ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 549.546

Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE)

С.Г.СКУБЛОВ[1,2]✉, **А.К.ГАВРИЛЬЧИК**[2], **А.В.БЕРЕЗИН**[1,3]
[1] *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

***Как цитировать эту статью*:** Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40

Аннотация. Проведено исследование редкоэлементного состава разновидностей берилла (469 анализов методом SIMS). Красные бериллы выделяются повышенным содержанием Ni, Sc, Mn, Fe, Ti, Cs, Rb, K, B и пониженным Na и воды. Розовые бериллы отличаются повышенным содержанием Cs, Rb, Na, Li, Cl и воды при пониженном Mg и Fe. Зеленые бериллы характеризуются повышенным содержанием Cr, V, Mg, Na и воды при пониженном Cs. Особенностью желтых бериллов является пониженное содержание Mg, Cs, Rb, K, Na, Li и Cl. Для бериллов различных оттенков голубого и синего цвета (аквамаринов) характерно повышенное содержание Fe и пониженное Cs и Rb. Для белых бериллов установлено повышенное содержание Na и Li. Метод главных компонент (PCA) с CLR-преобразованием показал, что по первому компоненту происходит обособление зеленых бериллов от других разновидностей. По второму компоненту обособляются розовые и красные бериллы. Метод стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) с CLR-преобразованием данных продемонстрировал контрастность составов зеленых бериллов относительно других разновидностей. Красные и розовые бериллы образуют самые компактные кластеры.

***Ключевые слова*:** берилл; геохимия редких элементов; метод SIMS; метод PCA; метод t-SNE

Благодарность. Статья является вкладом в выполнение темы НИР ИГГД РАН (FMUW-2022-0005).

Поступила: 17.04.2022 ***Принята: 25.05.2022*** ***Онлайн: 26.07.2022*** ***Опубликована: 26.07.2022***

Введение. Особенности распределения редких и редкоземельных элементов в акцессорных и породообразующих минералах используются в качестве основы для решения многих проблем петрогенезиса изверженных пород, в последнее время с внедрением методов локального микроанализа минералов (методы SIMS и LA-ICP-MS) [1-3]. Наибольшее развитие получило изучение циркона – наиболее информативного минерала-геохронометра [4-6]. Редкоэлементному составу берилла посвящено значительно меньшее количество исследований. Результаты изучения в берилле распределения малых и редких элементов, наряду с изучением микровключений, а также получением различных спектроскопических данных, широко применяются для установления условий генезиса и характеристик минералообразующей среды [7-9]. Однако значительная доля подобных исследований относится исключительно к ювелирной разновидности зеленого берилла – изумруда [10-12]. Исследование редкоэлементных характеристик изумруда, помимо решения разнообразных генетических проблем, показало возможность их применения при разработке различных дискриминационных диаграмм, а также в целях определения географического происхождения этой разновидности берилла [13-15]. Следует отметить, что сравнительный анализ редкоэлементного состава всех основных разновидностей берилла на основе современных локальных методов

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.40

исследования и представительного количества аналитических данных ранее не проводился. Устранение этого пробела является целью настоящего исследования.

Фактический материал и методика исследования. *Фактический материал.* Минералого-геохимическое исследование выполнено на образцах берилла из учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея, а также предоставленных коллегами. Всего было проанализировано 111 образцов берилла (469 локальных анализов на ионном микрозонде, с учетом отбраковки выбросов), которые были разделены на семь разновидностей (см. таблицу). Следует подчеркнуть решающий вклад в проведение исследования уникальных фондов Горного музея (94 образца, по которым было выполнено около 300 анализов). При выделении разновидностей в основу была положена окраска берилла – признак, наиболее часто используемый как при минералого-геохимических исследованиях, так и в геммологии. Для зеленых бериллов (изумрудов различной степени насыщенности цвета и прозрачности) было выполнено 210 анализов в 37 образцах. Красный берилл (биксбит), являющийся крайне редкой разновидностью бериллов, был проанализирован в одном образце (7 анализов). Состав розовых бериллов (воробьевитов, морганитов) исследовался в восьми образцах (26 анализов). Выборка желтых бериллов (гелиодоров, давидсонитов) была менее представительной – три образца (28 анализов). Группа бериллов различных оттенков голубого (аквамарины, бацциты) и синего (максис-бериллы, августиты) цвета в настоящей работе рассматривается под общим термином «аквамарины» и включает 23 образца (87 анализов). В группу белых бериллов были отнесены белые непрозрачные бериллы, интенсивность и тип окраски которых не позволяли их включить в другие, выделенные по цветам разновидности. В составе белых бериллов присутствуют 16 образцов, в которые были поставлены 62 точки анализа. Группа прозрачных бесцветных бериллов (гошенитов, ростеритов) состоит из 23 образцов (49 анализов). Первичные аналитические данные по составу желтых бериллов ранее были частично опубликованы в [16], по составу зеленых бериллов – в работах [17, 18]. Зерна бериллов, выбранные для анализа, были смонтированы в эпоксидной смоле в стандартные препараты (шайбы) диаметром 1 дюйм и сошлифованы примерно до середины зерна с выводом на поверхность шайбы.

Аналитическая методика. Содержание редких элементов, включая воду и летучие элементы, в берилле было определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском филиале Физико-технологического института имени К.А.Валиева РАН по методикам, приведенным в работах [19-21]. Анализы проводились в два приема с использованием различных протоколов при определении летучих (Cl, F, H) и легких (B, Li) элементов-примесей и основного набора (Na, Mg, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Cs).

Первичный пучок ионов O_2^- с энергией 10 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно с диаметром около 20-30 мкм. Интенсивность тока первичных ионов составляла 5 нА (протокол «летучие») и 1,5 нА (основной протокол). При этом область сбора вторичных ионов ограничивалась полевой диафрагмой диаметром 10 и 25 мкм соответственно. Вторичные ионы с энергиями в диапазоне 75-125 эВ использовались для формирования аналитического сигнала (прием энергетической фильтрации). Отдельное измерение включало три цикла накопления с дискретным переключением масс-пиков. Содержание редких элементов рассчитывалось из нормализованных к матричному иону $^{30}Si^+$ интенсивностей ионов соответствующих элементов с использованием калибровочных кривых, построенных по набору стандартных стекол [22, 23].

Определение фосфора, скандия, железа, никеля и кобальта потребовало учета изобарных наложений:

• Вклад $^{30}Si^1H^+$ в расчетах концентрации фосфора оценивался на основании измерения интенсивности сигнала в области 29 а.е.м., формируемого ионами $^{29}Si^+$ и $^{28}Si^1H^+$, и природной распространенности изотопов кремния.

• Вычитание сигнала ионов $^{29}Si^{16}O^+ + {}^{28}Si^{17}O^+$ в области 45 а.е.м. при определении скандия потребовало дополнительного измерения интенсивности сигнала на 44-й массе ($^{28}Si^{16}O^+ + {}^{44}Ca^+$). Вклад $^{44}Ca^+$ находился путем пересчета измеренной интенсивности $^{42}Ca^+$ на основании известных значений природной распространенности изотопов кальция [10].

• Сигнал $^{56}Fe^+$ и $^{59}Co^+$ корректировался с учетом спектра кластерных ионов Si_2^+ в предположении, что соотношение интенсивностей ионов Si^+/Si_2^+ для данной матрицы известно и в условиях контроля уровня зарядки образца изменяется незначительно.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.40

Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469
© С.Г.Скублов, А.К.Гаврильчик, А.В.Березин, 2022

Состав разновидностей бериллов по редким элементам

Компонент	Зеленые бериллы (n = 210)				Красные бериллы (n = 7)				Розовые бериллы (n = 26)				Желтые бериллы (n = 28)				Аквамарины (n = 87)				Белые бериллы (n = 62)				Бесцветные бериллы (n = 49)			
	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR	Median	Min	Max	IQR
Li	285	11,1	1626	754	264	207	364	99,0	4588	2949	9399	2974	71,4	32,0	186	67,5	188	29,9	1977	659	672	48,2	3443	956	252	9,42	7184	899
B	0,31	0,01	4,24	0,95	6,44	4,73	15,7	2,81	0,72	0,10	1,27	0,49	0,27	0,08	0,35	0,19	0,63	0,08	45,1	0,87	0,33	0,09	17,9	0,58	0,50	0,03	4,27	0,45
Na	5065	436	24940	9915	791	178	2908	770	7862	3662	14378	3479	517	353	854	305	3077	497	18827	4294	5133	520	16162	3990	3129	598	17626	9932
Mg	1809	29,4	16213	9922	734	404	944	113	22,7	8,08	60,5	14,3	11,6	2,32	18,1	6,45	833	23,7	13706	1166	624	22,9	12981	1423	360	0,92	10954	1026
K	332	43,6	6336	342	1231	854	3371	633	360	218	747	123	78,6	40,5	247	76,3	163	46,2	1609	141	308	59,3	1507	263	334	29,4	1219	478
Ca	197	9,03	1052	303	194	66,3	391	98,5	64,2	29,4	209	32,3	43,9	2,96	60,3	18,2	59,7	9,07	409	62,3	240	17,6	1008	260	90,5	5,34	524	118
Sc	34,8	0,63	346	116	43,3	34,8	53,8	5,86	4,82	0,75	167	28,2	26,2	1,77	43,2	30,5	6,28	1,21	122	12,7	5,70	0,68	270	8,54	3,64	0,90	280	6,70
Ti	12,4	1,91	180	12,7	2144	1109	3062	584	9,54	3,60	38,3	10,2	3,74	2,23	93,8	15,1	4,96	1,66	353	5,37	11,7	4,32	593	14,1	8,34	1,66	292	14,9
V	87,6	0,23	13763	336	0,61	0,40	1,73	0,23	1,23	0,63	4,25	0,60	0,60	0,18	1,98	0,66	1,28	0,27	197	9,64	11,8	0,35	93,2	22,4	2,73	0,16	829	17,1
Cr	254	0,59	4387	896	2,78	1,61	3,87	0,63	1,12	0,62	6,88	0,41	0,71	0,13	1,02	0,23	1,51	0,35	24,7	1,91	1,89	0,49	79,1	2,36	1,53	0,48	934	1,14
Mn	77,4	38,1	230	15,5	2861	1949	3366	678	93,3	71,4	175	25,1	74,7	36,2	88,3	4,01	81,8	58,4	267	33,5	90,8	71,6	1165	18,2	83,5	65,9	271	20,2
Fe	1486	27,8	7261	1241	11569	7755	12096	1101	138	53,4	466	145	1690	1270	4667	514	2712	446	19242	2212	1045	271	25544	2392	1303	65,5	5945	1510
Co	0,67	0,06	3,53	0,62	0,42	0,31	0,66	0,21	0,15	0,06	0,34	0,07	0,16	0,06	0,46	0,06	0,40	0,02	1,24	0,20	0,48	0,12	6,06	0,50	0,26	0,09	1,90	0,20
Ni	6,08	0,38	46,6	7,14	45,8	12,2	78,3	29,6	1,72	0,68	4,71	1,11	0,47	0,14	5,08	0,52	1,72	0,36	16,1	1,03	3,59	0,65	31,0	3,76	1,75	0,45	16,8	2,89
Ga	7,93	1,83	47,6	5,04	40,5	28,2	52,8	7,45	7,07	2,93	15,7	5,53	16,9	5,36	33,4	14,6	13,7	2,97	47,3	13,1	8,25	0,95	20,1	6,50	12,8	2,87	50,0	7,99
Rb	21,5	0,84	189	18,7	433	249	514	129	130	68,5	396	54,6	6,53	1,97	87,5	23,0	9,61	0,97	149	29,7	28,97	2,55	81,7	23,1	25,8	0,42	406	57,3
Cs	288	3,42	1807	292	2613	1440	3682	834	16322	1147	27962	19307	296	106	1011	466	187	33,2	2035	243	493	47,1	4179	1023	470	0,70	24001	686
Cl	1080	13,7	4350	1609	862	462	3820	614	8545	5381	14171	4479	157	69,8	454	156	493	50,1	3888	1538	1541	102	7388	1618	655	5,83	12595	2816
F	9,78	0,09	132	9,85	4,93	2,32	60,3	23,8	9,33	3,65	16,9	4,45	10,7	7,30	18,5	3,76	11,4	0,59	165	17,3	21,6	5,34	616	26,1	6,81	0,21	25,2	6,03
H_2O	29575	8407	47072	18355	109	59,1	783	94	33981	21976	40781	5294	12537	10621	15149	2253	19978	12528	53118	11259	25410	14474	42277	9249	25303	2571	45673	19163

Примечание. Median – среднее медианное, Min – минимальное, Max – максимальное значение, IQR – межквартильный диапазон, содержание приведено в [ppm].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

• Вклад $^{46}Ti^{16}O^{+}$ учитывался при расчете концентрации никеля на основе измерения его 62-го изотопа. Интенсивность сигнала TiO^{+} оценивалась на основании измерений интенсивности ионного тока $^{47}Ti^{+}$ и известного соотношения интенсивностей Ti^{+}/TiO^{+}.

При анализе содержания воды применялись стандартные меры понижения уровня фона. До начала измерений каждый образец находился в условиях высокого вакуума (10^{-8} торр) аналитической камеры масс-спектрометра не менее 12 ч. Анализ предварялся процедурой очистки области анализа от проводящей пленки золота и слоя поверхностных загрязнений, осуществляемой ионной бомбардировкой, и процедурой автоподстройки потенциала образца. Статический первичный пучок перекрывал область сбора вторичных ионов диаметром 10 мкм, совмещенную с центром подготовленной площадки размером около 40×40 мкм.

Шайбы, в которых были смонтированы исследуемые образцы, содержали зерно безводного силиката (оливина), на котором производилось измерение уровня фона, определяемого адсорбцией водородсодержащих молекул из остаточной атмосферы аналитической камеры прибора.

Концентрации воды вычислялись из отношения ионных токов $^{1}H^{+}/^{30}Si^{+}$ на основании калибровочных зависимостей:

$$C[H_2O]/C[SiO_2] = (I(^{1}H^{+}) - I(^{1}H^{+})bg)/I(^{30}Si^{+})\times КОЧ\times K(SiO_2),$$

где $C[H_2O]$ и $C[SiO_2]$ – концентрации H_2O и SiO_2, мас.%; $I(^{1}H^{+})$, $I(^{1}H^{+})bg$ и $I(^{30}Si^{+})$ – измеренные интенсивности вторичных ионов, имп/с; $I(^{1}H^{+})bg$ – интенсивность фонового сигнала; КОЧ – коэффициент относительной чувствительности; $K(SiO_2)$ – поправочный коэффициент, учитывает зависимость КОЧ от содержания SiO_2, для которой использовалась линейная аппроксимация

$$K(SiO_2) = (1 - (SiO_2 - 50)\times 0{,}0185).$$

Калибровки получены с использованием образцов природных и экспериментальных стекол (всего 28 стандартных образцов), охватывающих широкий диапазон изменения содержания SiO_2 (41-77 мас.%) и воды (0,1-8 мас.%) ([24-28], неопубликованные данные Р.Е.Бочарникова). По результатам калибровки максимальное отклонение от референсного значения не превышало 15 %, а погрешность определения характеризуется величиной 7 %.

Аналогичный подход использовался при расчетах концентраций фтора и хлора. Стандартное стекло NIST-610 [29] использовалось в качестве монитора перед проведением аналитической сессии. Погрешность измерения редких элементов не превышала 10 % для концентраций выше, чем 1 ppm, и 20 % для концентраций в интервале 0,1-1 ppm. Порог обнаружения редких элементов в основном находится в интервале 0,005-0,010 ppm.

Обработка аналитических данных. Первичные аналитические данные были проверены на предмет выбросов. Как правило, такие точки были обусловлены попаданием в область анализа микровключения другого минерала. Например, микровключение биотита вызывает аномально высокое, по сравнению с соседними точками анализа в том же образце берилла, содержание K, Ti, Fe и ряда других элементов. Такие анализы исключались из выборки. Попадание в поле анализа газово-жидкого включения вызывает аномальное увеличение содержания Na и Cl. В таких случаях отскоки по конкретным элементам заменялись на среднее содержание данного элемента в пределах этого же зерна. При содержании элемента ниже порога обнаружения (в единичных случаях) для статистической обработки использовалось значение этого порога. Поскольку схема учета изобарных наложений для P не всегда оказывалась эффективной, данные по этому элементу были целиком исключены из статистических расчетов.

Статистическая дискриминация аналитических данных по редкоэлементному составу берилла была проведена методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE).

Метод главных компонент (PCA) является разновидностью факторного анализа, разработан в 1933 г. и успешно применяется в геологии более 50 лет при статистическом анализе пород и минералов [30-32]. Метод главных компонент (PCA) – совокупность приемов, позволяющих выделить ведущие факторы, определяющие дисперсию исследуемых случайных величин. В нашем случае под этими величинами выступает набор редких элементов, содержание которых в берилле проанализировано методом SIMS. Метод PCA позволяет уменьшить размерность признакового

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

пространства и описать вариации признаков наименьшим количеством переменных (компонент, факторов) с максимизацией дисперсии между ними. Другими словами, наиболее различающиеся объекты оказываются далеко друг от друга в пространстве признаков. Поскольку PCA основан на многомерном нормальном распределении, была проведена проверка на соответствие этому требованию. Проверка типа распределения редких элементов в берилле показала, что только для воды выполняется нормальный закон распределения. Характер распределения остальных редких элементов описывается либо логнормальным законом, либо другим законом, точно установить который не представляется возможным. Поэтому в первом варианте использования метода главных компонент исходные аналитические данные по бериллу, кроме содержания воды, были прологарифмированы. Во втором варианте была проведена логарифмическая нормализация всех данных с использованием центрированного преобразования логарифмического отношения (CLR-преобразование) [33], которое учитывает искажения, присущие композиционным данным [34]. CLR-преобразование было выполнено программой CoDaPack 2.0 [35]. Расчеты методом PCA выполнялись с помощью программного комплекса Statistica 7.0.

Метод стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE метод) был разработан в 2008 г. [36]. Этот метод используется для исследования и визуализации (в двухмерном или трехмерном пространстве) многомерных данных, в том числе и по геохимии берилла [37]. Алгоритм t-SNE вычисляет меру сходства между парами объектов в признаковом пространстве с высокой размерностью и в пространстве с низкой размерностью. Затем он пытается оптимизировать эти два показателя сходства. В настоящее время t-SNE считается одним из лучших методов визуализации с уменьшением размерности. Одним из параметров, который сильнее всего влияет на результат визуализации, является перплексия (perplexity). Перплексию можно рассматривать как степень информационной энтропии, которая указывает, сколько соседних точек учитывается при оптимизации t-SNE. При расчетах нами использовался рекомендованный [38] интервал значений перплексии от 10 до 50. Как и в случае с методом PCA, расчеты методом t-SNE выполнялись как для прологарифмированных первичных аналитических данных (кроме воды), так и для данных, подвергнутых CLR-преобразованию. Расчеты были выполнены с помощью кодов на языке программирования Python.

Результаты и их обсуждение. *Статистические характеристики разновидностей берилла.* В таблице приведены основные статистические характеристики для рассматриваемых разновидностей бериллов. Поскольку распределение всех редких элементов, за исключением воды, не подчиняется нормальному закону распределения, то в качестве оценки среднего использовано медианное значение (Med). Также приводятся минимальное (Min) и максимальное (Max) значение для содержания каждого элемента. Мерой оценки разброса значений, наименее зависящей от выбросов, был межквартильный размах (IQR), представляющий собой разницу между 75-м и 25-м процентилями [39].

Переходные металлы, а также малый для берилла элемент Mg и рассеянный элемент Ga (геохимический «двойник» Al) в берилле замещают Al в октаэдрической позиции Y [40-42]. По содержанию Cr резко выделяются зеленые бериллы. Для них среднее (здесь и далее для всех элементов имеется в виду медианное значение) значение составляет 254 ppm. В других разновидностях берилла среднее содержание Cr крайне незначительное и составляет около 1-3 ppm. При этом наибольшее значение 2,8 ppm установлено для красных бериллов, минимальное 0,7 ppm – для желтых бериллов.

Зеленые бериллы также отличаются максимальным содержанием V – 88 ppm. Среди других разновидностей повышенным содержанием V выделяются белые бериллы – 12 ppm. В остальных группах среднее содержание V колеблется от 0,6 ppm (красные и желтые бериллы) до 2,8 ppm в бесцветных бериллах.

Содержание Ni максимальное в красных бериллах, где составляет в среднем 46 ppm. Среди остальных групп по содержанию Ni выделяются зеленые бериллы (в среднем 6,1 ppm), в остальных содержание Ni варьирует в среднем от 0,5 ppm (желтые бериллы) до 3,6 ppm (белые бериллы).

Содержание Co в бериллах всех разновидностей на одинаково низком уровне, не более 1 ppm.

Среднее содержание Sc заметно выше в красных, зеленых и желтых бериллах (26-43 ppm). В остальных группах оно достаточно выдержанное и составляет 3,6-6,3 ppm.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.40

Красные бериллы резко отличаются повышенным содержанием Mn – в среднем 2861 ppm. Для остальных разновидностей установлено достаточно выдержанное среднее содержание этого элемента – от 77 до 93 ppm.

Содержание Mg максимальное в зеленых бериллах (в среднем 1809 ppm) и минимальное в розовых (23 ppm) и желтых (12 ppm). В остальных группах среднее содержание Mg промежуточное – 360-833 ppm.

Красные бериллы выделяются повышенным содержанием Fe (в среднем 11569 ppm). Среди других разновидностей Fe содержится больше в аквамаринах (2712 ppm). Минимальное количество зафиксировано в розовых бериллах (138 ppm). В остальных группах среднее содержание Fe лежит в диапазоне 1045-1690 ppm.

Среднее содержание Ti достигает аномально высокого значения 2144 ppm в красных бериллах. Для других разновидностей оно варьирует в пределах 3,7-12 ppm.

Красные бериллы также отличаются повышенным содержанием Ga – в среднем 41 ppm. В других разновидностях среднее содержание Ga изменяется в пределах 7,1-17 ppm.

Крупноионные литофильные элементы (LILE) входят в кристаллическую структуру берилла в каналы между кольцами из кремнекислородных тетраэдров [11]. Совместно с этой группой рассмотрим поведение малых элементов Na, K и Ca, а также Li, замещающего Be.

Максимальное среднее содержание Cs (16322 ppm) установлено для розовых бериллов. В красных бериллах содержание Cs ниже – 2613 ppm. В остальных группах бериллов среднее содержание Cs варьирует от 493 (белые бериллы) до 187 ppm (аквамарины).

Повышенным содержанием Rb отличаются красные бериллы (в среднем 433 ppm). В розовых бериллах Rb меньше (в среднем 130 ppm). В остальных группах содержание Rb значительно ниже – от 29 до 6,5 ppm. Минимальным содержанием Rb отличаются желтые бериллы и аквамарины.

Содержание Na довольно высокое в розовых, белых и зеленых бериллах (в среднем 7862-5065 ppm). Минимальное содержание Na характерно для красных (в среднем 791 ppm) и желтых бериллов (517 ppm).

По содержанию K резко отличаются красные бериллы (в среднем 1231 ppm). В остальных группах K заметно меньше – от 360 ppm (розовые бериллы) до 79 ppm (желтые бериллы).

Распределение Ca по разновидностям бериллов относительно равномерное. В белых, зеленых и красных бериллах Ca больше (240-194 ppm) по сравнению с остальными группами (90-44 ppm).

Максимальное содержание Li установлено в розовых бериллах – 4588 ppm, далее следуют белые бериллы – 672 ppm. Минимальное среднее содержание отмечено для желтых бериллов – 71 ppm. В остальных группах среднее содержание Li находится в интервале 285-188 ppm.

Среднее содержание B равномерно низкое (не более 1 ppm) для всех разновидностей бериллов, за исключением красных (6,4 ppm).

Помимо LILE, в структурные каналы берилла могут входить молекулы воды и/или OH^- группы, а также галогены (Cl и F).

Максимальное среднее содержание воды зафиксировано для розовых бериллов (33981 ppm), несколько меньше установлено для зеленых бериллов (29575 ppm). В ряду белые – бесцветные – аквамарины – желтые бериллы среднее содержание воды изменяется от 25410 до 12537 ppm. Аномально низкое содержание воды отмечено для красных бериллов – всего лишь на уровне 109 ppm.

Розовые бериллы также выделяются повышенным содержанием Cl (в среднем 8545 ppm). Минимальное содержание зафиксировано для желтых бериллов (157 ppm). В остальных группах среднее содержание Cl попадает в интервал 1541-493 ppm.

Содержание F варьирует в сравнительно узких пределах – от 22 (белые бериллы) до 4,9 ppm (красные бериллы).

Если проводить сравнение разновидностей бериллов по редкоэлементному составу, то наиболее выделяются красные бериллы. Для них зафиксировано максимальное среднее содержание ряда переходных металлов (Mn, Fe, Ti, Ni и Sc). Примечательно, что в красных бериллах среднее содержание перечисленных элементов (за исключением Sc) в разы больше, чем в других группах. Особенно заметно превышение по содержанию Ti, более чем в двести раз. Также в красных бериллах происходит накопление ряда литофильных элементов – Cs, Rb, K. Однако содержание Na невысокое и больше соответствует минимальному значению, установленному для желтых бериллов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Геохимической особенностью красных бериллов является аномально низкое содержание воды, отличающееся в сотни раз от других групп. При этом содержание галогенов сопоставимо с прочими разновидностями бериллов.

Характерной особенностью розовых бериллов является повышенное содержание элементов группы LILE. Содержание Cs в них превышает другие группы бериллов более чем в 20 раз, содержание Li – более чем в 15 раз. Также розовые бериллы выделяются повышенным содержанием Na и Rb. В розовых бериллах зафиксировано максимальное среднее содержание летучих компонентов – воды и хлора. Содержание переходных металлов в них на уровне других разновидностей бериллов, а для Fe и Mg – заметно более низкое. Повышенное содержание элементов группы LILE и летучих для розовых бериллов отражает состав минералообразующей среды в грейзенах, гидротермальных и пневматолитовых месторождениях метасоматического типа, где встречается данная разновидность.

Зеленые бериллы ожидаемо выделяются максимальным содержанием переходных металлов-хромофоров (Cr и V). В них также максимальное содержание Mg и повышенное – Ni и Sc (по сравнению с другими разновидностями). Скорее всего, данная особенность состава вызвана тем, что протолитом для зеленых бериллов, как правило, выступают слюдиты, богатые вышеперечисленными элементами. Ранее было установлено, что содержание примесей щелочных металлов и Mg выше в зеленых бериллах из месторождений в сланцах по сравнению с образцами из месторождений колумбийского типа [43]. Среди литофильных элементов повышенное содержание установлено только для Na, а также для воды. Содержание остальных литофильных и летучих элементов находится на среднем уровне, а содержание Cs – на минимальном относительно других разновидностей бериллов.

Группа желтых бериллов отличается умеренным содержанием переходных металлов и пониженным содержанием литофильных элементов. Особенно это относится к обеднению K, Na и Li. Также в желтых бериллах зафиксировано пониженное содержание воды и хлора.

Аквамарины, по сравнению с другими разновидностями бериллов, не выделяются особенностями состава. В них зафиксировано повышенное содержание Fe и пониженное щелочных металлов – Cs и Rb.

Белые бериллы характеризуются повышенным содержанием Na и Li. Для бесцветных бериллов какие-либо значимые геохимические особенности не установлены.

Метод главных компонент (*PCA*). В случае статистической обработки логарифмированных данных (кроме содержания воды, которое описывается нормальным законом распределения) по редкоэлементному составу бериллов всех разновидностей методом PCA установлено, что вклад трех главных компонент в суммарную дисперсию составляет около 64 %. На диаграмме нагрузок для первой и второй главной компоненты с весом 32 и 17 % соответственно, по первой главной компоненте с положительными нагрузками обособляются две группы элементов: K (0,69), Na (0,85) и вода (0,76), с одной стороны, и V (0,63), Cr (0,68), Mg (0,76), Co (0,74), Ni (0,79) и Ca (0,80), с другой (рис.1, *а*). Отрицательную нагрузку по первой главной компоненте имеет только Ga (–0,42). По второй главной компоненте наибольшие положительные нагрузки имеют Sc (0,63), V (0,59), Cr (0,57) и Mg (0,45), отрицательные (по модулю) – Li (–0,83), Cs (–0,73), Rb (–0,54) и Cl (–0,68). Скорее всего, первую и вторую главные компоненты возможно проинтерпретировать как факторы состава минералообразующей среды. В пространстве первой и второй главной компоненты V, Cr, Mg, Co, Ni и Ca характеризуют состав протолита (слюдитов), в котором преимущественно образуются зеленые бериллы, а K, Na и вода по первой главной компоненте отражают поступление этих веществ в процессе метасоматоза. По второй главной компоненте нагрузки Li, Cs, Rb и Cl связаны с гидротермально-метасоматическими процессами – образованием грейзенов, редкометалльных пегматитов и других пород, в которых кристаллизуются розовые бериллы, обогащенные данными элементами-примесями.

На диаграмме значений первой и второй главной компоненты (рис.1, *б*) наиболее заметно обособлено компактное поле фигуративных точек розовых бериллов. Фигуративные точки зеленых бериллов занимают гораздо более широкую область, при этом не менее половины точек выделяется максимальными значениями первой или второй главной компоненты. Желтые бериллы

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.40

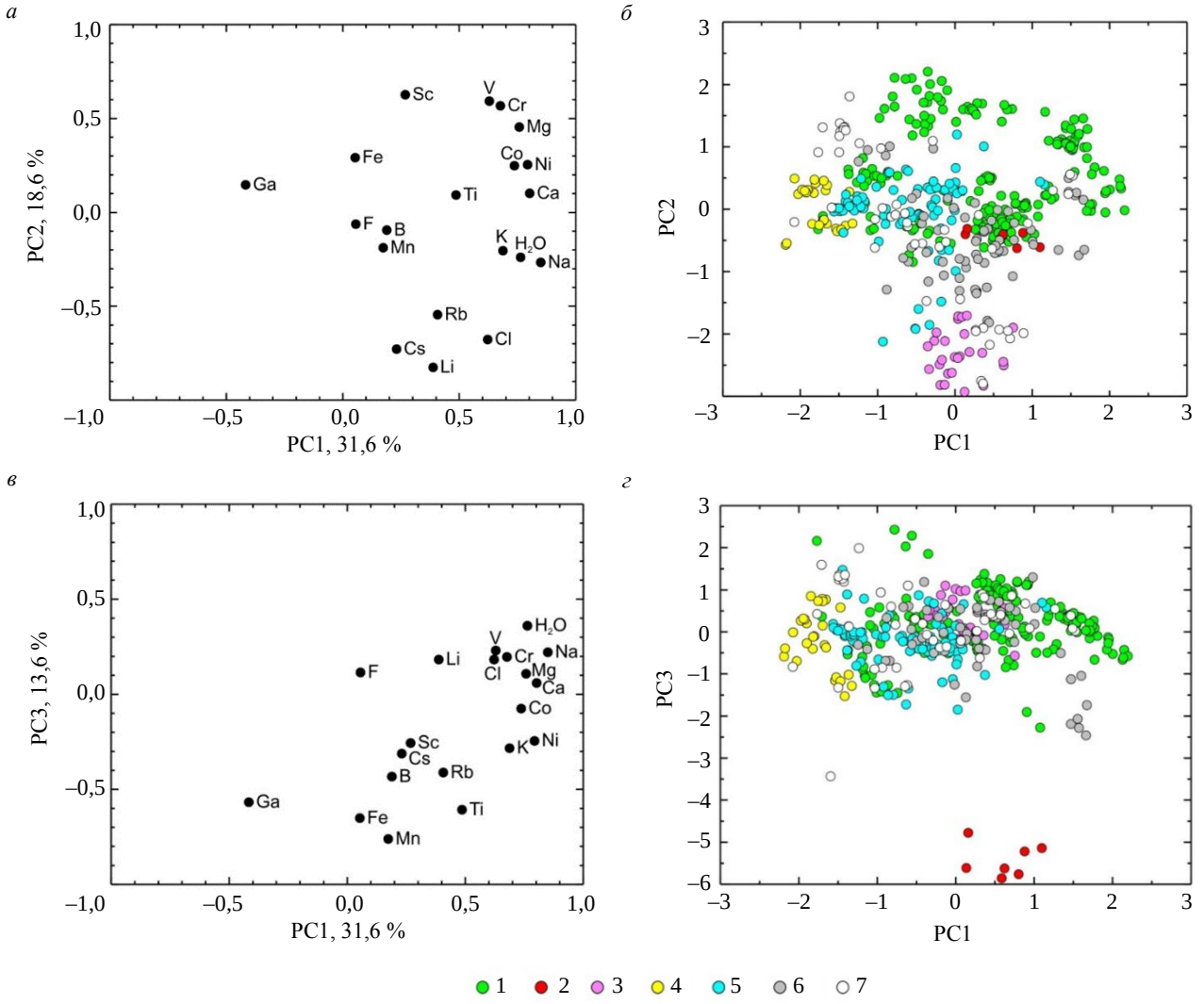


Рис.1. Визуализация данных по составу берилла методом PCA (после логарифмирования): в координатах первой и второй главной компоненты диаграммы нагрузок (*а*) и значений главной компоненты (*б*); то же в координатах первой и третьей главной компоненты (*в*, *г*). В процентах указан вес соответствующей главной компоненты (PC). Здесь и на других рисунках показаны точки составов бериллов: 1 – зеленых, 2 – красных, 3 – розовых, 4 – желтых, 5 – аквамаринов, 6 – белых, 7 – бесцветных

отличаются отрицательными значениями первой главной компоненты, по которой также отрицательные значения имеет Ga. Возможно, это связано с тем, что протолитом для желтых бериллов выступают высокоглиноземистые породы, в которых также содержится существенное количество Ga – рассеянного элемента-двойника Al. Можно отметить, что поле, отвечающее составам зеленых бериллов, минимально пересекается с полями составов аквамаринов и бесцветных бериллов.

В координатах первой и третьей (вес 14 %) главной компоненты (рис.1, *в*) наибольшие по модулю отрицательные нагрузки по третьей главной компоненте имеют Mn (–0,76), Fe (–0,65), Ti (–0,61) и Ga (–0,57). Из этих элементов только Fe и Mn сближены на диаграмме. Положительными нагрузками не выделяется ни один элемент, наибольшее значение нагрузки демонстрирует вода.

На диаграмме значений первой и третьей главной компоненты (рис.1, *г*) по отрицательным значениям третьей главной компоненты резко обособлены фигуративные точки красных бериллов. Другие разновидности по третьей главной компоненте никак не выделяются. Третью главную компоненту возможно проинтерпретировать как фактор образования красных бериллов в результате автометасоматического изменения риолитовых туфов на позднемагматической стадии [44]. Считается, что красный цвет данной разновидности обусловлен именно примесью Mn [45].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.40

Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469
© С.Г.Скублов, А.К.Гаврильчик, А.В.Березин, 2022

В случае статистической обработки методом РСА данных по редкоэлементному составу берилла, предварительно нормированных методом CLR, установлено, что вклад трех главных компонент в суммарную дисперсию составляет около 59 %. На диаграмме нагрузок для первой и второй главной компоненты с весом 28 и 19 % соответственно, заметно обособлены Cr (0,89), V (0,88) и Mg (0,79), образующие компактную ассоциацию с положительными нагрузками по первой главной компоненте (рис.2, *а*). Примерно одинаковые отрицательные нагрузки на первую главную компоненту имеют пары элементов (Li (–0,68) и Cl (–0,52), Cs (0,75) и Rb (–0,66), Mn (–0,64) и Ga (–0,51), отличающиеся между собой нагрузками на вторую главную компоненту. На вторую главную компоненту максимальные положительные нагрузки имеют Na (0,83), Cl (0,77) и Li (0,63), отрицательные – Mn (–0,55), Ga (–0,63) и Fe (–0,71) и отдельно расположенный Sc (–0,60). Все выделяющиеся по второй главной компоненте элементы, за исключением Sc, имеют отрицательные значения нагрузки по первой главной компоненте.

На диаграмме значений первой и второй главной компоненты (рис.2, *б*) правая половина графика занята в основном точками составов зеленых бериллов, имеющих максимальные положительные значения на первую главную компоненту. Наибольшие (по модулю) отрицательные значения первой главной компоненты установлены для фигуративных точек розовых, бесцветных, желтых и красных бериллов. Белые бериллы и аквамарины занимают по значениям первой главной компоненты промежуточное положение между перечисленными разновидностями и зелеными бериллами. По второй главной компоненте наиболее обособляются поля составов розовых бериллов (положительные значения) и красных бериллов (отрицательные значения).

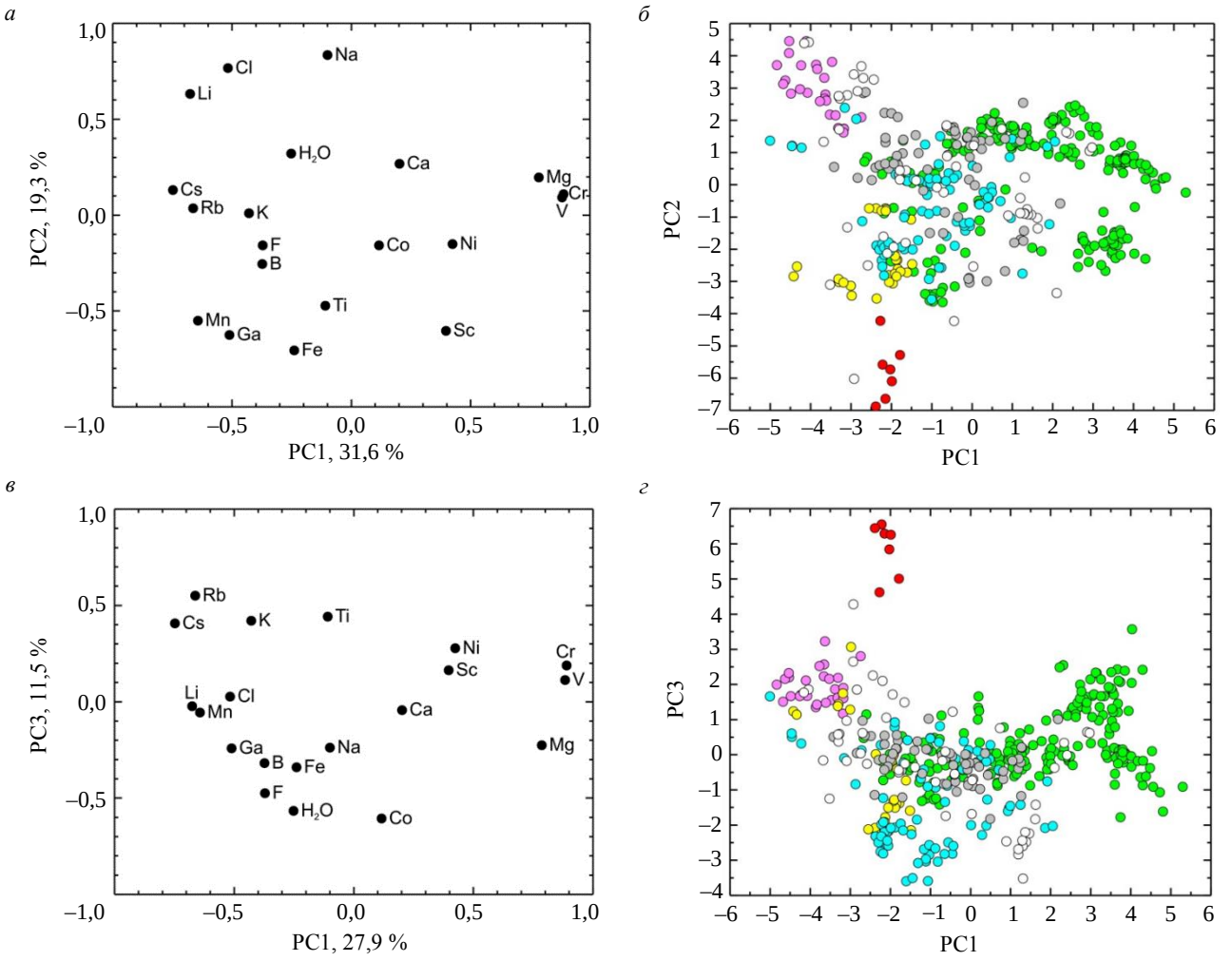


Рис.2. Визуализация данных по составу берилла методом РСА (после CLR-преобразования) в координатах первой и второй главной компоненты диаграммы нагрузок (*а*) и значений главной компоненты (*б*); то же в координатах первой (*в*) и третьей (*г*) главной компоненты

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469
DOI: 10.31897/PMI.2022.40
© С.Г.Скублов, А.К.Гаврильчик, А.В.Березин, 2022

В координатах первой и третьей (вес 12 %) главной компоненты (рис.2, *в*) максимальные по модулю отрицательные нагрузки на третью главную компоненту имеют Co (–0,61), вода (–0,57) и фтор (–0,47). Положительные нагрузки установлены для Rb (0,55), Cs (0,41), K (0,42) и Ti (0,44).

На диаграмме значений первой и третьей главной компоненты (рис.2, *г*) по положительным значениям третьей главной компоненты резко обособлены фигуративные точки красных бериллов. Наиболее близко к ним расположено поле составов розовых бериллов.

Метод главных компонент с CLR-преобразованием первичных данных показал, что по первой главной компоненте происходит обособление фигуративных точек зеленых бериллов от других разновидностей. По второй главной компоненте розовые бериллы обособляются от красных бериллов, по третьей – красные бериллы от остальных разновидностей. В целом, результаты визуализации аналитических данных с CLR-преобразованием принципиально не отличаются от рассмотренных аналогичных данных со «стандартным» логарифмированием. Возможные варианты интерпретации главных компонент также будут близки или даже совпадать для этих двух методических приемов предварительной обработки одних и тех же аналитических данных. Тем не менее, использование метода главных компонент с CLR-преобразованием дало более наглядную визуализацию данных, чем в случае с «обычным» логарифмированием.

Метод стохастического вложения соседей с t-распределением (*t-SNE*). При визуализации прологарифмированных первичных аналитических данных (за исключением содержания воды) методом t-SNE использовались различные значения перплексии. Рассмотрим варианты визуализации данных в двухмерном пространстве при значениях перплексии 10, 20, 30 и 50 (рис.3).

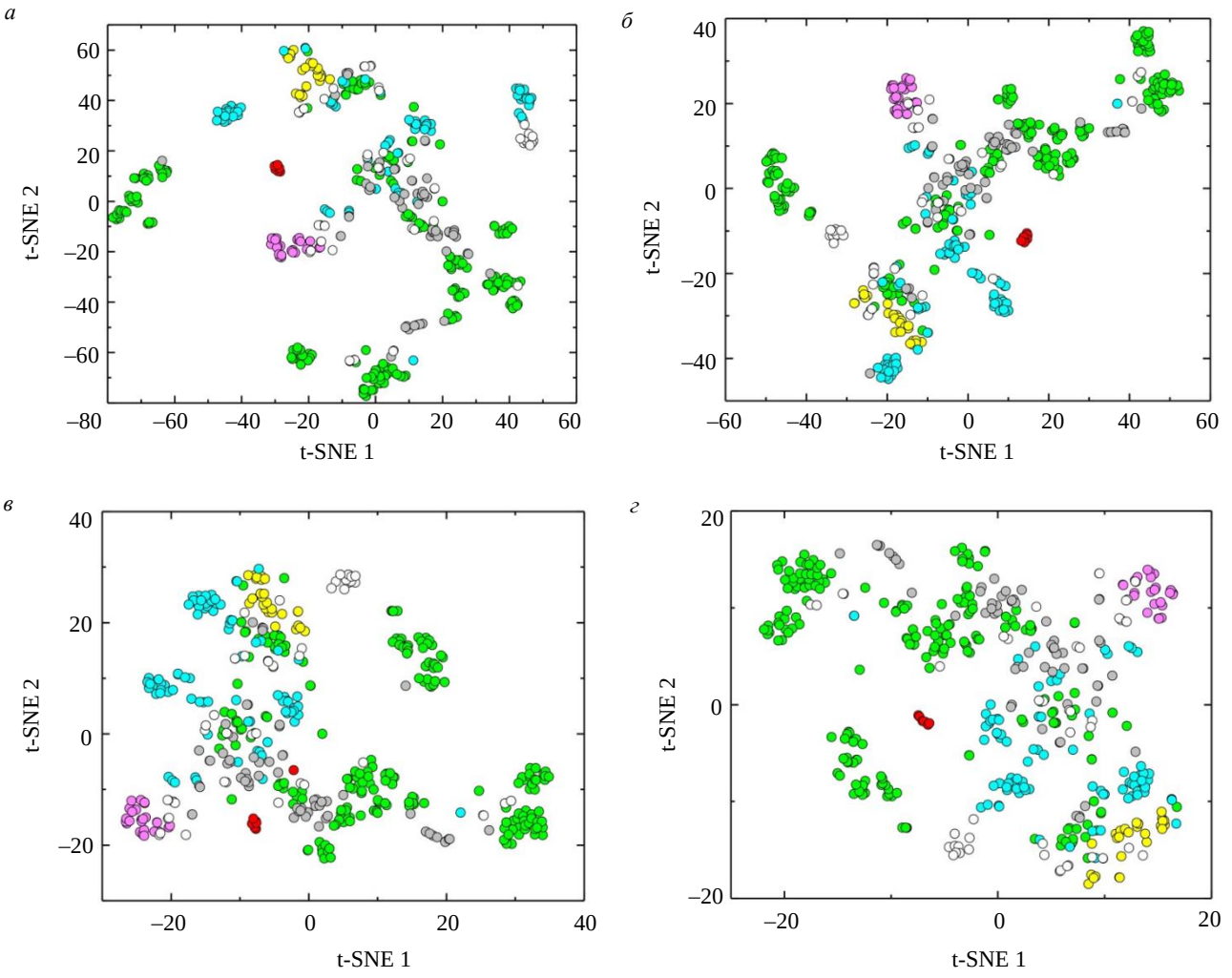


Рис.3. Визуализация данных по составу берилла методом t-SNE (после логарифмирования) для значений перплексии 10 (*а*); 20 (*б*); 30 (*в*); 50 (*г*)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

При значении перплексии 10 (рис.3, *а*) фигуративные точки берилла одной разновидности в основном плотно сгруппированы. Так, точки красных бериллов (семь индивидуальных анализов) практически сливаются в одну общую точку. Общая конфигурация большей части точек имеет облик «подковы». При этом зеленые бериллы присутствуют во всех участках этой фигуры в виде отдельных кластеров с разным количеством точек. В центральной части поля, которую окаймляет «подкова», особняком расположены точки красных и розовых бериллов. К розовым бериллам тяготеют некоторые точки бесцветных бериллов. Аквамарины, белые и бесцветные бериллы не образуют отдельных кластеров и разбросаны по полю диаграммы. Желтые бериллы, напротив, относительно компактно сгруппированы в верхней части «подковы».

При значении перплексии 20 (рис.3, *б*) более четко прослеживается тенденция обособления кластеров точек, относящихся к различным типам бериллов. Крупные кластеры точек зеленых бериллов сгруппированы в верхнем правом и левом участках поля диаграммы, красные, розовые и желтые бериллы – в индивидуальные кластеры, примыкающие к общей фигуре. Бесцветные бериллы и аквамарины образуют кластеры и представлены разбросанными по полю точками, наряду с белыми бериллами. Эти три разновидности в основном не пересекаются с составами зеленых бериллов.

При значении перплексии 30 (рис.3, *в*) кластеры отдельных разновидностей бериллов «расползаются» по полю диаграммы, занимая почти половину его площади. Заметно, что отдельные кластеры зеленых бериллов практически не пересекаются с точками других разновидностей. Сохраняется компактность кластеров красных и розовых бериллов (расположенных в непосредственной близости друг от друга), для желтых бериллов она нарушается.

При значении перплексии 50 (рис.3, *г*) еще больше теряется компактность расположения фигуративных точек отдельных разновидностей бериллов. Компактность сохраняется только для кластеров красных и розовых бериллов, удаленных друг относительно друга. Точки, отвечающие желтым бериллам, при данном параметре заметно теряют единство и не образуют компактного кластера.

При визуализации методом t-SNE аналитических данных, нормированных методом CLR, также использовались значения перплексии 10, 20, 30 и 50 (рис.4).

При значении перплексии 10 общей закономерностью является чрезмерная «кучность» точек (рис.4, *а*). Так, совокупность точек зеленых бериллов распадается на более чем 10 индивидуальных кластеров. Остальные разновидности бериллов в основном не пересекаются с кластерами зеленых бериллов. От общей совокупности точек наиболее удалены кластеры красных бериллов (самый компактный кластер) и розовых бериллов, с примыкающими к нему точками бесцветных бериллов и аквамаринов. Точки желтых бериллов образуют компактную вытянутую область, тяготеющую к красным бериллам.

При значении перплексии 20 фигуративные точки выстраиваются в более закономерную дугу при сохранении компактности индивидуальных кластеров (рис.4, *б*). Кластеры зеленых бериллов больше сближены между собой и расположены преимущественно в верхней части диаграммы. По-прежнему от общей последовательности точек обособлены кластеры красных и розовых бериллов. Точки желтых бериллов сближены между собой и тяготеют к составам красных бериллов.

При значении перплексии 30 (рис.4, *в*) индивидуальные кластеры зеленых бериллов «расползаются», и в целом точки этой разновидности значительно перемешаны с точками других групп бериллов. Тем не менее, сохраняется компактность кластеров красных и розовых бериллов, значительно удаленных друг от друга.

При значении перплексии 50 (рис.4, *г*) структура взаимного расположения точек разновидностей бериллов, установленная при значении перплексии 30, во многом сохраняется. Наиболее компактные кластеры, по-прежнему удаленные друг от друга, это красные и розовые бериллы. Однако точки желтых бериллов перестают быть единым кластером. Аквамарины, белые и бесцветные бериллы не образуют отдельных кластеров, чередуясь с представителями зеленых бериллов, которые, занимая почти все поле диаграммы, также образуют и отдельные кластеры.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469
DOI: 10.31897/PMI.2022.40
© С.Г.Скублов, А.К.Гаврильчик, А.В.Березин, 2022

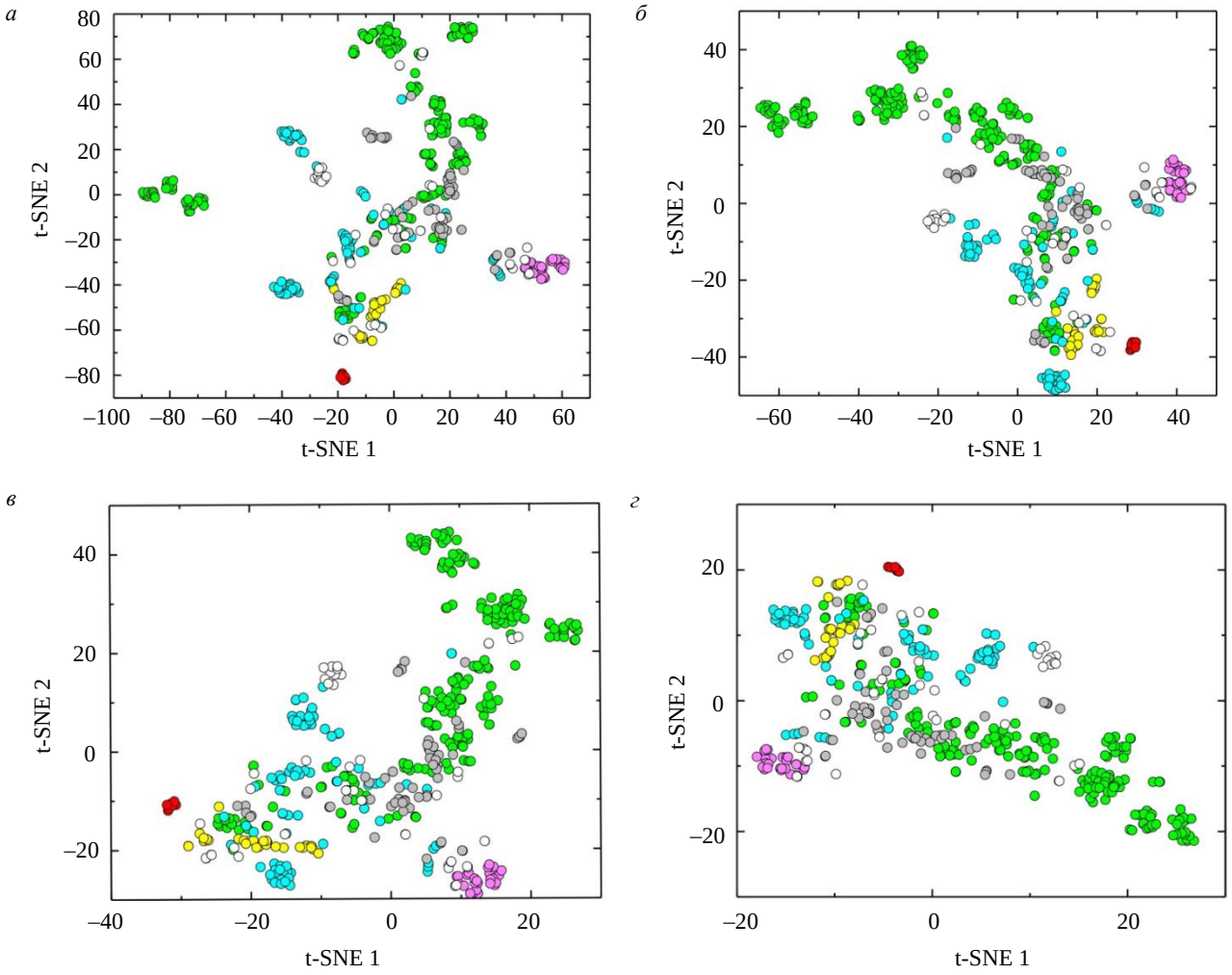


Рис.4. Визуализация данных по составу берилла методом t-SNE (после CLR-преобразования) для значений перплексии 10 (*а*); 20 (*б*); 30 (*в*); 50 (*г*)

Выводы. Исследование состава по редким элементам разновидностей берилла на основе представительной выборки (469 локальных анализов в 111 образцах, выполненных методом SIMS) позволило установить следующие закономерности.

1. Красные бериллы резко выделяются среди других типов повышенным содержанием Ni, Sc, Mn, Fe, Ti, Cs, Rb, K и B и пониженным Na и воды. Розовые бериллы отличаются повышенным содержанием Cs, Rb, Na, Li, Cl и воды при пониженном содержании Mg и Fe. Зеленые бериллы характеризуются повышенным содержанием Cr, V, Mg, Na и воды при пониженном содержании Cs. Особенностью желтых бериллов является пониженное содержание Mg, Cs, Rb, K, Na, Li и Cl. Для аквамаринов характерно повышенное содержание Fe и пониженное Cs и Rb. Для белых бериллов установлено повышенное содержание Na и Li. Бесцветные бериллы не имеют выраженных особенностей состава по редким элементам.

2. Метод главных компонент (PCA) с CLR-преобразованием первичных данных показал, что по первой главной компоненте наблюдается тенденция обособления фигуративных точек зеленых бериллов от других разновидностей. По второй главной компоненте розовые бериллы обособляются от красных, по третьей – красные бериллы от остальных разновидностей. Использование метода главных компонент с CLR-преобразованием показало себя более информативным, чем в случае с логарифмированием данных.

3. Метод стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) с CLR-преобразованием первичных данных продемонстрировал контрастность составов зеленых бериллов

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

относительно других разновидностей. Зеленые бериллы практически при любом значении перплексии образуют длинные вытянутые поля, что, вероятно, свидетельствует о возможности их образования по любому типу протолита. Красные и розовые бериллы образуют самые компактные кластеры, имеющие минимальное сходство по составу. Визуализация данных наиболее эффективная при значениях перплексии 20 или 30.

Сопоставление результатов применения двух различных многомерных статистических методов (метода главных компонент и метода стохастического вложения соседей с t-распределением) продемонстрировало их возможности при исследовании «схожести» значительного количества сравнительно однородных объектов (бериллов различных окрасок) в отношении их состава по редким элементам, включая летучие компоненты и воду. Выделены ряды индикаторных элементов, по особенностям содержания которых при визуализации обособляются (образуют кластеры) фигуративные точки бериллов различных окрасок.

В заключение следует отметить, что столь масштабное, с охватом состава всех известных разновидностей, исследование берилла было бы трудно реализуемым без возможности использования в научных целях уникального фондового материала Горного музея Санкт-Петербургского горного университета.

Авторы признательны М.П.Попову (*УГГУ*), *Е.Н.Терехову* (*ГИН РАН*) *и Ю.Д.Грищенко* (*Минмузей РАН*) *за предоставленные для исследования образцы берилла. Авторы благодарят М.В.Никитину* (*СПбГУ*) *за помощь в пробоподготовке, С.Г.Симакина и Е.В.Потапова* (*ЯФ ФТИАН*) *за аналитические работы на ионном микрозонде, А.С.Скублова за реализацию расчетов методом t-SNE на языке программирования Python.*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеева Л.Ю., Березин А.В., Гусев Н.И. и др.* Возраст и параметры метаморфизма гранулитов Капральско-Джегесского синклинория Анабарского щита // Записки Горного института. 2018. Т. 229. С. 13-21. DOI: 10.25515/PMI.2018.1.13

2. *Leontev V.I., Skublov S.G., Shatova N.V., Berezin A.V.* Zircon U-Pb geochronology recorded Late Cretaceous fluid activation in the Central Aldan gold ore district, Aldan Shield, Russia: First Data // Journal of Earth Science. 2020. Vol. 31. P. 481-491. DOI: 10.1007/s12583-020-1304-z

3. *Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q.L. et al.* Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data // Journal of Earth Science. 2022. Vol. 33. P. 5-16. DOI: 10.1007/s12583-021-1422-2

4. *Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ваништейн Б.Г. и др.* Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоэлементный состав // Записки Российского минералогического общества. 2022. Ч. CLI. № 1. С. 44-73. DOI: 10.31857/S0869605522010099

5. *Скублов С.Г., Ли С.-Х.* Аномальная геохимия циркона из Ястребецкого редкометалльного месторождения (SIMS- и TOF-исследование) // Записки Горного института. 2016. Т. 222. С. 798-802. DOI: 10.18454/PMI.2016.6.798

6. *Яценко И.Г., Скублов С.Г., Левашова Е.В. и др.* Состав сферул и нижнемантийных минералов, изотопно-геохимическая характеристика циркона из вулканогенно-обломочных фаций лампроитовой трубки Мрия // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 150-159. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.150

7. *Бидный А.С., Бакшеев И.А., Попов М.П., Аносова М.О.* Сравнительная характеристика берилла из месторождений Уральской изумрудоносной полосы по данным ЛА-ИСП-МС-и ИК-спектроскопии // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2011. № 2. С. 34-41.

8. *Karampelas S., Al-Shaybani B., Mohamed F. et al.* Emeralds from the most important occurrences: chemical and spectroscopic data // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 9. № 561. DOI: 10.3390/min9090561

9. *Uher P., Chudik P., Bacik P. et al.* Beryl composition and evolution trends: an example from granitic pegmatites of the beryl-columbite subtype, Western Carpathians, Slovakia // Journal of Geosciences. 2010. Vol. 55. Iss. 1. P. 69-80. DOI: 10.3190/jgeosci.060

10. *Aurisicchio C., Conte A.M., Medeghini L. et al.* Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes // Ore Geology Reviews. 2018. Vol. 94. P. 351-366. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.001

11. *Giuliani G., Groat L.A., Marshall D. et al.* Emerald deposits: A review and enhanced classification // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 2. № 105. DOI: 10.3390/min9020105

12. *Groat L.A., Giuliani G., Marshall D.D., Turner D.* Emerald deposits and occurrences: A review // Ore Geology Reviews. 2008. Vol. 34. P. 87-112. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2007.09.003

13. *Saeseaw S., Pardieu V., Sangsawong S.* Three-phase inclusions in emerald and their impact on origin determination // Gems & Gemology. 2014. Vol. 50. P. 114-132. DOI: 10.5741/GEMS.50.2.114

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

14. *Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C. et al.* Geographic origin determination of emerald // Gems & Gemology. 2019. Vol. 55. P. 614-646. DOI: 10.5741/GEMS.55.4.614

15. *Zheng Y., Yu X., Guo H.* Major and trace element geochemistry of Dayakou vanadium-dominant emerald from Malipo (Yunnan, China): Genetic model and geographic origin determination // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 12. № 777. DOI: 10.3390/min9120777

16. *Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л.* Редкоэлементный состав берилла из месторождения Шерловая Гора, Юго-Восточное Забайкалье // Записки Российского минералогического общества. 2021. № 2. С. 69-82. DOI: 10.31857/S0869605521020052

17. *Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л.* Особенности редкоэлементного состава берилла из Уральских Изумрудных копей // Минералогия. 2021. Т. 7. № 3. С. 32-46. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-2

18. *Abdel Gawad A.E., Ene A., Skublov S.G. et al.* Trace element geochemistry and genesis of beryl from Wadi Nugrus, South Eastern Desert, Egypt // Minerals. 2022. Vol. 12. № 206. DOI: 10.3390/min12020206

19. *Носова А.А., Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г.* Элементы-примеси в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала // Геохимия. 2002. № 3. С. 254-268.

20. *Портнягин М.В., Симакин С.Г., Соболев А.В.* Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты // Геохимия. 2002. № 7. С. 691-699.

21. *Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F.* Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma // Earth and Planetary Science Letters. 2008. Vol. 272. Iss. 3-4. P. 541-552. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.05.020

22. *Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A. et al.* The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis // Geostandards Newsletter. 2000. Vol. 24. Iss. 1. P. 87-133. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2000.tb00590.x

23. *Jochum K.P., Stoll B., Herwig K. et al.* MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2006. Vol. 7. Iss. 2. № Q02008. DOI: 10.1029/2005GC001060

24. *Danyushevsky L.V., Eggins S.M., Falloon T.J., Christie D.M.* H_2O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas; Part I: Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations // Journal of Petrology. 2000. Vol. 41. Iss. 8. P. 1329-1364. DOI: 10.1093/petrology/41.8.1329

25. *Kamenetsky V.S., Everard J.L., Crawford A.J. et al.* Enriched end-member of primitive MORB melts: Petrology and geochemistry of glasses from Macquarie island (SW Pacific) // Journal of Petrology. 2000. Vol. 41. Iss. 3. P. 411-430. DOI: 10.1093/petrology/41.3.411

26. *Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F. et al.* Solubility of H_2O and CO_2-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa // Chemical Geology. 2010. Vol. 277. Iss. 1-2. P. 115-125. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.07.014

27. *Sobolev A.V., Chaussidon M.* H_2O concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: Implications for H_2O storage and recycling in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1996. Vol. 137. Iss. 1-7. P. 45-55. DOI: 10.1016/0012-821X(95)00203-O

28. *Tamic N., Behrens H., Holtz F.* The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO-H_2O fluid phase // Chemical Geology. 2001. Vol. 174. Iss. 1-3. P. 333-347. DOI: 10.1016/S0009-2541(00)00324-7

29. *Rocholl A.B.E., Simon K., Jochum K.P. et al.* Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE // Geostandards Newsletter. 1997. Vol. 21. Iss. 1. P. 101-114. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1997.tb00537.x

30. *Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т.* Факторный анализ в геологии. М.: Недра, 1982. 269 с.

31. *Dmitrijeva M., Ehrig K.J., Ciobanu C.L. et al.* Defining IOCG signatures through compositional data analysis: A case study of lithogeochemical zoning from the Olympic Dam deposit, South Australia // Ore Geology Reviews. 2019. Vol. 105. P. 86-101. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.12.013

32. *Garber J.M., Hacker B.R., Kylander-Clark A.R.C. et al.* Controls on trace element uptake in metamorphic titanite: Implications for petrochronology // Journal of Petrology. 2017. Vol. 58. Iss. 6. P. 1031-1057. DOI: 10.1093/petrology/egx046

33. *Aitchison J.* The statistical analysis of compositional data // Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological). 1982. Vol. 44. Iss. 2. P. 139-160. DOI: 10.1111/j.2517-6161.1982.tb01195.x

34. *Pawlowsky-Glahn V., Egozcue J.J.* Compositional data and their analysis: an introduction // Geological Society, London, Special Publications. 2006. Vol. 264. P. 1-10. DOI: 10.1144/GSL.SP.2006.264.01.01

35. *Comas-Cufí M., Thió i Fernández de Henestrosa S.* CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software // CoDaWork'11: 4th International Workshop on Compositional Data Analysis., 1-5 June 2011, Sant Feliu de Guíxols, Spain. International Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE) Barcelona, 2011.

36. *Van der Maaten L., Hinton G.* Visualizing data using t-SNE // Journal of Machine Learning Research. 2008. Vol. 9. P. 2579-2605.

37. *Wang H.A., Krzemnicki M.S.* Multi-element analysis of minerals using laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry and geochemical data visualization using t-distributed stochastic neighbor embedding: Case study on emeralds // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2021. Vol. 36. P. 518-527. DOI: 10.1039/D0JA00484G

38. *Honghua Liu, Jing Yang, MingYe et al.* Using t-distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) for cluster analysis and spatial zone delineation of groundwater geochemistry data // Journal of Hydrology. 2021. Vol. 597. № 126146. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126146

39. *Sammon L.G., McDonough W.F.* A geochemical review of amphibolite, granulite, and eclogite facies lithologies: Perspectives on the deep continental crust // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2021. Vol. 126. Iss. 12. № e2021JB022791. DOI: 10.1029/2021JB022791

40. *Куприянова И.И.* Берилл // Типоморфизм минералов. М.: Недра, 1989. С. 69-85.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

41. *Andersson L.O.* The positions of H^+, Li^+ and Na^+ impurities in beryl // Physics and Chemistry of Minerals. 2006. Vol. 33. P. 403-416. DOI: 10.1007/s00269-006-0086-x

42. *Staatz M.H., Griffitts W.R., Barnett P.R.* Differences in the minor element composition of beryl in various environments // American Mineralogist. 1965. Vol. 50. № 10. P. 1783-1795.

43. *Попов М.П., Соломонов В.И., Спирина А.В. и др.* Анализ геохимических особенностей кристаллизации изумрудов как способ определения их месторождения // Известия Уральского государственного горного университета. 2021. Вып. 2(62). С. 16-21 (на английском). DOI: 10.21440/2307-2091-2021-2-16-21

44. *Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Mottana A.* Genesis and growth of the red beryl from Utah (USA) // Rendiconti Lincei. 1990. Vol. 1. Iss. 4. P. 393-404. DOI: 10.1007/BF03001774

45. *Andersson L.O.* Comments on beryl colors and on other observations regarding iron-containing beryls // The Canadian Mineralogist. 2019. Vol. 57. № 4. P. 551-566. DOI: 10.3749/canmin.1900021

***Авторы*: С.Г.Скублов,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, профессор, skublov@yandex.ru, https://orcid.org/ 0000-0002-5227-4260* (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*; *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **А.К.Гаврильчик,** *аспирант, https://orcid.org/ 0000-0002-4851-1729* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **А.В.Березин,** *канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, доцент, https://orcid.org/ 0000-0002-5324-5840* (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*; *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0