрабатывались с помощью программного комплекса PeakFit.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Примеры микрофотографий рабочей камеры с образцом и маркером давления, а также спектров КР, записанных во время нагрева образца в ячейке высокого давления, приведены на рис. 3.

При комнатной температуре и атмосферном давлении боран аммиака представляет собой кристаллическое вещество со структурой тетрагональной симметрии, пространственной группы  $I4mm$  (Andersson, 2011), которая с повышением давления и температуры претерпевает ряд твердофазовых переходов. В диапазоне давлений от 2 до 9 ГПа и температурах выше  $110^\circ\text{C}$  происходит переход в фазу с пространственной группой симметрии  $Pnma$  (1') (Nylén et al., 2013). Спектр КР этой фазы (рис. 3б) характеризуется линиями ва-



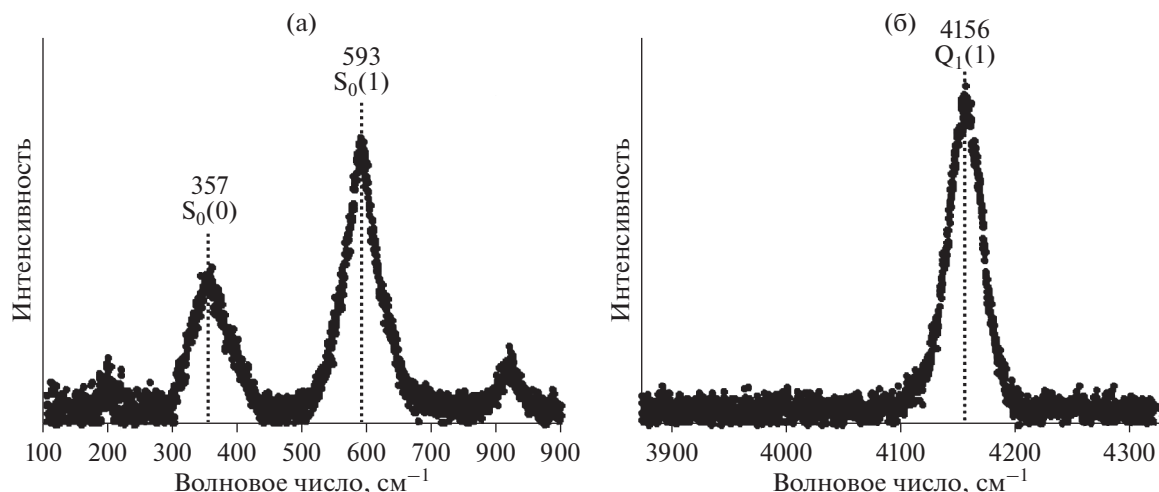
**Рис. 3.** Микрофотографии рабочей камеры с образцом и спектры КР за вычетом базисной линии, снятые при соответствующих параметрах температуры и давления во время эксперимента (область анализа обозначена звездочкой). Интенсивная линия алмазной наковальни первого порядка (на частотах КР  $\sim 1335 \text{ см}^{-1}$ ) удалена из спектров.

лентных колебаний В–N около  $\sim 825 \text{ см}^{-1}$ , деформационных В–Н<sub>3</sub> около  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ , деформационных N–Н<sub>3</sub> около  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ . В области частот 2250–2550  $\text{см}^{-1}$  отчетливо видны линии симметричных и асимметричных валентных колебаний В–Н (около  $\sim 2340 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 2440 \text{ см}^{-1}$  соответственно), а в области 3200–3350  $\text{см}^{-1}$  наибольшей интенсивностью обладают линии симметричных валентных колебаний N–Н (около  $\sim 3240 \text{ см}^{-1}$ ) (Hess et al., 2008).

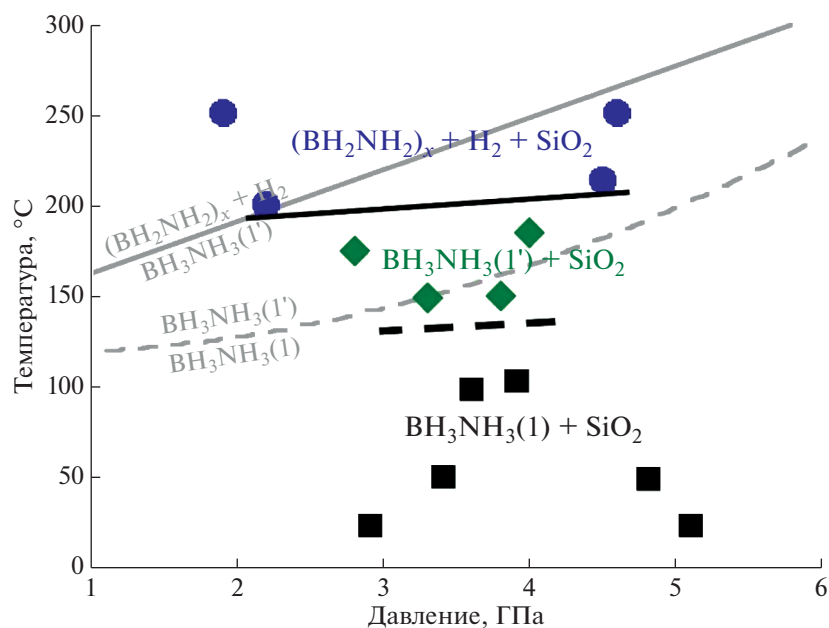
В системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{--SiO}_2$  в интервале давлений 2–5 ГПа первая стадия термического разложения борана аммиака с выделением водорода наблюдается при температурах 198–215°C. Водород выделяется в виде темных пузырей (рис. 3в), а в высокотемпературных спектрах КР появляются рота-

ционные линии Н<sub>2</sub> на частотах  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ . Наряду с этим происходит изменение спектра борана аммиака с потерей интенсивности линий валентных колебаний В–N, деформационных В–Н<sub>3</sub> и N–Н<sub>3</sub>. Согласно литературным данным (Nylén et al., 2009), продуктом диссоциации  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  при высоких давлениях является полимерная фаза  $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ , что соответствует наблюдаемым в высокотемпературных спектрах КР линиям валентных колебаний В–Н и N–Н (рис. 3в).

В ходе закалки образца до комнатной температуры водород сконцентрировался у стенок рабочей камеры, что позволило получить спектры КР с высокой интенсивностью линий молекулярного Н<sub>2</sub>. При давлении 2.1 ГПа в низкочастотной области спектра хорошо различимы рота-



**Рис. 4.** Спектры КР водорода, зарегистрированные при давлении 2.1 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями после закалки: а – ротационные пики  $S_0(0)$  и  $S_0(1)$ , отвечающие пара- и ортоводороду соответственно; б – вибрационный пик с доминирующей составляющей ортоводорода  $Q_1(1)$  (Goncharov et al., 2001; Fang et al., 2018). Положение пиков указано цифрами.



**Рис. 5.**  $P$ - $T$ -параметры фазовых переходов в системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{--SiO}_2$ , по данным *in situ* измерений в ячейке с алмазными наковальнями и внешним нагревом. Прерывистой черной линией обозначен переход в фазу с пространственной группой  $Pnma$ , сплошной черной линией – первая стадия диссоциации борана аммиака с выделением молекулярного водорода. Серыми линиями показаны границы фазовых переходов в системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  (Nylén et al., 2009) с учетом влияния температуры на положение линий флуоресценции рубина и значения давлений. Квадраты, ромбы и круги обозначают положение экспериментальных точек.

отвечающие пара- и орто-водороду (рис. 4а), а в высокочастотной – вибрационные линии с преобладанием орто-водорода (рис. 4б).

Фазовая диаграмма системы  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{--SiO}_2$ , построенная на основе полученных во время экспериментов спектроскопических данных, приведена на рис. 5.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для корректного сравнения построенных линий фазовых переходов в системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{--SiO}_2$  с литературными данными для  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ , был проведен пересчет давлений, указанных в работе (Nylén et al., 2009), учитывающий влияние темпе-

ратуры на положение линий флуоресценции рубина (Ragan et al., 1992). Как видно из диаграммы (рис. 5), в системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{—SiO}_2$  наклон линии фазового перехода борана аммиака в фазу с пространственной группой *Rnma*, а также линии термического разложения с выделением водорода, более пологий, чем в простой системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ . Разница между температурами диссоциации увеличивается с давлением и составляет свыше  $50^\circ\text{C}$  при давлениях  $>4.5$  ГПа. Этот тренд согласуется с данными о понижении температуры выделения  $\text{H}_2$  в процессе термического разложения борана аммиака  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  в присутствии наночастиц  $\text{SiO}_2$  (Shin et al., 2020).

Изменение наклона линии термического разложения борана аммиака в системе с кварцевым стеклом может быть связано с реакцией  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  с  $\text{SiO}_2$ . Так как спектры КР, зарегистрированные при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ , не выявили продуктов диссоциации, отличных от образующихся в простой системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ , то можно предположить, что эта реакция происходит путем отщепления молекулярного водорода и его взаимодействия с  $\text{SiO}_2$ . По данным Ефимченко и др. (Efimchenko et al., 2012), растворимость водорода в стекле  $\text{SiO}_2$  ( $\text{H}_2/\text{SiO}_2$  в мольных долях) увеличивается с 0.24 при 2 ГПа до 0.42 при 5 ГПа, что, по видимому, приводит к более активному взаимодействию между этими двумя компонентами при высоких давлениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН разработан и апробирован комплекс *in situ* методов исследования образцов при высоких давлениях в ячейке с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом.

Разработанный комплекс применен для исследования устойчивости борана аммиака  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  в присутствии стекла  $\text{SiO}_2$  в интервале давлений 2–5 ГПа и температур 25– $250^\circ\text{C}$ . В системе  $\text{BH}_3\text{NH}_3\text{—SiO}_2$  термическое разложение  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  с выделением молекулярного водорода  $\text{H}_2$  и продукта разложения  $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$  зафиксировано при  $198^\circ\text{C}$ , 2.2 ГПа и  $215^\circ\text{C}$ , 4.5 ГПа.

*P-T*-параметры экспериментов в аппарате с алмазными наковальнями могут быть существенно расширены при использовании *in situ* лазерного нагрева, а технология создания восстановительных условий в рабочем объеме при диссоциации  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  и выделении  $\text{H}_2$  имеет широкие перспективы применения в физико-геохимических исследованиях глубинных водород-содержащих систем коры и мантии Земли, а также других планет земной группы.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИЭМ РАН О.А. Мищенчуку, Л.Г. Полетаевой, Е.П. Мартынову, Г.В. Кирдееву за изготовление технологического оборудования, А.В. Кузюре, В.М. Полукееву, Н.Н. Жданову, Е.В. Лиманову и В.Г. Бутвиной за помощь в проведении работы. Особая благодарность Л.С. Дубровинскому за техническую поддержку.*

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-00079) и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков А.П., Ляпин С.Г., Стишов С.М. (2019) Ячейка высокого давления с алмазными наковальнями для оптических исследований при низких температурах. *Приб. техн. эксперим.* (1), 131-136.
- Стороженко П.А., Свицын Р.А., Кецко В.А., Буряк А.К., Ульянов А.В. (2005) Синтез и физико-химические свойства амминоборана. *Журн. неорг. хим.* **50**(7), 1066-1071.
- Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Сафонов О.Г., Новиков А.П., Ефимченко В.С., Мелетов К.П. (2021) Установка высокого давления с внешним нагревом для *in situ* исследований фазовых переходов. *Приб. техн. эксперим.* (3), 158-160.
- Шолин И.А. (2020) Термодинамические свойства гидридов высокого давления. Дисс. канд. Физ.-мат. Наук. Черногловка: Институт физики твердого тела, 126 с.
- Andersson O., Filinchuk Y., Dmitriev V., Quwar I., Talyzin A.V., Sundqvist B. (2011) Phase coexistence and hysteresis effects in the pressure-temperature phase diagram of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . *Phys. Rev. B* **84**(2), 024115.
- Antonov V.E., Bulychev V.M., Fedotov V.K., Kapustin D.I., Kulakov V.I., Sholin I.A. (2017)  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  as an internal hydrogen source for high pressure experiments. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 22454-22459.
- Chertkova N., Ohfuji H., Nomura R., Kadobayashi H., Iriune T. (2018) A step toward better understanding of behavior of organic materials at simultaneous high pressures and high temperatures. *High Press. Res.* **38**(3), 337-347.
- Drozdov A.P., Kong P.P., Minkov V.S. et al. (2019) Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressure. *Nature* **569**, 528-531.
- Efimchenko V.S., Fedotov V.K., Kuzovnikov M.A. et al. (2013) Hydrogen solubility in amorphous silica at pressures up to 75 kbar. *J. Phys. Chem. B* **117** (1), 422-425.
- Efimchenko V.S., Barkovskii N.V., Fedotov V.K., Meletov K.P., Chernyak V.M., Khryapin K.I. (2019) Destruction of fayalite and formation of iron and iron hydride at high hydrogen pressures. *Phys. Chem. Min.* **46**, 743-749.
- Efimchenko V.S., Barkovskii N.V., Fedotov V.K., Meletov K.P., Prokoshin A.V. (2021) Chemical reactions in the  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—D}_2$  system with a variable deuterium content at 7.5 GPa. *Am. Min.*, in press. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7697>

- Fang J., Chou I.M., Chen Y. (2018) Quantitative Raman spectroscopic study of the H<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub> gaseous system. *J. Raman Spectrosc.* **49**(4), 710-720.
- Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389-420.
- Goncharov A.F., Strzhemechny M.A., Mao H.K., Hemley R.J. (2001) Low-frequency Raman excitations in phase I of solid H<sub>2</sub>: Role of crystal fields. *Phys. Rev. B* **63**(6), 064304.
- Hess N.J., Bowden M.E., Parvanov V.M., Mundy C., Kathmann S.M., Schenter G.K., Autrey T. (2008) Spectroscopic studies of the phase transition in ammonia borane: Raman spectroscopy of single crystal NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> as a function of temperature from 88 to 330 K. *J. Chem. Phys.* **128**(3), 034508.
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. (2004) Toroidal type high-pressure device: history and prospects. *High Press. Res.* **24**(3), 371-383.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C. (1996) Solubility of water in the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases of (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Contr. Mineral. Petrol.* **123**(4), 345-357.
- Lin Y., Mao W.L. (2014) High-pressure storage of hydrogen fuel: ammonia borane and its related compounds. *Chinese Sci. Bull.* **59**(36), 5235-5240.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Katsura T. (2011) Systematic study of hydrogen incorporation into Fe-free wadsleyite. *Phys. Chem. Min.* **38**(1), 75-84.
- Mrosko M., Lenz S., McCammon C.A., Taran M., Wirth R., Koch-Müller M. (2013) Hydrogen incorporation and the oxidation state of iron in ringwoodite: A spectroscopic study. *Am. Min.* **98**(4), 629-636.
- Nylén J., Eriksson L., Benson D., Häussermann U. (2013) Characterization of a high pressure, high temperature modification of ammonia borane (BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>). *Journ. Chem. Phys.* **139**(5), 054507.
- Nylén J., Sato T., Soignard E., Yarger J.L., Stoyanov E., Häussermann U. (2009) Thermal decomposition of ammonia borane at high pressures. *J. Chem. Phys.* **131**(10), 104506.
- Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. (1992) Calibration of the ruby R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. *J. Appl. Phys.* **72**(12), 5539-5544.
- Rumyantsev V.N. (2016) Hydrogen in the Earth's outer core, and its role in the deep Earth geodynamics. *Geodynam. Tectonophys.* **7**(1), 119-135.
- Shin S., Jin J.H., Jung J. (2020) Thermolytic dehydrogenation of cotton-structured SiO<sub>2</sub>-Ammonia borane nanocomposite. *J. Ind. Eng. Chem.* **88**, 278-284.
- Shinozaki A., Hirai H., Ohfuji H., Okada T., Machida S., Yagi, T. (2013) Influence of H<sub>2</sub> fluid on the stability and dissolution of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> forsterite under high pressure and high temperature. *Am. Min.* **98**, 1604-1609.
- Zha C.S., Mao H.K., Hemley R.J. (2000) Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceed. Nat. Acad. Sci.* **97**(25), 13494-13499.