ГЕОХИМИЯ, 2024, том 69, № 4, с. 341–353

УДК 550.41

ДЕФОРМАЦИОННАЯ МИКРОСТРУКТУРА, МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО И ВКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОЛИВИНЕ ИЗ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН: СВИДЕТЕЛЬСТВО ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Fe^{2+}

© 2024 г. Н. Р. Хисина[a, *], Д. Д. Бадюков[a, **], К. А. Лоренц[a, *], Ю. Н. Пальянов[b, ****], И. Н. Куприянов[b, *****], Б. Б. Шкурский[c, ******]**

[a]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

[b]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Ак. Коптюга, 3/1, Новосибирск, 630090 Россия*

[c]*Московский государственный университет им. М.И. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: khisina@gmail.com*
***e-mail: badyukov@geokhi.ru*
****e-mail: c-lorenz@yandex.ru*
*****e-mail: palyanov@igm.nsc.ru*
******e-mail: spectra@igm.nsc.ru*
*******e-mail: shkursky@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11.09.2023 г.
После доработки 16.11.2023 г.
Принята к публикации 28.11.2023 г.

Оливины из палласита Сеймчан исследованы методами оптической микроскопии, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оливин характеризуется наличием полых прямолинейных каналов шириной <1 мкм и включений полых отрицательных кристаллов призматического габитуса толщиной 1–2 мкм. Каналы ориентированы параллельно [001] оливина и развиты по винтовым дислокациям [001]. Оси удлинения отрицательных кристаллов также ориентированы параллельно [001]. В каналах полые сегменты чередуются с сегментами, заполненными металлическим железом. Негативные кристаллы представляют собой кристаллографически ограненные пустоты в оливине; наиболее крупные из них содержат вкрапления металлического железа. Прямолинейная конфигурация и кристаллографическая ориентация каналов соответствуют характеристикам [001] винтовых дислокаций, что позволяет считать [001] дислокации прекурсорами каналов. Полученные данные впервые демонстрируют эволюцию [001] дислокаций в оливине в результате восстановления двухвалентного железа при взаимодействии оливина с вмещающим FeNi металлом. Предложена модель преобразования дислокаций с образованием в оливине Сеймчана каналов и полых отрицательных кристаллов в соответствии с одной из реакций:

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + [nSiO_2 + 2nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + 2nv^{2-} + 2nv^{2+}]_{ol},$$

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + [nMgSiO_3 + nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + nv^{2-} + nv^{2+}]_{ol}.$$

Согласно модели, при $T > 1000$°C восстановительный процесс сопровождается возрастанием концентрации Fe^0 и ассоциирующих вакансий (v^{2-} и + v^{2+}) в зонах дислокаций. Пустоты в каналах и в отрицательных кристаллах являются продуктом аннигиляции анионных и катионных структурных вакансий, имеющих противоположные заряды. Фазовая ассоциация, образующаяся в данном твердофазном превращении оливина, соответствует буферным равновесиям OSI (оливин ↔ SiO_2 + $2Fe^0$) или OPI (оливин ↔ пироксен + Fe^0). Результаты в дальнейшем могут использоваться для сравнительной реконструкции термической и ударной истории разных типов палласитов.

Ключевые слова: реакции восстановления оливина, Fe^0 в оливине, вакансии в кристаллах, дефекты в кристаллах, дислокации в оливинах, аннигиляция вакансий, поры в кристаллах, палласит Сеймчан, метеориты, включения в оливинах, полые отрицательные кристаллы

DOI: 10.31857/S0016752524040028, **EDN:** KLRWXC

ВВЕДЕНИЕ

Палласиты (железокаменные ахондритовые метеориты) образованы крупными (до нескольких см) зернами оливина (палласиты главной группы и группы Eagle Station) и реже – пироксена (пироксеновые палласиты) в матрице FeNi металла. Наиболее общепринятой гипотезой происхождения палласитов является смешение вещества металлического ядра и перидотитовой мантии родительских тел в результате катастрофических ударных событий. В палласитах выделены три морфологических типа оливинов: округлые (A), частично ограненные (B) и обломочные (C) (Boesenberg et al., 2012). Предполагается, что округлая форма оливинов в палласитах является результатом жидкостной несмесимости оливинового и металлического FeNi расплавов, которые могли быть образованы в ударных событиях, сопровождавшихся плавлением вещества метеорита (Хисина и др., 2020). Обломочная форма (C) является продуктом дробления более крупных зерен (A) и (B). Встречаются палласиты, содержащие только оливин (A) или только оливин (B). В палласите Сеймчан присутствуют все три морфологические формы оливина. Оливины в палласитах редко содержат включения минералов или стекла. В литературе описаны линзовидные ориентированные включения, состоящие из тридимита и Al, K-содержащего силикатного стекла в палласите Fukang (Dellagiustina et al., 2019), флюидные включения и включения хромита, эсколаита, фосфатов и SiO_2 в палласите Omolon (Sharygin et al., 2006). В палласите Fukang наблюдались кристаллографически ориентированные пластинчатые включения, образованные симплектитовыми срастаниями хромита, диопсида и SiO_2 (Stevens et al., 2010). Хромит-диопсидовые симплектитовые срастания, аналогичные ориентированным симплектитовым включениям в оливинах из земных, марсианских и лунных пород, обнаружены в оливине из палласита Павлодар (Steele, 1994). В оливине из палласита Zaisho были визуализированы в оптике кристаллографически ориентированные ограненные игольчатые микровключения неизвестной природы; авторы (Shima et al., 1980) предположили, что эти включения представляют собой пустоты. Включения в оливинах из палласитов обычно кристаллографически ориентированы. В частности, оси удлинения линзовидных включений в палласите Fukang параллельны направлению [001] оливина (Stevens et al., 2010). Бьюсек (Buseck, 1977) предположил, что нуклеация трубчатых включений в оливинах из палласитов могла происходить на кристаллографически ориентированных в оливине деформационных дефектах, которые являлись центрами зарождения новых фаз в процессах ударного метаморфизма.

Оливин в палласитах обычно не содержит признаков ударного метаморфизма, проявляемых в зернах волнистым погасанием, мозаичностью, планарной трещиноватостью. Однако в ряде палласитов оливин содержит полосы дислокационного скольжения, которые рассматриваются авторами как признак деформации оливина в ударном процессе (Klosterman, Buseck, 1973; Matsui et al., 1980). Клостерман и Бьюсек (Klosterman, Buseck, 1973) установили, что пластические деформации проявлены только в частично ограненных оливинах морфологического типа B, тогда как округлые оливины (морфологический тип A) не имеют признаков пластической деформации. Следует упомянуть, что линейные дефекты в оливинах из палласитов представлены не только дислокациями, но и треками тяжелых космических ядер. Интересна история этого вопроса. В 1943 г. В.И. Вернадский на заседании Астрономического совета АН СССР (Вернадский, 1943) впервые сообщил об обнаружении «капилляров» в оливинах из всех палласитов метеоритной коллекции АН СССР. На 1943 г. в коллекции имелось 7 палласитов (Палласово железо, Imilac, Finmarken, Марьялахти, Ямышева, Ahumada, Липовский хутор). Природа «капилляров» оставалась в те годы неизвестной. Дальнейшие публикации появились спустя 30 лет. Были разработаны методики травления для визуализации треков (Krischnaswami et al., 1971; Отгонсурэн, Перелыгин, 1974), а также методика визуализации дислокаций (Kohlstedt et al., 1976). Была подробно охарактеризована кристаллография линейных дефектов в оливинах из 13 палласитов, в том числе из хорошо изученных палласитов Павлодар, Springwater, Admire, Брагин, Brenham, Палласово железо и др. (Доливо-Добровольская и др., 1976). Были выявлены кристаллографические различия между ориентацией дислокаций и треков, первые из которых ориентированы в кристалле параллельно главным осям [001], или [100], или [010], тогда как треки имеют беспорядочную ориентацию (Доливо-Добровольская и др., 1976). Эти основополагающие работы и развитие аналитической техники позволили в последующие годы получить большой объем информации при изучении дефектов в оливинах, в том числе в оливинах из палласитов (Matsui et al., 1980; Bondar et al., 2003; Кашкаров и др., 2011; Mussi et al., 2014; Herzog et al., 2015; Demouchy, 2021; и др.).

В данной работе представлены результаты изучения полых включений и полых каналов в оливине из палласита Сеймчан с целью установления механизма возникновения этих дефектов и истории преобразования оливина. Полученные данные показывают, что наблюдаемые дефекты являются результатом эволюции дислокаций и восстановления двухвалентного железа в оливине в условиях ударного нагрева.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были использованы зерна оливина (Fa_{10}), выкрошившиеся при распиловке фрагментов палласита Сеймчан, находящихся в коллекции метеоритов Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Зерна оливина были помещены в формы и залиты в эпоксидную смолу. По завершении полимеризации смолы полученные заливки были разрезаны на серии параллельных пластинок толщиной >0.1 мм, из которых были изготовлены прозрачно-полированные шлифы нестандартной толщины 0.1–0.3 мм для изучения кристаллографической ориентировки включений.

Изучение кристаллографической ориентировки включений проводилось с использованием пятиосного универсального федоровского столика (УФС) модели ФС-5 на поляризационном микроскопе МИН-8, в шлифе толщиной не менее 100 мкм. Применялись сегменты с показателем преломления стеклянных полусфер 1.647.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на приборе TESCAN MIRA 3 (ГЕОХИ РАН, Москва) при ускоряющем напряжении 20 kV.

Рамановские спектры получены на конфокальном рамановском микроспектрометре Horiba Jobin Yvon Lab RAMHP 800 (ИГМ СО РАН). В комплект спектрометра входит оптический микроскоп на базе Olympus BX 41 с моторизованным трехосным столиком. Измерения проводились с объективом 100X (NA 0.9) с возбуждением лазером 532 nm. Диаметр сфокусированного лазерного пучка на образце составлял 1–2 мкм.

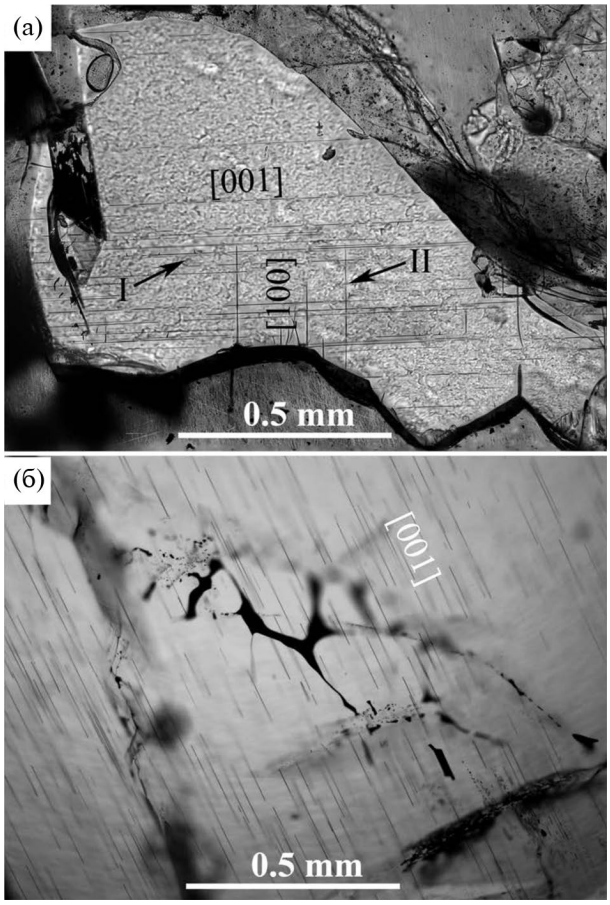


Рис. 1. Линейный контраст в оливине Сеймчана. (а) Две взаимно перпендикулярные системы линейного контраста I и II в оливине, соответствующие полосам дислокационного скольжения в оливинах вдоль [001] (система I) и [100] (система II). (б) Доминирующая система линейного контраста вдоль [001] (система I). Полосы контраста имеют прерывистый характер. Оптическое изображение. Проходящий свет, плоскость шлифа (010).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В прозрачных шлифах произвольно ориентированных зерен оливина из палласита Сеймчан наблюдаются необычные микроструктурные особенности, представленные двумя взаимно перпендикулярными системами линейного контраста I и II (рис. 1а, б) и кристаллографически ограненными включениями (рис. 2а, б). Прямолинейные полосы линейного контраста в каждой из систем параллельны друг другу. Контраст системы I является доминирующим; контраст системы II наблюдается редко.

Кристаллографическая ориентировка линейного контраста системы I определена иммерсионным методом на оптическом микроскопе с использованием универсального федоровского столика (УФС). Исследовано 20 зерен оливина при ориентировке шлифов параллельно плоскости (010). В исследованных зернах были определены угловые отклонения линий контраста системы I относительно осей оптической индикатрисы Nm∥[001], Ng∥[100] и Np∥[010]. Наименьшие угловые отклонения (0° ± 20°) наблюдаются относительно оси Nm, что позволяет принять направление [001] в качестве кристаллографической ориентировки линий контраста системы I. Соответственно, линии контраста системы II в плоскости (010) шлифа параллельны направлению [100] (рис. 1а). Полосы контраста не наблюдаются на поверхности кристалла и не имеют видимой в оптике толщины, и должны представлять собой одномерные линейные объекты. В тех случаях, когда направление [001] в зерне оливина составляет острый угол с плоскостью шлифа, при изменении фокусного расстояния наблюдается появление размытых «хвостов» на концах контрастных элементов за счет дефокусировки (рис. 3). Это

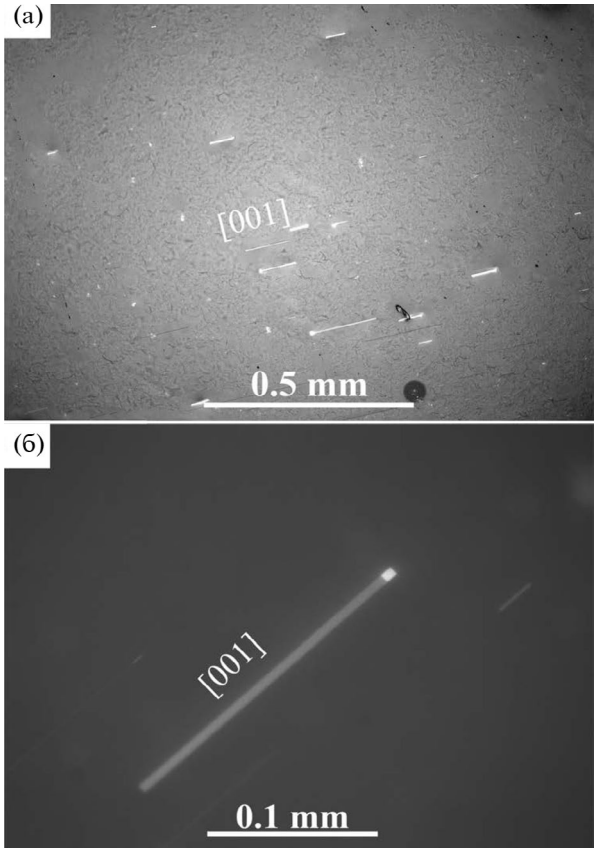


Рис. 2. Призматические включения (полые отрицательные кристаллы) в оливине из палласита Сеймчан. (а) Область скопления включений. Оси удлинения включений параллельны полосам контраста системы I на рис. 1. (б) Крупное включение с «головкой», заполненной оптически непрозрачным веществом. Включение не вскрыто при полировке шлифа. Оптическое изображение. Проходящий свет, шлиф (010).

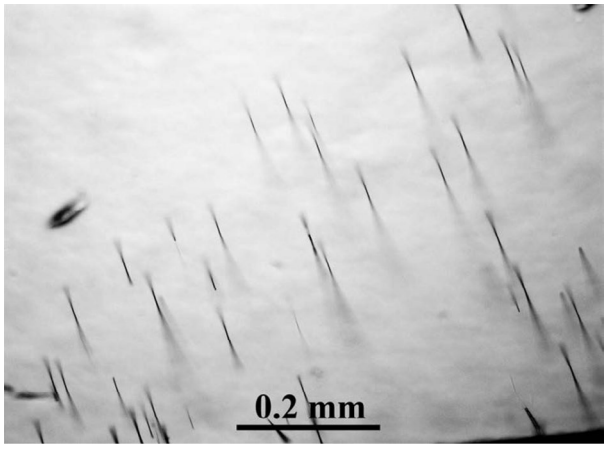


Рис. 3. Появление размытых «хвостов» на концах контрастных полос системы I за счет дефокусировки в шлифе, плоскость которого не принадлежит семейству плоскостей {hk0}. Размытые «хвосты» свидетельствуют о линейном характере дефекта. Оптическое изображение, проходящий свет.

свидетельствует о линейной (одномерной) конфигурации [001] дефекта, продуцирующего контраст на оптических изображениях.

Линии контраста системы I имеют прерывистый характер (рис. 1, 4). На оптических изображениях с высоким увеличением (рис. 4) видно, что линейные дефекты, продуцирующие контраст системы I, представляют собой каналы[1] шириной 1–1.5 мкм, в которых наблюдается чередование темных и светлых сегментов. Чередующийся контраст темных и светлых сегментов в каналах создает эффект прерывистого темного контраста системы I на изображениях с меньшим увеличением (рис. 1).

В оливине также присутствуют изолированные кристаллографически ограненные включения призматического габитуса (рис. 2). Включения образуют локальные скопления в зернах, но не группируются в цепочки. Ось удлинения включений параллельна каналам, создающим на оптических изображениях прерывистый контраст (линиям контраста системы I), т.е. параллельна направлению [001] оливина. Размер включений в пределах каждого зерна оливина варьирует от нескольких десятков мкм до 200 мкм в длину и от долей мкм до нескольких мкм в ширину. Ширина наиболее тонких включений (рис. 5) соизмерима с шириной каналов системы I (рис. 4), но, в отличие от каналов включения, имеют торцевые грани.

Включения обладают резким оптическим контрастом из-за крайне малого показателя преломления. Это позволяет предположить, что прозрачное «тело» включений может представлять собой пустоты в кристалле оливина, на границах которых происходит полное отражение. К такому выводу приводят и результаты рамановского исследования. Рамановские спектры, измеренные при фокусировке на каждое из пяти исследованных невскрытых включений, не отличаются от спектров, измеренных на прилежащих участках оливина, свободного от включений; наблюдается небольшое систематическое понижение интенсивности пиков оливина, но при этом в спектрах не появляется новых линий (рис. 6).

В проекции на плоскость (010) оливина включения имеют форму прямоугольника, удлиненного вдоль [001] оливина (рис. 2). На одном из концов наиболее «толстых» включений обычно наблюдается непрозрачная «головка» (рис. 2б), которая может представлять собой примесь вещества, образующего непрозрачные сегменты в [001] каналах. В зернах, полированных параллельно (010), вещество «головок» не удалось проанализировать в сканирующем электронном микроскопе, поскольку при вскрытии

[1] В англоязычной литературе используются термины tubes, channels, tunnels.

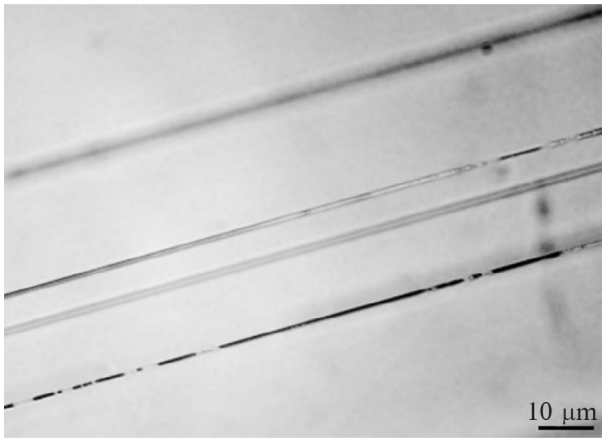


Рис. 4. Линейные дефекты системы I, проявленные контрастными полосами [001] на рис. 1, представляют собой каналы в оливине. Каналы имеют гетерогенное строение с чередованием темных и светлых сегментов. Оптическое изображение, проходящий свет.

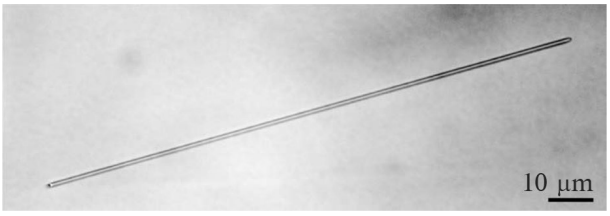


Рис. 5. Разрушение канала с нуклеацией полого отрицательного кристалла. Толщина отрицательного призматического кристалла сопоставима с шириной канала, но, в отличие от протяженного канала, отрицательный кристалл имеет торцевые грани и конечную длину. Оптическое изображение, проходящий свет.

включений в процессе полировки «головки» выкрашиваются. В шлифах, имеющих другую ориентировку, иногда наблюдаются косые сечения включений, в которых непрозрачная фаза выходит на поверхность шлифа (рис. 7). Результаты EDS/SEM элементного картирования свидетельствуют, что химический состав оптически непрозрачной фазы соответствует металлическому железу (рис. 7).

Как показывают оптические исследования (рис. 3), параллельные [001] полосы контраста в оливинах из Сеймчана имеют конфигурацию не плоских, а линейных (одномерных) дефектов. Линейные (одномерные) кристаллографически ориентированные элементы с высоким контрастом возникают или в результате химической неоднородности кристалла с выделением новой фазы, или как следствие деформационных структурных нарушений. Кристаллографическая ориентация наблюдаемых в оливине полос контраста (каналов) соответствует ориентировке двух взаимно перпендикулярных

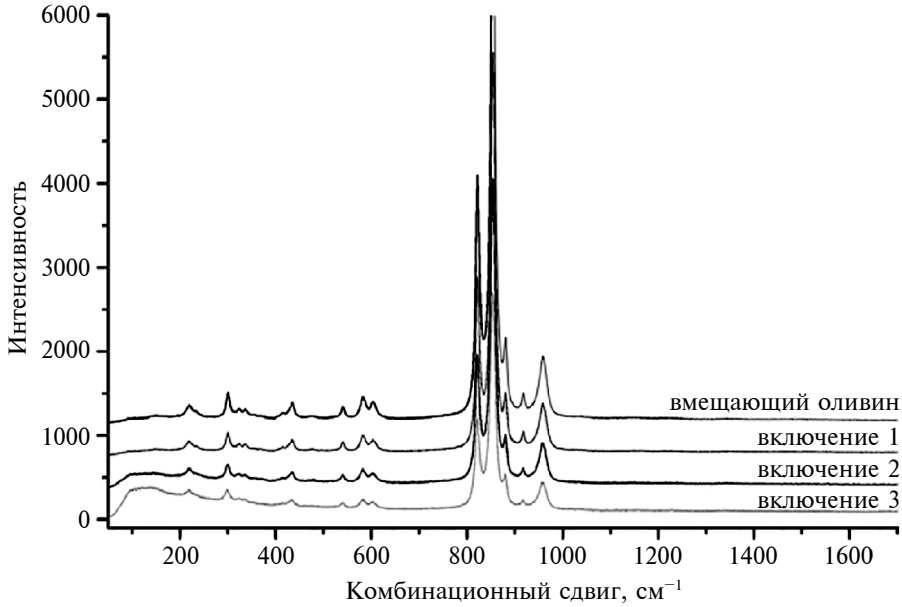


Рис. 6. Рамановские спектры включений указывают на то, что прозрачные «тела» включений являются пустотами. При фокусировке на включения в рамановских спектрах не появляется новых линий, дополнительных к линиям от вмещающего оливина, но при этом интенсивность полос оливина при фокусировке на включениях систематически понижается.

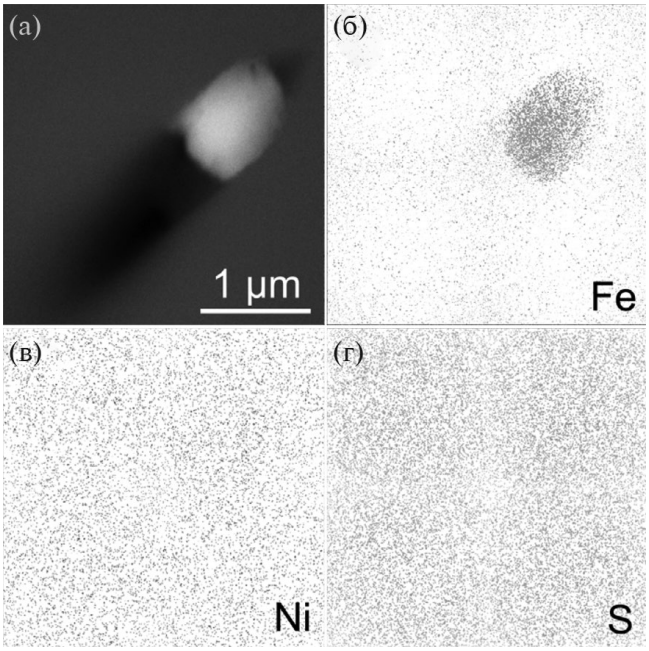


Рис. 7. Металлическое железо в полом включении (а) – BSE/SEM изображение, косой срез включения, плоскость шлифа {hk0}. Ярко-белое – металлическое железо; темное – полость; (б), (в) и (г) – рентгеновские карты (Kα) распределения Fe, Ni и S во включении.

деформационных структур, образованных дислокациями: вдоль [001] (доминирующая в оливине Сеймчана система I) и вдоль [100] (второстепенная система II). Типы дислокаций и систем дислокационного скольжения в оливинах зависят главным образом от температуры. Винтовые дислокации со скольжением вдоль [001] доминируют в оливинах в условиях низкотемпературных (<1000°C) процессов при относительно высоком давлении (Christie, Ardell, 1976; Karato, Wenk, 2002; Karato, 2008; Mussi et al., 2014, 2015) и являются наиболее распространенными в оливинах из земных перидотитов и кимберлитов (Green, 1976; Khisina et al., 2008; Yang, 2009; Thieme et al., 2018; Demouchy, 2021; Jung et al., 2021; Liu et al., 2021). При $T \geqslant 1000$°C доминируют дислокации с вектором Бюргерса [100] (Christie, Argell, 1976). Таким образом, наблюдаемый в оливине палласита Сеймчан линейный контраст системы I может представлять собой визуализированные единичные (изолированные) винтовые дислокации системы дислокационного скольжения вдоль [001], а более широкие контрастные полосы системы II могут соответствовать системе дислокационного скольжения вдоль [100].

Следует отметить, что собственно дислокации являются невидимыми на оптических изображениях кристалла. Однако известно, что если дефекты (дислокации) содержат атомы тяжелых элементов, то на оптических изображениях в местах расположения дислокаций появляется темный контраст. На этом основан метод визуализации линейных дефектов в оптическом микроскопе с использованием техники декорирования дислокаций трехвалентным железом Fe^{3+} путем лабораторного окисления оливина на воздухе (Kohlstedt et al., 1976). Метод декорирования дислокаций путем окислительного нагрева широко используется для визуализации дислокаций в природных оливинах и в экспериментах (Karato, 1987; Liu et al., 2021). Аналогичным образом, при нагревании оливина в восстановительных условиях происходит декорирование линейных дефектов металлическим Fe^0 (Boland, Duba, 1986). Поскольку в оливине Сеймчана металлическое железо Fe^0 идентифицировано в полых включениях (рис. 7), наблюдаемый в оливине Сеймчана темный линейный контраст может объясняться декорированием дислокаций [001] (система I) восстановленным железом. Чередование сегментов темного и светлого контраста на оптических изображениях [001] каналов в оливине (рис. 4) можно отнести к неполному заполнению каналов металлическим железом Fe^0. Светлые сегменты представляют собой полые участки каналов, тогда как сегменты с темным контрастом могут быть соотнесены с участками сегрегации Fe^0.

Изолированные полые включения имеют форму отрицательных кристаллов[2] призматического габитуса, ось удлинения которых совпадает с направлением [001] оливина. Наличие кристаллических граней и кристаллографической ориентировки включений указывает на твердофазный механизм их образования. Следует отметить, что в земных оливинах из ультраосновных мантийных ксенолитов встречаются приуроченные к дислокациям отрицательные кристаллы, а также наблюдается развитие полых каналов вдоль дислокаций (Green, Radcliffe, 1975; Schwab, Freisleben, 1988; Tingle et al., 1992; Viti, Frezzotti, 2000, 2001). Считается, что эти включения и каналы образовались в результате растворения оливина при просачивании CO_2 по дислокациям (Green, Radcliffe, 1975). Однако в рамановских спектрах исследуемых нами включений CO_2 не обнаружен. Очевидно, что механизм образования полых отрицательных кристаллов и полых каналов в оливинах Сеймчана кардинально отличается от механизма их образования в земных условиях. Металлическое железо в полых кристаллографически ограненных включениях в оливине из палласита Сеймчан указывает на вероятность участия окислительно-восстановительного процесса в их образовании.

Кристаллографическая ориентировка каналов в оливине, а также направление удлинения и ориен-

[2] В минералогической литературе для кристаллографически ограненных пустот и флюидных включений в минералах используется термин «отрицательный кристалл».

тация полых отрицательных кристаллов совпадают с направлением [001] дислокационного скольжения (линейный контраст системы I). Это позволяет предположить генетическую связь каналов и полых включений в оливине с дислокационными дефектами. Механизм образования полых каналов и полых отрицательных кристаллов в оливине Сеймчана может быть рассмотрен на основе классических представлений о формах и поведении точечных дефектов в оливине (Nakamura, Schmalzried, 1983).

Точечные дефекты и деформационные структуры в оливине

Пустоты, имеющие ограненную форму (отрицательные кристаллы), могут возникать в результате конденсации точечных дефектов кристалла – структурных вакансий (Ohashi, 2018; Demouchy, 2021; Viti et al., 2020; Viti et al., 2021). Структурные вакансии образуются или в процессе роста кристалла (тепловые дефекты), или под воздействием внешних факторов в ходе посткристаллизационной истории при изменении фугитивности кислорода fO_2 в системе. Реальный кристалл всегда содержит тепловые точечные дефекты (вакансии), концентрация которых возрастает в условиях неравновесной кристаллизации (при высоких скоростях закалки). При охлаждении наступает пересыщение кристалла точечными дефектами, и понижение свободной энергии будет происходить за счет удаления из структуры вакансий путем их конденсации в кластеры с образованием порового пространства (Кукушкин и др., 2020). Конденсация тепловых вакансий с образованием пустот хорошо известна в металлах. В частности, микропустоты тетраэдрического габитуса (отрицательные кристаллы) наблюдались при закалке кристаллов Au (Cotterill, 1961) и в Au, Ag-микросферулах, образованных в ходе взрывных работ при шахтных разработках золоторудных месторождений (Хисина и др., 2012).

Генерирование вакансий и образование пор в оливине в реакциях восстановления

Образование пустот в кристаллах с ионной химической связью, к которым относится оливин, возможно только при наличии достаточных концентраций точечных дефектов типа Шоттки (катионная вакансия v^{2-} + анионная вакансия v^{2+}). При образовании дефектов Шоттки вакансии приобретают заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду иона в данной структурной позиции (Nakamura, Schmalzried, 1983).

Поровое пространство в кристаллах кислородных соединений возникает в результате аннигиляции сегрегированных структурных вакансий противоположного знака, v^{2-} и v^{2+}:

$$v^{2-} + v^{2+} = \left\{v^0 + v^0\right\}. \quad (1)$$

Высокая концентрация вакансий в оливине возникает в результате твердофазных окислительно-восстановительных реакций. При этом реакции окисления оливина с образованием лайхунита сопровождаются образованием только катионных вакансий, т.е. вакансий одного знака, которые встроены в структуру лайхунита $(v^{2-})_{0.4}(Fe^{2+})_{0.8}(Fe^{3+})_{0.8}SiO_4$ (Tamada et al., 1983) и неспособны аннигилировать с образованием порового пространства.

Наоборот, в реакциях восстановления оливина генерируются вакансии противоположных знаков, способные к сегрегации и аннигиляции. Выход кислорода из структуры оливина сопровождается восстановлением железа Fe^{2+} до металлического состояния и переходом Fe^0 в структурные интерстиции. В результате в оливине образуются комплексные точечные дефекты, состоящие из катионной вакансии v^{2-} и кислородной вакансии v^{2+} и содержащие Fe^0 в интерстициальных позициях структуры. Реакции гомогенного восстановления оливина могут быть записаны следующим образом:

$$\text{Оливин}\left(\text{Fa}\,100\%\right) \rightarrow Fe^0 + FeSiO_3 + v^{2-} + v^{2+} + 1/2O_2\uparrow, \quad (2а)$$

$$\text{Оливин}\left(\text{Fa} < 100\%\right) \rightarrow nFe^0 + \left(1-n\right)MgSiO_3 + nv^{2-} + nv^{2+} + 1/2nO_2\uparrow, \quad (2б)$$

$$\text{Оливин}\left(\text{Fa}\,100\%\right) = 2Fe^0 + SiO_2 + 2v^{2-} + 2v^{2+} + O_2\uparrow, \quad (3а)$$

$$\text{Оливин}\left(\text{Fa} < 100\%\right) \rightarrow 2nFe^0 + SiO_2 + \left(1-2n\right)Mg_2SiO_4 + 2nv^{2-} + 2nv^{2+} + nO_2\uparrow. \quad (3б)$$

Реакции восстановления оливина соответствуют буферным равновесиям OPI (оливин + пироксен + + Fe^0) или OSI (оливин + SiO_2 + Fe^0). Согласно термодинамическим расчетам (Nitsan, 1974), твердофазные реакции восстановления оливина отвечают условиям OPI < $\log fO_2$ < IW (2б) и OSI < $\log fO_2$ < < IW (3б) при 600°C < T < 1000°C. Данный процесс требует участия восстановительного агента и в условиях земной обстановки маловероятен, но был осуществлен экспериментально с участием

графита в качестве восстановителя (Connolly et al., 1994; Lemelle et al., 2001) и с использованием смеси H_2/CO_2 (Boland, Duba, 1981) для создания контролируемой фугитивности кислорода.

Окислительно-восстановительная реакция в палласитах

В экспериментах по восстановлению оливина (Boland, Buiskool Toxopeus, 1977; Boland, Duba, 1981, 1985, 1986; Connolly et al., 1994; Lemelle et al., 2000, 2001; Leroux et al., 2003) освобождающийся в реакции (3а) кислород O_2 выделялся в окружающую атмосферу с образованием H_2O, CO или CO_2 в зависимости от состава восстановительной смеси.

В палласитах восстановительным агентом для оливина является вмещающий металл FeNi, поскольку собственная фугитивность кислорода в оливине выше, чем фугитивность кислорода в окружающем металле. Окислительно-восстановительная реакция происходит на контакте оливина с вмещающим FeNi металлом (Fe_{host}). Прилегающий к контакту с оливином FeNi металл окисляется кислородом, который выделяется из оливина, а в оливине потенциал кислорода понижается с образованием фазовой ассоциации $2Fe^0 + SiO_2 + Mg_2SiO_4$.+ поры или $MgSiO_3 + Fe^0$+ поры:

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + \\ + [nSiO_2 + 2nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + 2nv^{2-} + 2nv^{2+}]_{ol}, \quad (4а)$$

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + \\ + [nMgSiO_3 + nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + nv^{2-} + nv^{2+}]_{ol}. \quad (4б)$$

Фронт реакции гомогенного восстановления продвигается от границы оливина с металлом вглубь оливина с постепенным понижением концентрации точечных дефектов и отношения Fe^0/Fe^{2+} в соответствии с градиентом химического потенциала кислорода. Продвижение фронта восстановления осуществляется посредством объемной диффузии кислорода.

Оливин с высокой концентрацией точечных дефектов является термодинамически нестабильным. При остывании оливина точечные дефекты – вакансии и Fe^0 – обособляются и конденсируются с образованием в оливине пустот и металлических глобул. Аннигиляция вакансий приводит к образованию в оливине пор, ассоциирующих с субмикроскопическими выделениями металла. Это прекрасно иллюстрируют эксперименты по восстановлению оливина при 1610°C (Leroux et al., 2003), 1350°C (Lemelle et al., 2000) и 1100°C (Lemelle et al., 2001). Так называемые «запыленные» оливины (dusty olivines) из хондр в хондрите LL3.1 Bishanpur также содержат коалесцирующие наноглобулы состава Fe^0–SiO_2 (Leroux et al., 2003). Однако в продуктах экспериментов (Lemelle et al., 2000; Lemelle et al., 2001; Leroux et al., 2003) не были обнаружены ни SiO_2, ни пироксен – фазы, которые должны были бы образоваться при восстановлении оливина в соответствии с реакциями (3а) и (3б). В то же время на границах зерен восстановленного при 1100°C оливина наблюдалось возрастание содержания Si при одновременном уменьшении содержания Mg (Lemelle et al., 2001). Это указывает на образование в зернах оливина кайм SiO_2 или $MgSiO_3$. Следовательно, при восстановлении железа в зернах оливина осуществляется пространственное разделение SiO_2 и Fe^0 (или $MgSiO_3$ и Fe^0) и происходит перекристаллизация оливина с образованием на поверхности оливина кайм SiO_2 (или $MgSiO_3$) и появлением в зоне восстановления новообразованного высокомагнезиального оливина, содержащего поры и сферические субмикроскопические выделения металла.

Роль дислокаций

Микроструктура, наблюдаемая в оливине из палласита Сеймчан, кардинально отличается от микроструктур, наблюдаемых в экспериментах по восстановлению оливина. В экспериментально восстановленном оливине San Carlos (Lemelle et al., 2000; Lemelle et al., 2001; Leroux et al., 2003) не наблюдалось ни полых трубок, ни полых отрицательных кристаллов, а металлическое железо в оливине присутствует в форме наноразмерных сферул или кристаллов со слабо выраженными гранями. Полые трубки и полые отрицательные кристаллы не наблюдались и в так называемых «запыленных» оливинах из хондр в обыкновенных хондритах (Leroux et al., 2003), которые содержат глобулярные выделения металла Fe^0; считается, что «запыленные» оливины подверглись восстановлению в высокотемпературных условиях небулярных процессов. Термовосстановление оливина в экспериментах с лазерным нагревом до 4000—5000°C, моделирующих микрометеоритную бомбардировку лунной поверхности, также сопровождается образованием в оливиновой матрице наносферул металлического железа Fe^0 (Сорокин и др., 2020). Можно констатировать, что основной причиной появления туннельных структур и полых отрицательных кристаллов вместо наноразмерных сферул Fe^0 является присутствие в оливине Сеймчана [001] винтовых дислокаций, образование которых предшествовало восстановительному процессу.

Дислокации, аккумулируя структурные (точечные) и примесные дефекты кристалла, участвуют в химических реакциях и служат активными зонами нуклеации новообразованных фаз. В том числе дислокации могут аккумулировать комплексные точечные дефекты $\{v^{2+}, v^{2-}, Fe^0\}$ с образованием порового

пространства за счет аннигиляции вакансий. Как известно, в процессе восстановления атомарное железо Fe^0 декорирует в оливине дислокации и субзеренные границы (Boland, Duba, 1986). Дислокации служат транспортными путями диффузии кислорода в реакциях восстановления оливина. Скорости диффузии кислорода к поверхности зерен вдоль дислокаций на порядки превышают скорость объемной диффузии кислорода (Yurimoto et al., 1992), при этом диффузия вдоль [100] и [001] происходит быстрее, чем вдоль [010] (Jaoul et al., 1989). Таким образом, скорость продвижения фронта реакции восстановления вдоль [001] дислокаций выше скорости продвижения фронта реакции путем объемной диффузии. Механизм направленной диффузии вдоль [001] дислокаций активируется при температурах $\leqslant$1000°C, т.к. при температурах выше 1000°C винтовые [001] дислокации нестабильны.

При относительно низких давлениях типы дислокаций, их конфигурация, плотность и ориентировка в оливинах зависят главным образом от температуры. Винтовые дислокации [001] имеют прямолинейную конфигурацию и сохраняют стабильность при температурах $\leqslant$1000°C (Mussi et al., 2017; Christy, Ardell, 1976). При температурах выше 1000°C прямолинейные винтовые дислокации преобразуются в криволинейные дислокации с преобладанием сдвигового компонента; характерны явления переползания (creep) и перекрестного скольжения (cross-sleep) дислокаций с появлением диполей, дислокационных петель и общей реорганизацией кристаллографически ориентированной деформационной структуры в беспорядочную сеть криволинейных дислокаций (Christy, Ardell, 1976; Mussi et al., 2017).

Условия образования каналов и отрицательных кристаллов

Деформационные структуры в оливинах являются отражением термической и барической истории горных пород. Очевидно, что в оливинах Сеймчана хранится память о катастрофическом ударном событии, с которым связано образование палласита. Исходя из общих представлений о формах, образовании и поведении точечных и линейных дефектов в оливине, можно предложить сценарий эволюции дефектной микроструктуры в оливинах Сеймчана. Наблюдаемая микроструктура оливинов в Сеймчане демонстрирует следующую последовательность преобразования дефектов: дислокация $\rightarrow$ декорирование дислокаций металлом Fe^0 $\rightarrow$ полые каналы $\rightarrow$ полые отрицательные кристаллы.

Декорирование дислокаций восстановленным железом Fe^0. Дислокации являлись прекурсорами каналов. Поскольку каналы в оливине Сеймчана сохраняют прямолинейную конфигурацию [001] дислокаций, которые нестабильны выше 1000°C (Mussi et al., 2017; Christy, Ardell, 1976), мы считаем, что декорирование дислокаций железом начиналось при температурах ниже 1000°C, т.е. до разрушения дислокаций. Декорирование железом стабилизировало дефекты.

Фронт реакции восстановления. При $T \geqslant$ 1000°C в зоне каждой дислокации (в прилегающих слоях оливина) происходило накопление Fe^0. В закрытой системе FeNi – оливин при возрастании температуры и понижении fO_2 увеличивается степень восстановленности железа в оливине (Nitsan, 1974), т.е. должна возрастать концентрация Fe^0 и сопряженных вакансий. Это может происходить за счет вовлечения в восстановительный процесс прилегающих к дислокации слоев оливина.

Дислокации, содержащие вакансии противоположного знака, становятся триггером для восстановления железа во вмещающем оливине благодаря электронному обмену между вакансиями $(v^{2+})_O$ и $(v^{2-})_{Fe}$ в дислокациях и ионами Fe^{2+} и O^{2-} в оливине:

$$\left[\left(v^{2+}\right)_O\right]_{\text{дислокация}} + \left[O^{2-}\right]_{\text{оливин}} = \left[\left(v^{0}\right)_O\right]_{\text{дислокация}} + \left\{\left[O^{0}\right] + \left[\left(v^{2+}\right)_O\right]\right\}_{\text{оливин}}, \quad (5а)$$

$$\left[\left(v^{2-}\right)_{Fe}\right]_{\text{дислокация}} + \left[Fe^{2+}\right]_{\text{оливин}} = \left[\left(v^{0}\right)_{Fe}\right]_{\text{дислокация}} + \left\{\left[Fe^{0}\right] + \left[\left(v^{2-}\right)_{Fe}\right]\right\}_{\text{оливин}}. \quad (5б)$$

Фронт восстановления продвигается от дислокации в прилегающий оливин, оставляя позади нейтральные вакансии (поры) и атомарное железо Fe^0. Кислород O_2 диффундирует из оливина к дислокации и выходит через дислокацию на поверхность зерна. По мере затухания фронта и удаления его от дислокации возрастает вклад другого механизма нейтрализации заряда в вакансиях, который блокирует продвижение фронта восстановления:

$$\left[\left(v^{2+}\right)_O\right] + \left[\left(v^{2-}\right)_{Fe}\right] = 2v^0. \quad (6)$$

Образование полых каналов. При последующем остывании прилегающий к дислокациям вмещающий оливин освобождается от избыточных точечных дефектов с образованием полых каналов и отрицательных кристаллов, приобретая при этом магнезиальный состав. Пустоты в каналах и в отрицательных кристаллах являются результатом конденсации пор (аннигилированных вакансий). Фазы SiO_2 или $MgSiO_3$, образующиеся в реакциях восстановления (4а) и (4б), выстилают стенки каналов, обра-

зуя эпитаксиальные пленки. На фоне вмещающего оливина каймы (пленки) SiO_2 или $MgSiO_3$ и прилегающий слой магнезиального оливина, имеющие атомарную толщину, недоступны для обнаружения и исследования методом SEM/EDS. Согласно предложенной модели, вещество канала, включая его стенки, является продуктом восстановления фаялитового компонента в оливине (реакции (2а) или (3а)), т.е. дислокация «выкачивает» из прилегающего оливина фаялитовый компонент. Объемный эффект реакций (4а) и (4б) в случае полного замещения магния железом в канале определяется разностью молярных объемов фаялита и продуктов реакции:

$$\Delta V_{\text{mol}} = V_{\text{mol}}(\text{фаялит}) - 2V_{\text{mol}}(\text{Fe}^0) - V_{\text{mol}}(\text{SiO}_2) = -5.51\ \text{см}^3, \quad (7а)$$

$$\Delta V_{(\text{mol})} = V_{(\text{mol})}(\text{фаялит}) - V_{(\text{mol})}(\text{Fe}^0) - V_{(\text{mol})}(\text{FeSiO}_3) = -6.34\ \text{см}^3. \quad (7б)$$

Молярные объемы фаз, участвующих в реакциях (7а) и (7б), имеют величины 46.39 $см^3$ (фаялит); 26.7 $см^3$ (аморфный SiO_2); 7.09 $см^3$ (Fe^0); 32.96 $см^3$ (ферросилит). Суммы молярных объемов новообразованных твердых фаз меньше молярного объема исходного оливина, и, с учетом образования пор за счет аннигиляции вакансий в туннельных структурах (в каналах), отрицательные величины ΔV_{mol} в реакциях (7а) и (7б) можно приписать объему порового пространства в каналах.

Таким образом, каналы в оливинах Сеймчана наследуют прямолинейную конфигурацию винтовых [001] дислокаций; однако их внутреннее строение соответствует уже не деформационному дефекту (дислокация), а химическому дефекту, в котором произошло разделение на фазы (Fe^0 + поры).

Результаты характеризуют преобразование дислокаций в ударном процессе на стадиях ударного нагрева и последующего постударного остывания. Восстановление железа осуществлялось в условиях ударного нагрева; на стадии постударного остывания происходило формирование полых каналов и полых отрицательных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В оливине палласита Сеймчан впервые обнаружено декорирование дислокаций металлическим железом Fe^0 в результате твердофазного восстановления оливина в космических условиях. Ранее это явление наблюдалось только в экспериментально восстановленных оливинах (Boland, Duba, 1986). Результаты исследования свидетельствуют о твердофазной реакции восстановления двухвалентного железа в оливине Сеймчана в результате взаимодействия оливина с вмещающим FeNi металлом в условиях ударного нагрева. Полученные данные согласуются с оценками, согласно которым собственная фугитивность кислорода fO_2 в оливинах из палласитов ниже значения буфера IW (Mittlefehldt, 2005; Righter et al., 1990). Данный процесс характеризует специфику преобразования вещества железокаменных метеоритов и не может протекать в геологических условиях на Земле.

Результаты демонстрируют эволюцию дислокаций в оливине с образованием полых каналов и полых отрицательных кристаллов. Дефектная микроструктура, наблюдаемая в Сеймчане, неизвестна в оливинах из палласитов, за исключением визуализации полых отрицательных кристаллов в оливине из палласита Zaisho (Shima et al., 1980). Дальнейшие исследования дефектов в оливинах из палласитов с использованием современных методов могут дать ответ, насколько уникальна микроструктура оливина в Сеймчане, и пролить свет на происхождение разных морфологических типов палласитов.

Авторы признательны анонимному рецензенту за конструктивные и полезные замечания, позволившие улучшить первоначальную версию статьи, а также научному редактору М.А. Ивановой за важные рекомендации и тщательное редактирование статьи. Авторы благодарны рецензенту Е.Г. Осадчему и С.С. Мешалкину за проявленный интерес к данной работе.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ГЕОХИ РАН и госзаданием ИГМ СО РАН № 122041400159-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вернадский В.И. (1943) Бюллетень Центральной Комиссии по метеоритам, кометам и астероидам Астрон. совета АН СССР. **37**, 1.

Доливо-Добровольская Г.И., Коломенская В.Д., Гаврилова Н.Н., Перелыгин В.П., Стеценко С.Г. (1976) Треки тяжелых космических ядер и дефекты структуры в кристаллах оливина из палласитов. *Геохимия*. (10), 1476–1484.

Кашкаров Л.Л., Багуля А.В., Владимиров М.С., Гончарова Л.А., Ивлиев А.И., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Полухина Н.Г., Русецкий А.С., Старков Н.И. (2011) Методика определения энергии ядер сверхтяжелых элементов (Z>30) галактических космических лучей по трекам в кристаллах оливина из палласита Марьялахти. *Вестник ОНЗ РАН*. **3**, NZ6015. https://doi.org/10.2205/2010NZ000033

Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. (2020) Вакансионный рост ограненных пор в кристаллах по механизму Чернова. *Известия РАН. Механика твердого тела*. **1**, 94–100.

Отгонсурэн О., Перелыгин В.П. (1974) Об идентификации следов тяжелых ядер первичного космического излучения

в минералах из метеоритов. *Атомная энергия*. **37**, вып. 2, 164–165.

Сорокин Е. М., Яковлев О. И., Слюта Е. Н., Герасимов М. В., Зайцев М. А., Щербаков В. Д., Рязанцев К. М., Крашенинников С. П. (2020) Экспериментальная модель образования нанофазного металлического железа в лунном реголите. *ДАН. Серия Науки о Земле*. **492**(2), 49–52.

Хисина Н. Р., Бадюков Д. Д., Сенин В. Г., Бурмистров А. А. (2020) Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан. *Геохимия*. **65(**9), 849–860.

Khisina N. R., Badyukov D. D., Senin V. G., Burmistrov A. A. (2020) Evidence for local shock melting in Seymchan meteorite. *Geochem. Int.* **58**(9), 994–1003.

Хисина Н. Р., Вирт Р. (2012) Наноструктурные особенности (Au, Ag)-микросферул из рудных геологических проб. *Зап. РМО*. **141(**1), 80–87.

Boesenberg J. S., Delaney J. S., Hewins R. H. (2012). A petrological and chemical re-examination of main group pallasite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **89**, 134–158.

Boland J. N., Duba A. (1981) Solid-state reduction of iron in olivine – planetary and meteoritic evolution. *Nature*. **294**(12), 142–144.

Boland J. N., Duba A. (1985) Defect mechanisms for the solid state reduction of olivine. In *Point defects in minerals* (Ed. R. N. Schock). Geophysics Monograph Ser. Vol. 1, AGU, Washington, D.C., 211–225.

Boland J., Duba A. G. (1986) Electron microscope study of the stability field and degree of nonstoichiometry in olivine. *J. Geophys. Res*. **91**(B5), 4711–4722.

Boland J. N. and Buiskool Toxopeus J. M.A., (1977) Dislocation mechanisms in peridotite xenoliths in kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **60**, 17–30.

Bondar Yu.V., Perelygin. V.P. (2003) Cosmic history of some pallasites based on fossil track studies. *Radiation measurements*. **36**, 367–373.

Buseck P. (1977) Pallasite meteorites: mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **6**, 711–740.

Christie J. M., Ardell A. I. (1976) Deformation structures in menerals. In *Electron microscopy in mineralogy* (Ed. H.-R. Wenk). Spinger-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 374–403.

Connolly H. C., Jr., Hewins R., Ash P. et al. (1994) Carbon and the formation of reduced chondrules. *Nature*. **371**, 136–139.

Cotterill C. B. A. (1961) Generation of vacancy aggregates upon quenching. *Phil. Mag.***6,** 1351.

Dellagiustina D. N., Habib N., Domanik K. J., Hill D. H., Lauretta D. S., Goreva Y. S., Killgore M., Hexiong Y., Downs R. T. (2019) The Fukang pallasite: Characterization and implications for the history of the Main group parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 1781–1807.

Demouchy S. (2021) Defects in olivine. *Eur. J. Mineral*. **33**, 249–282.

Herzog G. F., Cook D. L., Cosarinsky M., Huber L., Leya I., Park J. (2015) Cosmic-ray exposure ages of pallasites. *Meteorit. Planet. Sci.* **50,** 86–111.

Green H. W. (1976) Plasticity of olivine in peridotites. In *Electron microscopy in mineralogy*. (Ed. H.-R. Wenk). Spinger-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 443–465.

Green H. W., Radcliffe S. V. (1975) Fluid precipitates in rocks from the Earth's mantle. *Geol. Soc. Am*. **86**, 846–852.

Jaoul O. (1990) Multicomponent diffusion and creep in olivine. *J. Geophys. Res.* **95**, 17631–17642.

Jung S., Yamamoto T., Ando J.-i., Jung H. (2021) Dislocation creep of olivine and amphibole in amphibole peridotites from Aheim, Norway. *Minerals* **11**(9), 1018.

Karato S. I. (1987) Scanning electron microscope observation of dislocations in olivine. *Phys. Chem. Min*. **14**, 245–248.

Karato S. I. (2008) Deformation of earth materials. New York: Cambridge university press, 463 pp.

Karato S. I., Wenk H.-R., eds. (2002) Plastic deformation of minerals and rocks. *Rev. Mineral. Geochem*. **51**, The Mineralogical Society of America, Berlin, Boston: De Gruyter, 420 pp.

Khisina N. R., Wirth R., Matsyuk S., Koch-Műller M. (2008) Microstructures and OH-bearing nano-inclusions in "wet" olivine xenocrists from the Udachnaya kimberlite. *Eur. J. Mineral*. **6**, 1067–1079.

Klosterman M. J., Buseck P. R. (1973) Structural analysis of olivine in pallasitic meteorites: deformation in planetary interiors. *J. Geophys. Res*. **78**(32), 7581–7588.

Kohlstedt D. L., Goetze C., Durham W. B., Sande J. V. (1976) New technique for decorating dislocations in olivine. *Science* **191**, 1045–1046.

Krishnaswami S., Lal P., Prabhu N., Tamhane A. G. (1971) Olivines: revelation of tracks of charged particles. *Science* **174**, 287–291.

Lemelle L., Guyot F., Fialin M., Pargamin J. (2000) Experimental study of chemical coupling between reduction and volatilization in olivine single crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 3237–3249.

Lemelle L., Guyot F., Leroux H., Libourel G. (2001) An experimental study of the external reduction of olivine single crystals. *Am. Mineral*. **86**, 47–54.

Leroux H., Libourel G., Lemelle L., Guyot F. (2003) Experimental study and TEM characterization of dusty olivines in chondrites: Evidence for formation by in situ reduction. *Meteorit. Planet. Sci.* **38,** 81–94.

Liu W., Xu H., Shi F. (2021) Decorated dislocations in naturally deformed olivine with C-type fabric: A case study in the Lüliangshan garnet peridotite from the North Qaidam ultrahigh-pressure belt, NW China. *Tectonophys*. **814**, 228971.

Matsui T., Karato S.-I., Yokokura T. (1980) Dislocation structures of olivine from pallasite meteorites. *Geophys. Res. Let.* **7**, 1007–1010.

Mittlefehldt D. W. (2005) Origin of Main-Group pallasites. *Met. Planet. Sci*. **40**, A104.

Mori H. (1986) Dislocation substructures of olivine crystals from pallasite meteorites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **17**, 571–572.

Mussi A., Cordier P., Demouchy S., Vanmansart C. (2014) Characterization of the glide planes of the [001] screw dislocations in olivine using electron tomography. *Phys. Chem. Miner.* **41**, 537–545.

Mussi A., Nafi M., Demouchy S., Cordier P. (2015) On the deformation mechanism of olivine single crystals at lithospheric temperatures: an electron tomography study. *Eur. J. Mineral*. **27**, 707–715.

Mussi A., Cordier P., Demouchy S., Hue B. (2017) Hardening mechanisms in olivine single crystal deformed at 1090°C: an electron tomography study. *Phil. Mag*. **97**, 3172–3185.

Nakamura A., Schmalzried H. (1983) On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Mineral*. **10**, 27–37.

Nitsan U. (1974) Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res*. **79**, 706–711.

Ohashi T. (2018) Generation and accumulation of atomic vacancies due to dislocation movement and pore annihilation. *Phil. Mag*. **98**, 2275–2295.

Righter K., Arculus R. J., Delano J. W., Paslick C. 1990. Electrochemical measurements and thermodynamic calculations of redox equilibria in pallasite meteorites: Implications for the eucrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **54**(6), 1803–1815.

Sharygin V. V., Kovyazin S. V., Podgornykh N. M. (2006) Mineralogy of olivine-hosted inclusions from the Omolon pallasite. *Lunar Planet. Sci. Conf*. **37**, abstract #1235.

Shima M., Okada A., Yabuki H. (1980) Mineralogical and petrographic study of the Zaisho meteorite, a pallasite from Japan. *Z. Naturforsch*. **35a**, 64–68. *Minerals*, **10**, 27–37.

Schwab R. G., Freisleben B. (1988) Fluid CO_2 inclusions in olivine and pyroxene and their behavior under high pressure and temperature conditions. *Bull. Minéral*. **111**, 297–306.

Steele I. M. (1994). Chemical zoning and exsolution in olivine of the Pavlodar pallasite: Comparison with Springwater olivine. *Lunar Planet. Sci. Conf*. **25**, 1335–1336.

Stevens M. R., Bell D. R., Buseck P. R. (2010). Tubular symplectic inclusions in olivine from the Fukang pallasite. *Meteorit. Planet. Sci*. **45**(5), 899–910.

Tamada O., Shen B., Morimoto N. (1983) The crystal structure of laihunite $_{0.4}(Fe^{2+})_{0.8}(Fe^{3+})_{0.8}SiO_4$. *Mineral. J*. **11**, 382–391.

Thieme M., Demouchi S., Mainprice D., Barou F., Cordier P. (2018) Stress evolution and associated microstructure during transient creep of olivine at 1000–1200°C. *Phys. Earth Planet. Inter*. **278**, 34–46.

Tingle T. N., Roedder E., Green H. W. (1992) Formation of fluid inclusions and etch tunnels in olivine at high pressure. *Am. Mineral*. **77**, 296–302.

Viti C., Frezzotti M. L. (2000). Re-equilibration of glass and CO_2 inclusions in xenolith olivine: a TEM study. *Am. Mineral*. **85**, 1390–1396.

Viti C., Frezzotti M.-L. (2001) Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos*. **55**, 125–138.

Yang H. (2009) Deformation fabrics of olivine in Val Malenco peridotite found in Italy and implications for the seismic anisotropy in the upper mantle. *Lithos*. **109**, 341–349.

Yurimoto H., Morioka M., Nagasawa H. (1992) Oxygen self-diffusion along high diffusivity paths in forsterite. *Geochemical J*. **26**(4), 181–188.

DEFORMATION MICROSTRUCTURE, METALLIC IRON AND INCLUSIONS OF HOLLOW NEGATIVE CRYSTALS IN OLIVINE FROM SEIMCHAN PALLASITE: EVIDENCE OF SOLID-PHASE REDUCTION OF Fe^{2+}

N. R. Khisina[a, *], D. D. Badyukov[a, **], K. A. Lorenz[a, *], Yu. N. Palyanov[b, ****], I. N. Kupriyanov[b, *****], B. B. Schkursky[c, ******]**

[a] *V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Science, Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

[b] *V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian branch of Russian Academy of Science, Academician Koptyug, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

[c] *M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Leninskye Gory, 1, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: khisina@gmail.com*
***e-mail: badyukov@geokhi.ru*
****e-mail: c-lorenz@yandex.ru*
*****e-mail: palyanov@igm.nsc.ru*
******e-mail: spectra@igm.nsc.ru*
*******e-mail: shkursky@yandex.ru*

Received: September 11, 2023
Revised: November 16, 2023
Accepted: November 28, 2023

Olivine grains from the Seymchan pallasite were studied using optical microscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Olivine is characterized by the presence of hollow straight channels <1 μm wide and inclusions of hollow negative crystals of prismatic habit 1–2 μm thick. The channels are oriented parallel to [001] of olivine and developed along [001] screw dislocations. The elongation axes of negative crystals are also oriented parallel to [001]. In the channels, hollow segments alternate with segments filled with metallic iron. Negative crystals are crystallographically faceted voids in olivine; the largest of them contain inclusions of metallic iron. The rectilinear configuration and crystallographic orientation of the channels correspond to the characteristics of [001] screw dislocations, which allows us to consider [001] dislocations as channel precursors. The data obtained demonstrate for the first time the evolution of [001] dislocations in olivine as a result of the reduction of divalent iron during the interaction of olivine with the host FeNi metal. A model is proposed for the transformation of dislocations with the formation of channels and hollow negative crystals in Seymchan olivine in accordance with one of the reactions:

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + [nSiO_2 + 2nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + 2nv^{2-} + 2nv^{2+}]_{ol},$$

$$2Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = 2n[FeO]_{host} + [nMgSiO_3 + nFe^0 + (1-n)Mg_2SiO_4 + nv^{2-} + nv^{2+}]_{ol}.$$

According to the model, at T > 1000°C the reduction process is accompanied by an increase in the concentration of Fe^0 and associated vacancies (v^{2-} and + v^{2+}) in dislocation zones. Voids in channels and in negative crystals are products of the annihilation of anionic and cationic structural vacancies having opposite charges. Phase association formed in this solid-phase transformation of olivine corresponds to the either OSI (olivine → SiO_2 + $2Fe^0$) or OPI (olivine → pyroxene + Fe^0) buffer equilibrium. The results can be used for reconstruction of the thermal and shock histories of different types of pallasites.

Keywords: Olivine reduction reactions, Fe^0 in olivine, vacancies and pores in crystals, defects in crystals, vacancy annihilation, Seymchan pallasite, meteorites, dislocations in olivine, inclusions in olivine, hollow negative crystals