

The Mineralogy Characteristics of Hydrothermal Chlorites of Xiadian Gold Deposits in Jiaodong Peninsula and Its Implication on Fluid Evolution

Lichao Xiahou, Xiancheng Mao, Si Ma

School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha Hunan
Email: 576592471@qq.com

Received: Jul. 1st, 2020; accepted: Jul. 15th, 2020; published: Jul. 22nd, 2020

Abstract

The Xiadian gold deposit is a typical fault controlled hydrothermal deposit, with widespread hydrothermal alteration along the wallrock around the fault. Chlorite is found present in all kinds of alteration belt, which has a close relationship with the fluid of each stage. In this paper, we divided the forming stage of chlorite firstly by its co-existing mineral, and used the Electronic Micro Probe Analyses (EPMA) to analyze the major element in chlorite. Based on Si, Fe, Al^{IV}, Al^{VI}, Mg, Fe/(Fe + Mg), we separate the metamorphic chlorites from hydrothermal chlorites, and discussed the impact of cation substitutions on chlorite among different stage and the implication of the chlorite's compositions on hydrothermal fluid. The result shows that, from early stage to late, the chlorites have indicated the fluid with a decreasing acidity, and temperature and increasing oxygen fugacity. We found a possible two-stage hydrothermal events based on the hydrothermal chlorites' characteristics.

Keywords

Jiaodong Peninsula, Xiadian Gold Deposit, Hydrothermal Alteration, Chloritization, Geochemistry

胶东半岛夏甸金矿床热液绿泥石矿物学特征及其对流体演化的指示意义

夏侯立超, 毛先成, 马 驹

中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙
Email: 576592471@qq.com

文章引用: 夏侯立超, 毛先成, 马驹. 胶东半岛夏甸金矿床热液绿泥石矿物学特征及其对流体演化的指示意义[J]. 地球科学前沿, 2020, 10(7): 593-615. DOI: 10.12677/ag.2020.107059

收稿日期：2020年7月1日；录用日期：2020年7月15日；发布日期：2020年7月22日

摘要

夏甸金矿床为典型的受构造控制的热液矿床，断层两侧围岩广泛发育大规模的热液蚀变，绿泥石可见于各类蚀变带中，与各期次流体具有紧密的联系。本文根据绿泥石的伴生矿物，划分了绿泥石的形成期次，使用电子探针分析了绿泥石中的主量元素，基于Si、Fe、Al^{IV}、Al^{VI}、Mg、Fe/(Fe + Mg)等参数，区分了变质成因和热液成因绿泥石，并讨论了各阶段离子置换作用对绿泥石的影响，以及绿泥石组分对于热液流体的指示意义。结果显示，从早期到晚期，绿泥石反映了热液流体酸性、温度下降，氧逸度升高的特征，并在此基础上区分出可能存在的两期热液事件。

关键词

胶东半岛，夏甸金矿床，热液蚀变，绿泥石化，地球化学

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着金属矿产资源的不断消耗，人类的勘查工作开始逐渐向地球深部前进。作为储量占全国金储量1/4以上的金矿集区，胶东地区深部勘查的意义不言而喻。夏甸金矿床是胶东金矿集区典型的受构造控制的热液型金矿床，具有“焦家式”蚀变岩型金矿的特征。前人对夏甸金矿床进行了很多成矿动力学[1] [2]、流体包裹体[3] [4]、矿床成因[5] [6]、成岩成矿年龄[7] [8]和成矿条件[9] [10] [11]等方面的研究，但对其热液蚀变过程的了解知之甚少。研究系统中热液蚀变矿物的矿物学、地球化学特征，有利于理解流体的交代和迁移作用的过程和规律，对于深部勘查工作具有重要的实践意义。

绿泥石是常见的中-低温蚀变矿物，广泛发育于不同的地质环境中[12]，主要可以分为自生绿泥石、变质成因绿泥石和热液成因绿泥石三类[13]。范围较宽的成分指示了其可以稳定存在于不同的温度、压力、氧逸度条件下[14]。绿泥石是一种富铁镁铝硅酸盐层状矿物，被蚀变矿物有黑云母、斜长石和角闪石等[12]。由流体直接形成的绿泥石主要包括两种形成方式，即溶解-迁移-结晶作用和溶解-结晶作用，而后者往往具有原矿物的假象结构[15] [16]。前人的研究表明，通过分析绿泥石的组分，可以反演流体的温度、酸碱度[17] [18] [19] [20]，并指示流体在迁移过程中的行为。这对于研究夏甸成矿流体的行为具有重要意义。绿泥石中发生了广泛的离子置换反应，主要包括Fe-Mg置换、(Al^{IV} + Al^{VI}) - 3(Fe, Mg)置换(di-trioctahedral置换)和Si + (Mg, Fe) - Al^{IV} + Al^{VI} (Tschermark置换) [12] [21]。前人使用绿泥石作为限制条件约束矿床成因过程和围岩蚀变过程，在许多矿床中得到了很好的应用，包括斑岩型铜金矿床[22]和热液钨锡矿床[23] [24]和热液铅锌矿床[25]等。其中，在斑岩型矿床中，绿泥石可作为找矿勘察工具寻找流体中心，是绿泥石勘察应用的重要突破[15] [26]。

前人通过流体包裹体测温的方法，掌握了夏甸金矿床各阶段流体基本挥发分组成状况和各阶段温度范围，但是对流体氧化性和空间迁移行为的讨论不足[27] [28]。且包裹体均一温度范围变化较大，缺少矿物温度计的限制。根据绿泥石的矿物学特征和主量元素特征，区分了热液成因和变质成因绿泥石。本文

通过探讨不同岩石单元、不同期次的绿泥石的组分差异以及离子置换作用的差异,结合绿泥石结晶温度的时空演化规律,讨论了对于夏甸金矿床流体迁移和演化规律的指示意义,填补了前人的研究空白。

2. 区域地质背景

胶东半岛地处华北克拉通以西,西接郯庐断裂带,东临太平洋板块,处于欧亚板块和太平洋板块碰撞的弧后环境。如图 1 所示。胶东区域内主要发育有前寒武、中生代和新生代的变质岩老地层,以及东部的超高压变质带。前寒武变质岩主要位于胶北隆起地区。中生代地层主要分布于胶莱盆地与胶北隆起南部。新生代地层则在区域内广泛分布。前寒武老地层以胶东群变质岩和荆山群为代表,前者发育一套黑云变粒岩、斜长角闪岩、角闪石英岩和磁铁石英岩组合,后者荆山群与粉子山发育一套黑云斜长片麻岩、黑云母片岩、变粒岩和大理岩。在半岛以东发育的苏鲁超高压变质带则指示了该地区发生过强烈的构造挤压作用。

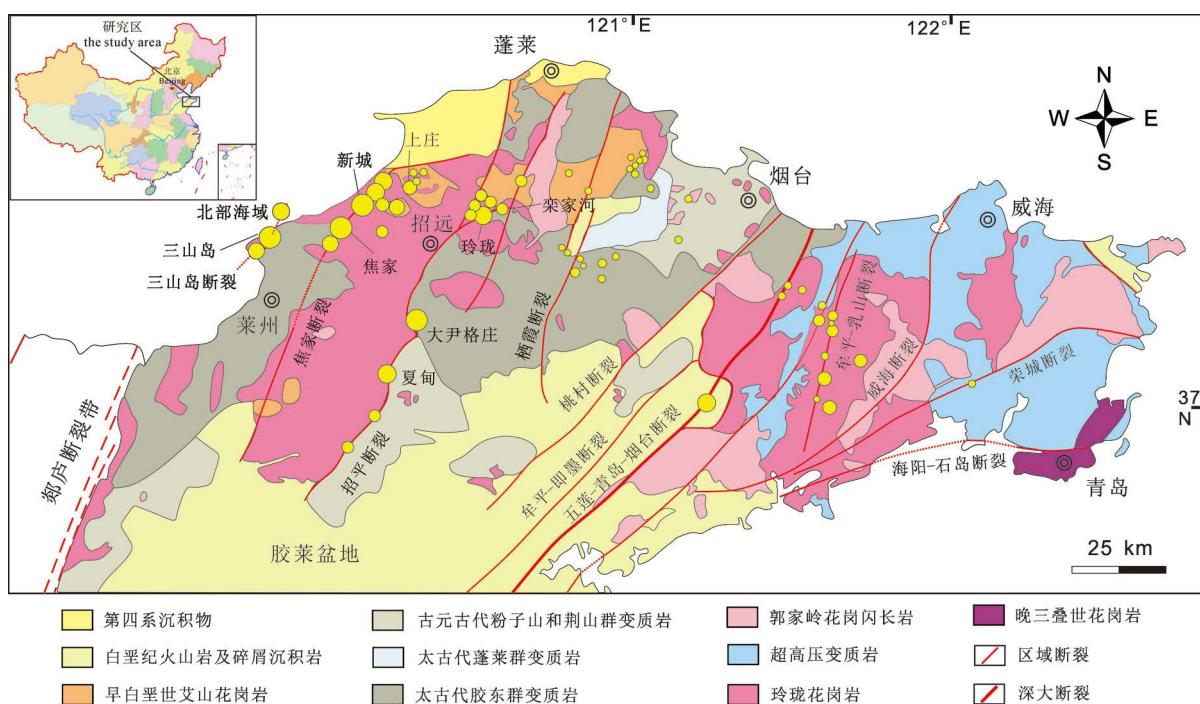


Figure 1. Regional geological map in Jiaodong peninsula [29] [30] (revised from Song *et al.*, 2015 and Yang *et al.*, 2016)
图 1. 胶东半岛地质简图(修改自文献 Song *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016) [29] [30]

区域构造格架以 NE-NNE 向、NW 向和 EW 向断裂体系。NE-NNE 向断裂系统在该区域最为发育,自西向东有三山岛断裂、焦家断裂、招平断裂、栖霞断裂、牟乳断裂等。NE-NNE 向断层是区域郯庐断裂的次级断裂,其中招平断裂带、焦家断裂带和三山岛断裂带控制了胶东已探明的大部分金矿床。NW 向断裂主要位于胶西北,倾向 NE 或 SW,沿走向和倾向可见波状起伏变化。断裂中广泛发育有角砾岩、断层泥,表现出显著的左行走滑特征,属于成矿晚期至成矿后的断层。胶西北的 NW 向断层多错断 NNE 向断层,为晚期多金属叠加成矿的流体提供了通道。EW 向构造广泛发育,表现为基底褶皱及与之伴生的小型断裂,主要是在成矿前期,华北克拉通与扬子克拉通的碰撞事件中形成。

胶东地区经历了多期次构造活动的改造。早期构造活动发生于 2.3~3 Ga [31] [32],大规模基性岩的喷发形成了一套火山-沉积岩构造,经过阜平运动的改造而形成了古老的胶东群变质岩基底。1.8 Ga 期间发生了吕梁运动,强烈的构造运动改造了于 2.0~2.5 Ga [32]期间形成的陆缘碎屑岩和碳酸盐岩,从而形

成了荆山群变质岩。此后，太平洋板块开始向大陆板块俯冲，初期于新元古代时期，地壳开始抬升。随着俯冲作用的不断深入，于中生代时期发生了广泛的构造-岩浆作用和强烈的岩石圈减薄作用，区域构造应力从 NW-SE 向挤压转换为多向拉伸，从而形成了大量 NE-NNE 向张性断层。地幔物质沿着断裂带的通道上涌，进入特定部位从而发生成矿作用[33] [34]。

3. 矿床地质特征

受招平断裂带控制，矿床地质单元在空间上的分布表现出显著的二元结构，如图 2 所示。上盘主要出露的地层有前寒武变质岩地层包括胶东群和荆山群。胶东群变质岩以黑云变粒岩、斜长片麻岩和斜长角闪岩为主，荆山群以黑云片麻岩、变粒岩和大理岩为主。玲珑花岗岩位于下盘，是主要的赋矿围岩，肉红-灰白色黑云母二长花岗岩，块状构造，主要分布于断裂带下盘，呈岩基状产出。沿断裂可见雁行状分布的中基性岩脉穿插其中。

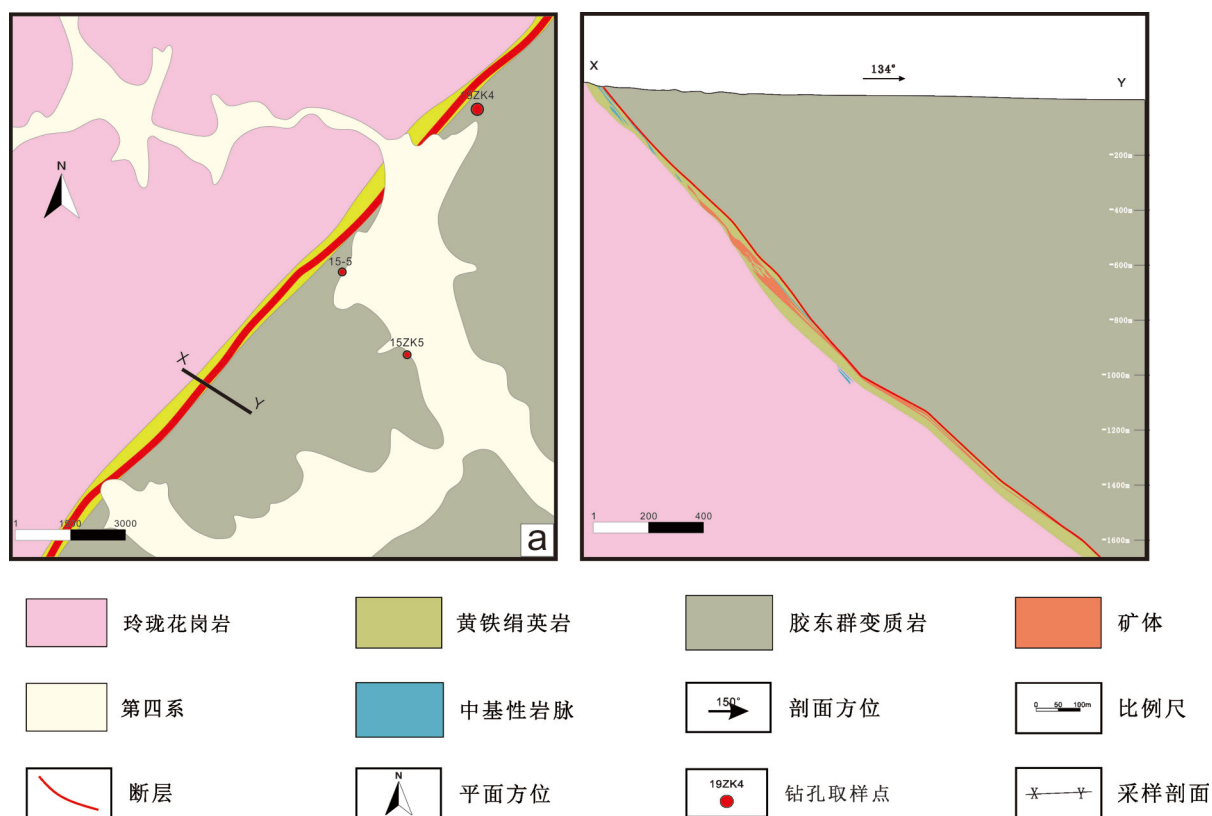


Figure 2. Geological map (a) and profile at line 525 (b) in Xiadian gold deposit

图 2. 夏甸金矿床平面地质图(a)与 525 线水平剖面图(b)

夏甸-姜家窑断裂属于招平断裂带分段，是矿区内主要的控矿构造。断层平均产状约 $120^{\circ} \angle 30^{\circ}$ ，出露长度 1000 m，宽度 150 m 左右。该断裂在走向和倾向上呈舒缓波状，断层面广泛发育有阶步、擦痕、眼球构造，可见多组剪节理以及韧性挤压构造。断层破碎带具有明显的分带性。在断层面附近具有明显的动力破碎特征，发育黑色断层泥。随着远离断层面，破碎度逐渐降低。上盘岩石角砾岩化特征显著，发育有角砾岩-碎裂岩-碎裂变质岩-片理化变质岩-变质岩组合，下盘主要糜棱岩化和碎裂岩化显著，发育有糜棱质角砾岩-糜棱质碎裂岩-花岗质碎裂岩-碎裂状花岗岩-花岗岩组合，发生强烈的硅化和黄铁绢英岩化蚀变。

区内已探明矿体主要有 II、V 和 VII 号矿体，本次研究主要以 VI 号为中心。如图 3 所示，矿体主要

形成于黄铁绢英岩化蚀变带中，与黄铁绢英岩呈渐变过渡关系，受主裂面控制产状多与断裂面平行，呈块状、网脉状和扁豆状构造。矿体走向 NNE-NE，长约 300 m，沿矿体走向可见大量分枝复合、尖灭再现象。矿石呈糜棱结构、角砾岩结构和块状、浸染状、网脉状构造，表现出典型的“焦家式”蚀变岩型金矿的特征。

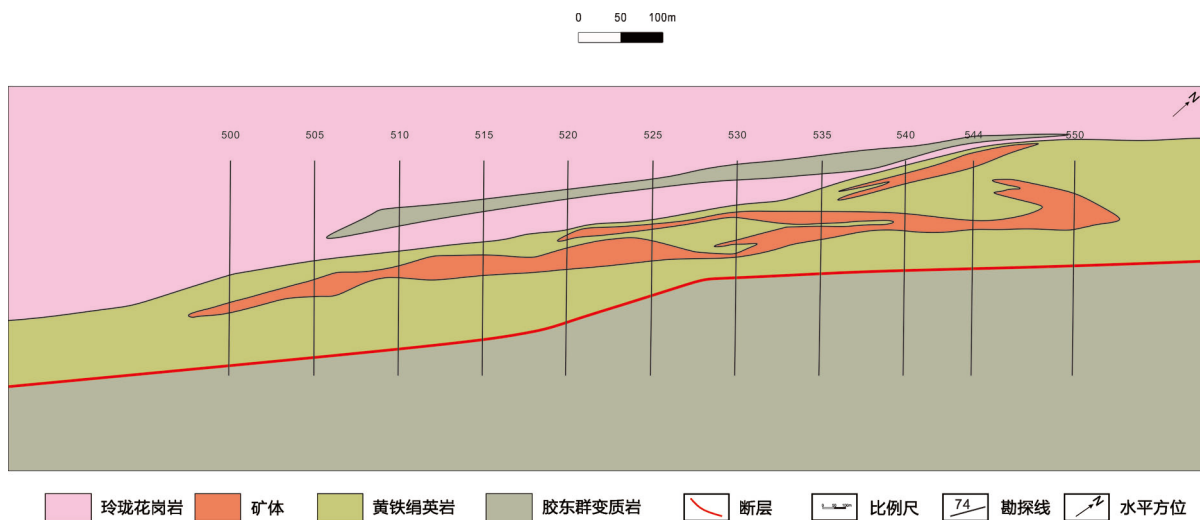


Figure 3. Section at -652 m level of VII orebody in Xiadian gold deposit

图 3. 夏甸金矿床VII号矿体-652 m 中段地质平面图

区内以夏甸-姜家窑断裂为中心，在两侧围岩中发生了强烈的热液蚀变，主要包括红化、绿泥石-绿帘石化、黄铁绢英岩化和碳酸盐化。热液蚀变的形成时间横跨成矿前后，蚀变带之间也呈相互叠加的关系，随着远离断裂中心，热液蚀变之间的边界也逐渐呈渐变过渡的关系。如图 4 所示，热液蚀变在空间上与构造岩分带具有一定的对应性，这反映了构造活动为形成围岩蚀变的热液流体提供了运移通道。

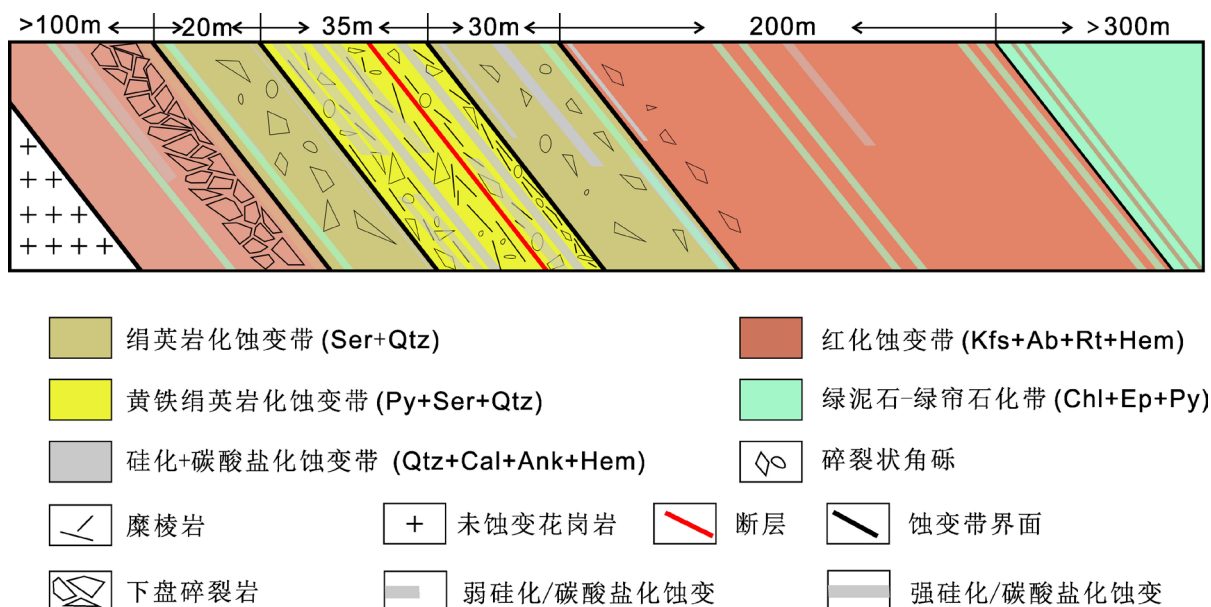
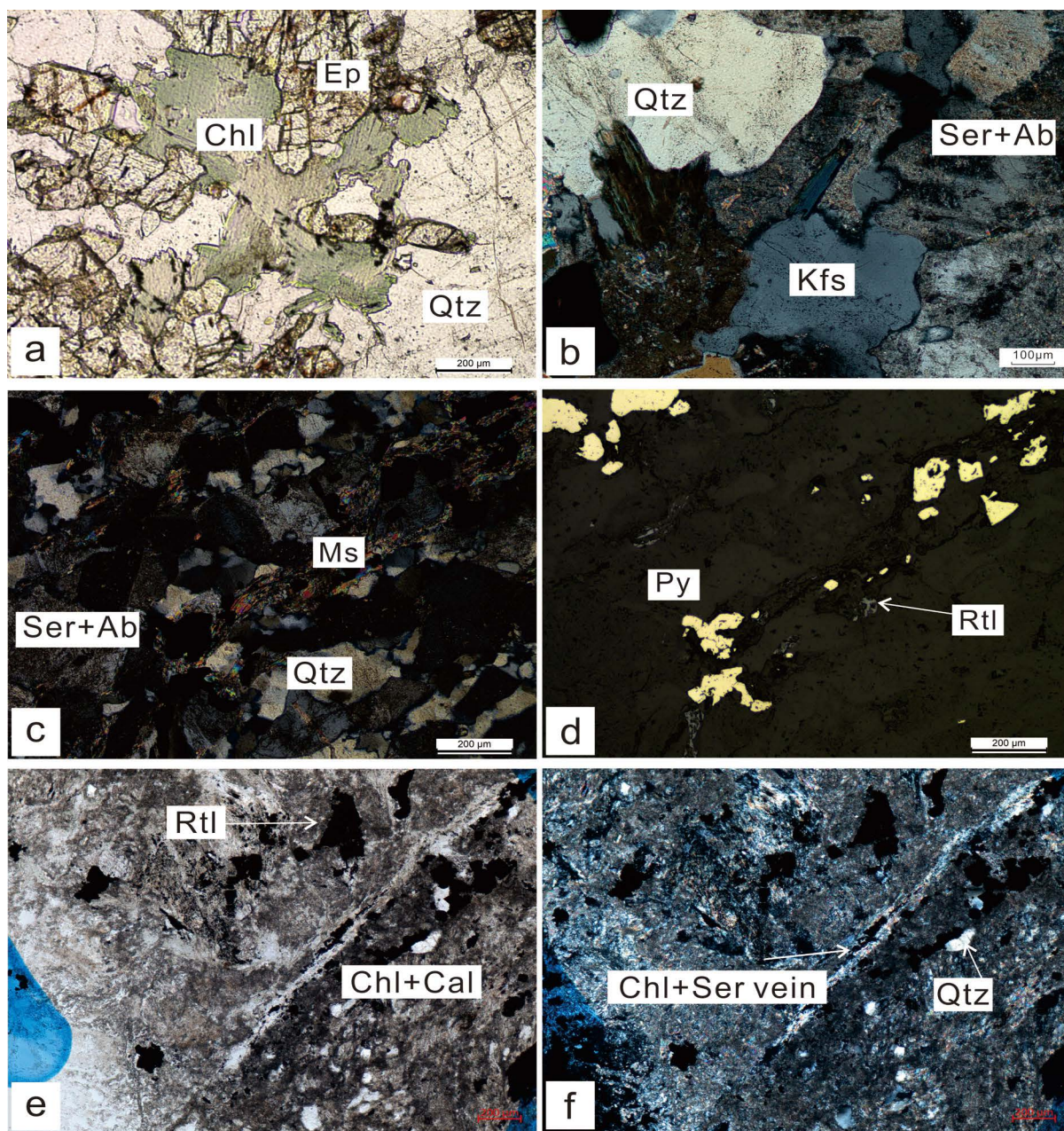


Figure 4. The distribution of structure and wallrock alteration belt in Xiadian gold deposit

图 4. 夏甸金矿床构造岩-围岩蚀变分带示意图

绿泥石 - 绿帘石化蚀变和红化蚀变分布于蚀变带外围, 主要发育于主裂面上盘, 前者以绿泥石 - 绿帘石 - 绢云母 - 石英为特征共生组合(图 5(a)), 后者主要包括钾长石 - 钠长石 - 金红石和赤铁矿矿物组合(图 5(b))。绢英岩化蚀变和黄铁绢英岩化蚀变的界限模糊, 前者的特征共生组合为绢云母 - 石英 - 金红石, 后者的特征共生组合为黄铁矿 - 黄铜矿 - 绢云母 - 石英(图 5(c)、图 5(d))。一般认为绢英岩化蚀变和黄铁绢英岩化蚀变代表了成矿期热液流体的蚀变作用。碳酸盐化蚀变一般被认为是成矿晚期至成矿后蚀变, 特征共生组合为方解石 - 石英脉 - 萤石 - 绿泥石脉(图 5(e)、图 5(f))。该阶段蚀变广泛地发育于热液系统的不同位置。



a 为青磐岩化蚀变 Chl + Ep; b 为红化蚀变 Kfs + Ab + Qtz; c、d 为黄铁绢英岩化; e、f 为碳酸盐化蚀变。Chl 绿泥石, Ep 绿帘石, Qtz 石英, Kfs 钾长石, Ab 钠长石, Ser 绢云母, Ms 白云母, Qtz 石英, Py 黄铁矿, Cal 方解石。

Figure 5. Microscopic characteristics of wallrock alteration in Xiadian gold deposit

图 5. 夏甸金矿床围岩蚀变显微岩相

4. 采样与分析测试

4.1. 绿泥石形成期次划分

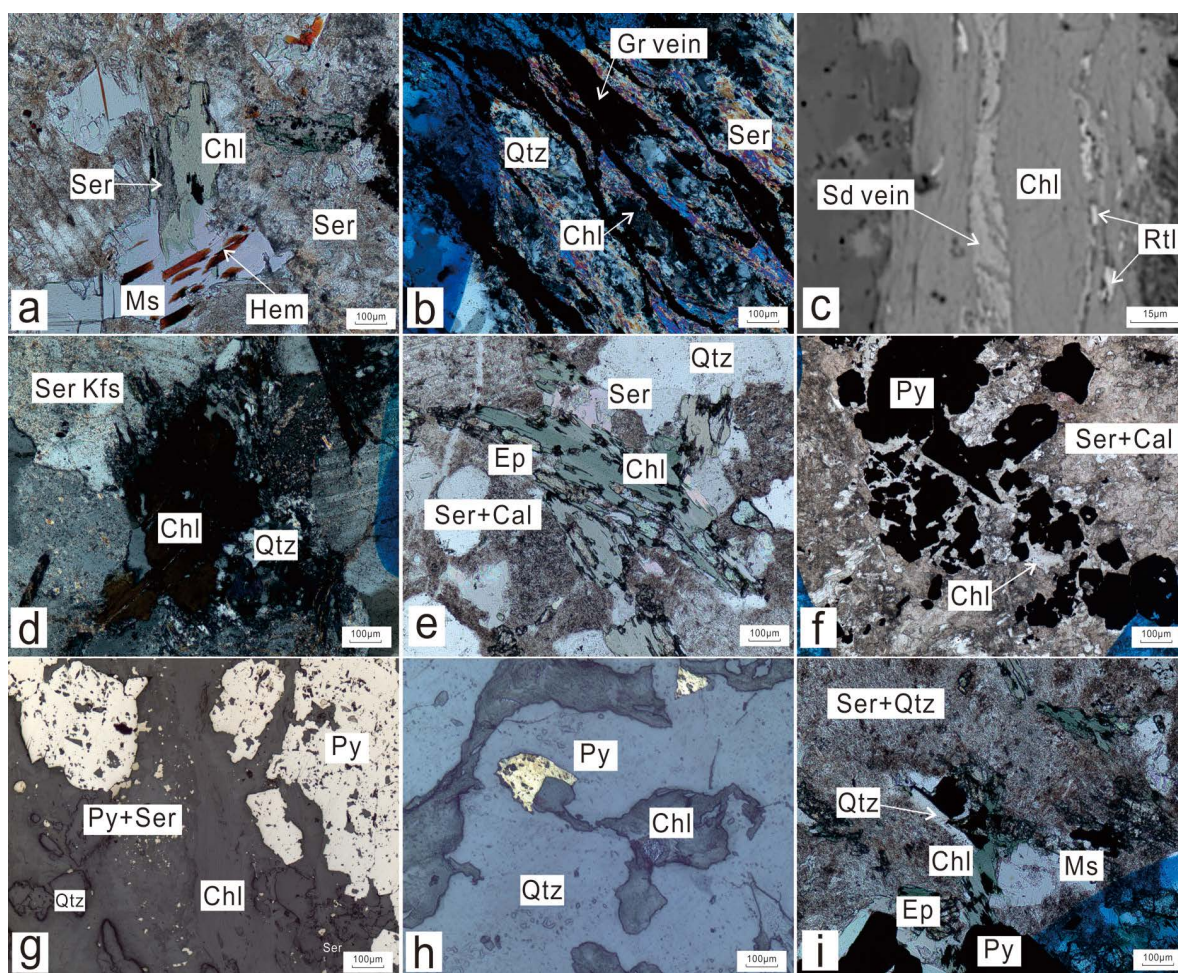
在夏甸金矿床热液系统，绿泥石可形成于不同的围岩蚀变中，其广泛分布的特性使得其化学成分的变化可以反映不同时期热液流体的特征。胶东地区的绿泥石呈黄绿至深绿多色性，干涉色可呈靛蓝、铁锈和绛紫，主要包括热液成因和变质成因两类，可形成于黄铁绢英岩、绿泥石-绿帘石化围岩和红化片麻岩中。基于不同岩性环境中绿泥石的形态、矿物共生组合和穿插关系，将夏甸的绿泥石分为以下几类：

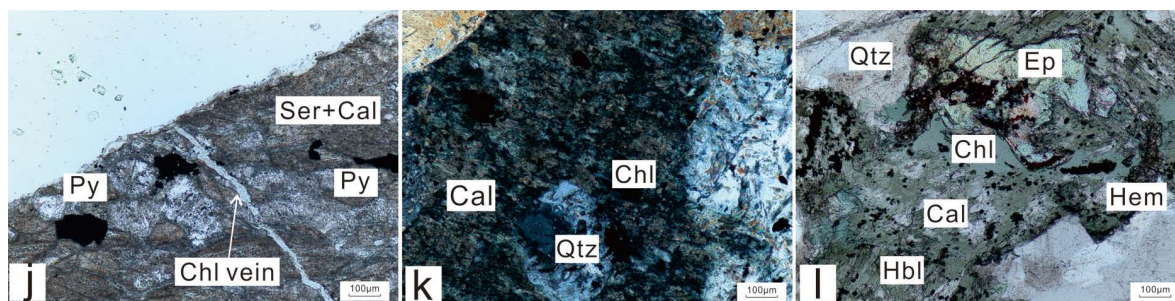
变质成因绿泥石(C_m)：未见特定的矿物共生组合，与热液作用无关，由区域变质作用形成，主要发育于前寒武变质岩中。绿泥石多为鳞片状、它形片状(图 6(a))。

成矿早期绿泥石(C_1)：共生矿物组合为 Chl-Ms-Qtz-Py，黄铁矿多为自形颗粒。部分 C_1 绿泥石可见于石墨-绢云母脉共生(图 6(b))，主要发育于胶东群和近矿端绿帘石化绢英岩中(图 6(b)、图 6(d)、图 6(e))。

成矿期绿泥石(C_2)：代表性的共生矿物组合为 Chl-Qtz-Ser-Py-Po-Sd(图 6(c))，主要形成于近矿端的黄铁绢英岩中，多为脉状(图 6(g))，在胶东群和红化花岗岩中多为板状或不规则片状(图 6(f)、图 6(g)、图 6(h)、图 6(i))。

成矿晚期绿泥石(C_3)：代表性的矿物共生组合为 Chl-Cal vein-Fl。绿泥石多呈鳞片状(图 6(k)、图 6(l))和脉状(图 6(j))，其特点是一套低温热液矿物。部分晚期绿泥石可沿着角闪石的解理充填。多发育于绿泥石-绿帘石化围岩和红化片麻岩中。





a 为与退变质白云母共生的变质成因绿泥石 C_m ；b、d、e 分别为黄铁绢英岩、绿泥石 - 绿帘石化围岩和红花片麻岩中的 C_1 期绿泥石；c、f、g 为黄铁绢英岩中的 C_2 期绿泥石；h、i 分别为青磐岩化花岗岩和红花片麻岩中的 C_2 期绿泥石；j、k、l 分别为黄铁绢英岩、绿泥石 - 绿帘石化围岩和红花片麻岩中的 C_3 期绿泥石。

Figure 6. Chlorite microscopic feature in different rock and forming stage

图 6. 不同岩石单元中不同期次绿泥石的显微岩相照片

4.2. 采样方法

为了体现数据的代表性，在绿泥石 - 绿帘石化围岩、红化片麻岩和黄铁绢英岩中进行了等距采样。青磐岩化变质岩以钻孔 15-5、15ZK5 为代表，红化片麻岩以钻孔 19ZK4 为代表，黄铁绢英岩以 XD1810X 系列的水平剖面样品为代表。采样位置如图 7 所示，采样点及对应的岩性如表 1 所示。

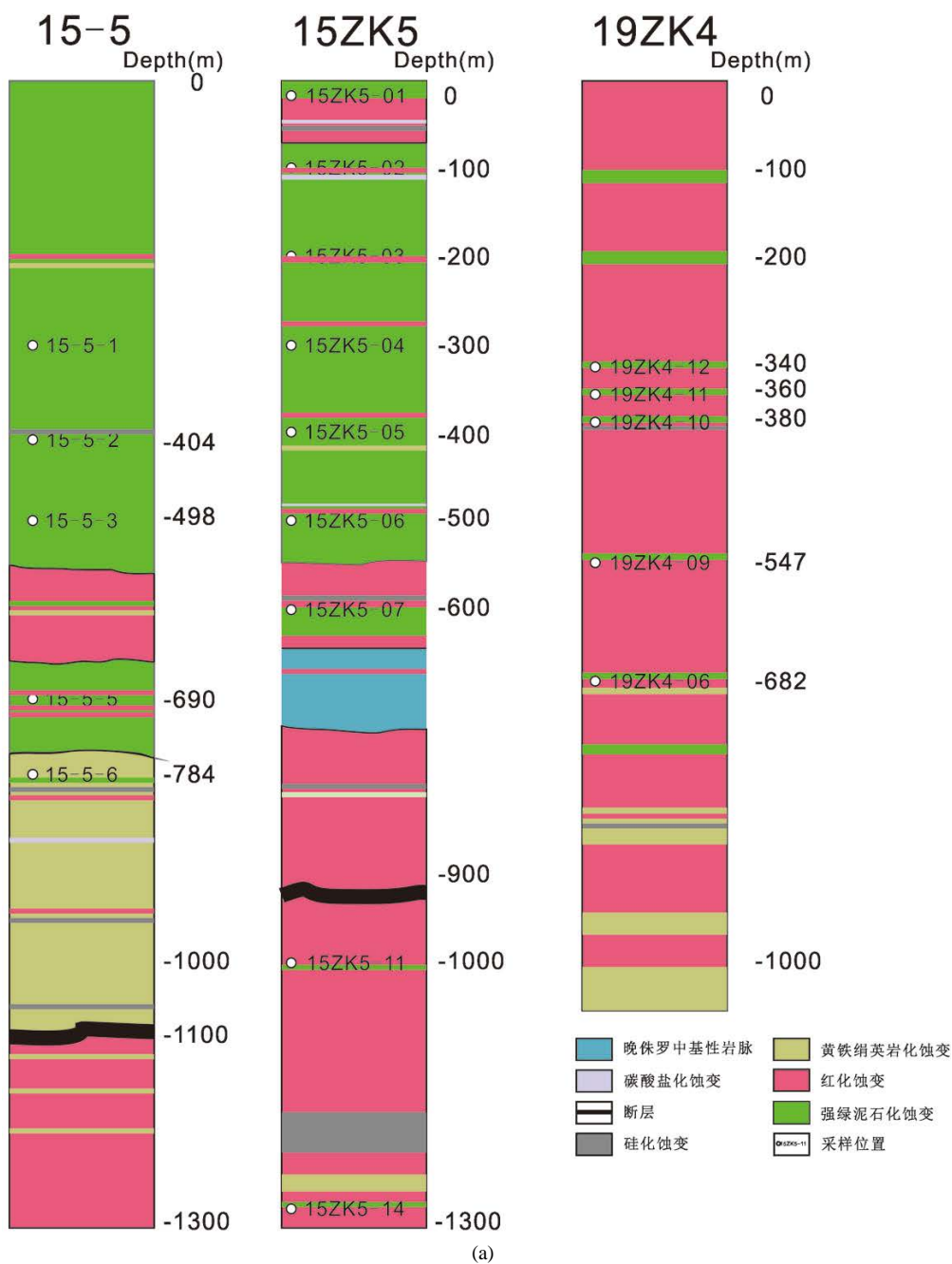
Table 1. The location and nature of the sample with chlorite in Xiadian gold deposit

表 1. 夏甸金矿床绿泥石样品采样位置及对应岩性总结

统一采样编号	采样位置	岩性
XD18101	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 70 m	黄铁绢英岩
XD18102	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 63 m	黄铁绢英岩
XD18103	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 54 m	黄铁绢英岩
XD18104	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 45 m	黄铁绢英岩
XD18105	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 37 m	黄铁绢英岩
XD18108	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 30 m	黄铁绢英岩
XD18109	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 20 m	黄铁绢英岩
XD18114	538 线-860 m (VII 号矿体)下盘, 距主裂面 10 m	黄铁绢英岩
XD18115	538 线-860 m (VII 号矿体)上盘, 距主裂面 5 m	黄铁绢英岩
19ZK4-12	道北庄岩芯 19ZK4, -340 m	红化片麻岩
19ZK4-11	道北庄岩芯 19ZK4, -360 m	红化片麻岩
19ZK4-10	道北庄岩芯 19ZK4, -380 m	红化片麻岩
19ZK4-09	道北庄岩芯 19ZK4, -547 m	红化片麻岩
19ZK4-06	道北庄岩芯 19ZK4, -682 m	红化片麻岩
15-5-1	道北庄岩芯 15-5, -300 m	绿泥石 - 绿帘石化围岩
15-5-2	道北庄岩芯 15-5, -400 m	绿泥石 - 绿帘石化围岩
15-5-3	道北庄岩芯 15-5, -500 m	绿泥石 - 绿帘石化围岩
15-5-5	道北庄岩芯 15-5, -700 m	绿泥石 - 绿帘石化围岩
15ZK5-01	道北庄岩芯 15ZK5, 地表	绿泥石 - 绿帘石化围岩

Continued

15ZK5-02	道北庄岩芯 15ZK5, -100 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-03	道北庄岩芯 15ZK5, -200 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-04	道北庄岩芯 15ZK5, -300 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-05	道北庄岩芯 15ZK5, -400 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-06	道北庄岩芯 15ZK5, -500 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-07	道北庄岩芯 15ZK5, -600 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-11	道北庄岩芯 15ZK5, -1000 m	绿泥石-绿帘石化围岩
15ZK5-14	道北庄岩芯 15ZK5, -1300 m	绿泥石-绿帘石化围岩



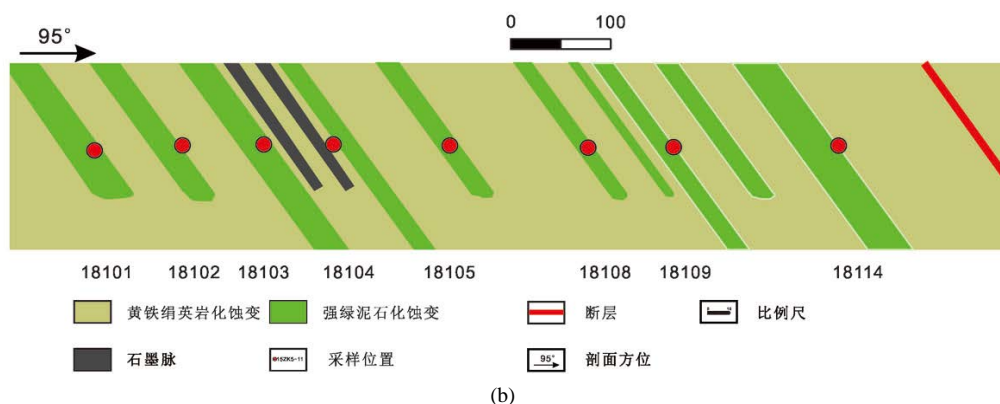


Figure 7. Spatial distribution of the rock with chlorite sampled in Xiadian gold deposit
图 7. 夏甸金矿床绿泥石采样空间位置分布示意图

4.3. 分析方法

将样品洗净、切片并研磨至 60 μm 厚，制成探针片。使用 Carl Zeiss 光学显微镜选取三个岩石单元的不同深度、不同期次的绿泥石，尽量避开包含大量矿物包体和表面不平整的颗粒。共从 33 件样品中选取了 146 个测试点，在山东正元冶金地质勘查研究院进行了主量元素测试。用了 JXA-8230 型电子探针仪器。设置加速电压 15.0 kV、平衡电流 20.0 nA，束斑为最小直径 $< 1 \mu\text{m}$ ，并对所有的测试数据都进行了 ZAF 校正处理。设置峰值积分时间为 10 s，背景积分时间为 5 s。

测试元素包括 Si、Fe、在关键元素的标样选择方面，Si 使用硬玉，Fe、Mg 使用橄榄石，Al 使用辉石，Ti 使用金红石进行校正。为了避免测试结果受到矿物包体的污染，在电子探针实验结果中剔除 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}) > 0.5\% \text{ wt}$ [15] 的测试点。总共测试了 Si、Al、Fe、Mg、Ti、K、Ca、Na 等元素，在测试过程中，为了剔除表面不平和平和矿物包体带来的影响，选择了氧化物总量相加大于等于 85% 的标准。使用 [35] 的 WinCcac 插件辅助进行绿泥石结构式计算。测试结果见表 A1。

5. 绿泥石矿物学特征

5.1. 变质成因绿泥石特征

Bourdelle et al (2015) 通过总结不同地区变质成因绿泥石和热液成因绿泥石的规律，提出了基于绿泥石阳离子总数 R^{2+} 和 Si 离子数的成因判别图 [13]。使用该判别图对本次测试点进行投影，如图 8 所示。 C_m 期绿泥石全部落位于变质成因绿泥石中，展现出了比热液绿泥石更低的 Si 含量更高的二价阳离子 R^{2+} 的含量。根据图 9 所示，变质成因绿泥石的 $\text{Al}^{\text{VI}}:\text{Al}^{\text{IV}}$ 相比于热液成因绿泥石，更接近于 $\text{Al}^{\text{VI}}=\text{Al}^{\text{IV}}$ 的近线性分布。这表明变质成因绿泥石具有更弱的 di-trioctahedral 置换。

5.2. 各期次绿泥石在不同岩石单元中的化学特征

如附录 A 所示， C_m 变质成因绿泥石的 Si、Fe、Mg 含量变化很大，各类岩石中 C_m 的 SiO_2 含量在 22.56%~29.80%， Al_2O_3 在 16.67%~20.81%，FeO 在 15.53%~42.00%，MgO 在 2.19%~22.87%；在 C_1 期，从黄铁绢英岩到绿泥石-绿帘石化围岩和红化片麻岩，整体上表现出 FeO、 SiO_2 降低，MgO 升高，而 Al_2O_3 变化较小； C_2 期各岩石单元的绿泥石均呈高 FeO、低 MgO 的特征；各岩石单元中的 C_3 期绿泥石均表现出低 FeO、高 MgO 的特征。从 C_2 到 C_3 ， SiO_2 和 Al_2O_3 的变化范围都不大。综上所述，无论是从空间上还是从时间上看，胶东热液绿泥石都表现出从早到晚、从近矿端至远矿端绿泥石 Fe 含量下降、Mg 含量上升的规律，体现了从早期至晚期、从近矿端至远矿端，绿泥石的氧化性逐渐增加的特性。

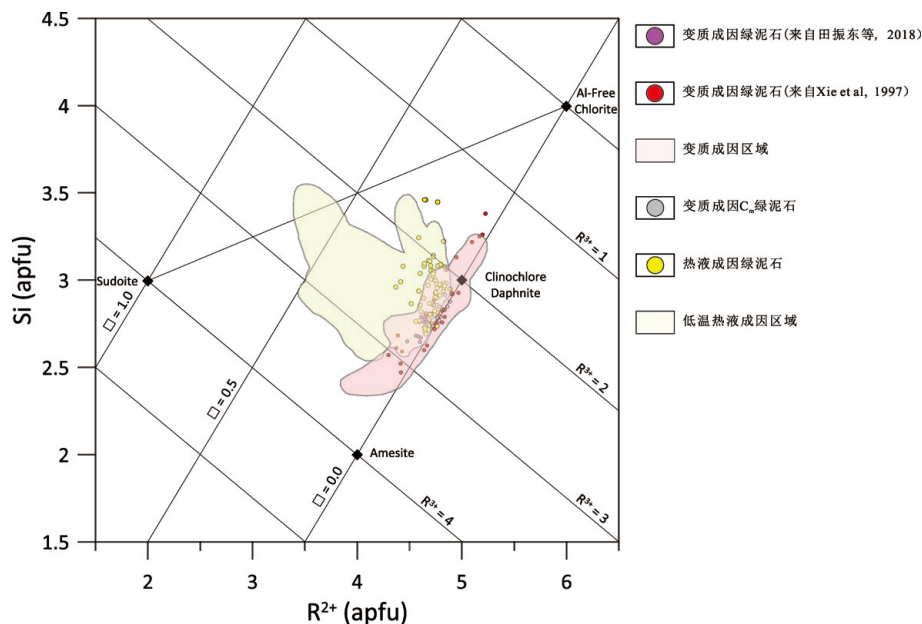


Figure 8. The discriminant plot of metamorphic chlorite and hydrothermal chlorite (Bourdelle *et al.*, 2015)
图 8. 变质 - 热液成因绿泥石判别图(Bourdelle *et al.*, 2015)

这些性质在 Foster (1962)和 Zane and Weiss (1998)的分类图解上也有体现[36] [37]。如图 9 所示，两种分类图解在不同岩石单元共同体现了规律性，C₁、C₂ 期绿泥石均表现出富 Fe、贫 Mg、富 Al^{IV} 的特征，C₃ 期绿泥石表现为富 Mg、贫 Fe 和贫 Al^{IV} 的特征。以上规律指示了绿泥石向晚期演化的过程中环境流体酸性减弱，氧逸度升高的特征[17]。

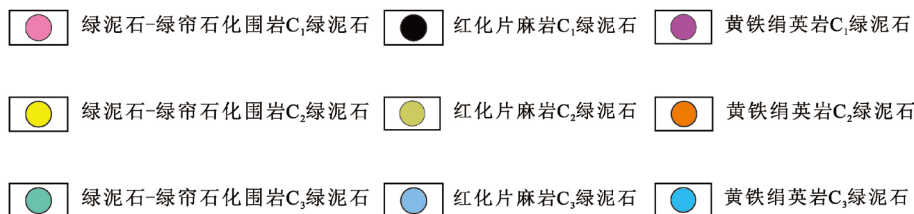
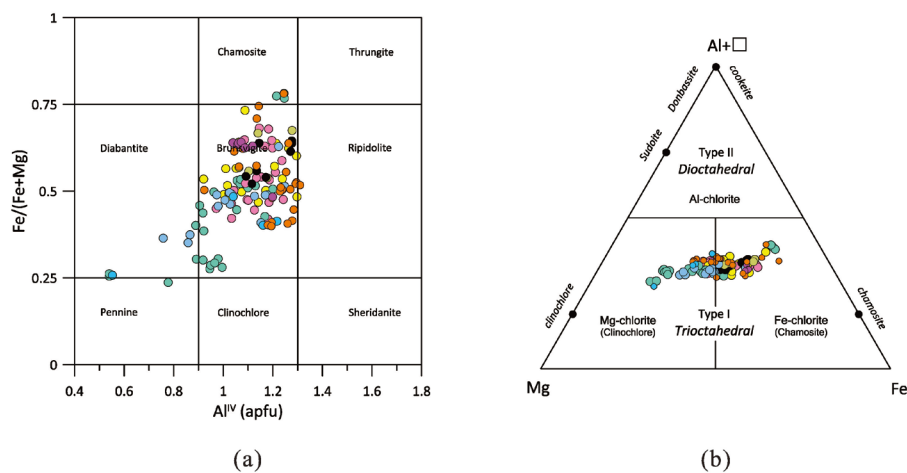


Figure 9. Classification plot of chlorite in Xiadian gold deposit (Foster *et al.*, 1962; Zane and Weiss 1998)
图 9. 夏甸绿泥石分类图解(Foster *et al.*, 1962; Zane and Weiss 1998)

5.3. 各期绿泥石的离子置换反应规律

根据绿泥石的离子相关性程度可以判断绿泥石发生的离子置换反应种类和强度。如图 10 所示。

Al^{VI} 和 Al^{IV} 相对关系可用衡量绿泥石 di-trioctahedral 置换的程度。在理想状态下, di-trioctahedral 置换作用不强时, 可以认为散点趋近于 $\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{IV}}$ 的拟合线。在 di-trioctahedral 离子置换正向进行时, 2 个 Al^{IV} 被 3 个 Fe^{2+} 或 Mg^{2+} 取代, 使得 Al^{VI} 含量减少, $\text{Al}^{\text{VI}}:\text{Al}^{\text{IV}}$ 低于 1, 反之则反。从 $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{Al}^{\text{IV}}$ 关系图(图 10(c)) 可以看出, 整个系统中的绿泥石都发生了 di-trioctahedral 置换。各岩石单元的绿泥石向成矿晚期的演化过程中都表现出了 $3(\text{Fe}, \text{Mg}) \rightarrow \square + 2\text{Al}^{\text{IV}}$ 置换的逐渐增强, 与流体向晚期演化过程中氧化程度增强的事实相吻合。相比之下, 以钻孔 19ZK4 为代表的红化片麻岩中的 di-trioctahedral 置换明显弱于以钻孔 15ZK5 和钻孔 15-5 为代表的青磐岩化蚀变岩的置换强度, 指示了以钻孔 19ZK4 红化片麻岩受热液影响较弱的特点。

Fe 和 Mg 的相对关系可以用于指示绿泥石 Fe-Mg 置换的进行程度。在 $\text{Fe}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ 相关性图中(图 10(g)), 整个系统的绿泥石均展现了很强的负相关性($R^{2+} = 0.959$), 表明整个系统中的绿泥石都发生了强烈而持续的 Fe→Mg 置换。Fe→Mg 置换作用的持续进行促使各岩体单元中的绿泥石向晚期演化的过程中 Fe 不断降低, Mg 不断升高。

Al^{IV} 的含量可以认为是衡量 Tschermark 置换进行程度的指标。在 $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{Si}$ 关系图中(图 10(a)), 所有绿泥石都发生了强烈的 Tschermark 蚀变, 而在各岩体单元中, C_1 到 C_2 绿泥石 Tschermark 置换的强度变化不显著, 从 C_2 到 C_3 绿泥石在各岩石单元中均表现出 Tschermark 置换程度减弱的特征。在近矿端的黄铁绢英岩中从 C_2 到 C_3 置换强度减弱的幅度较小, 而在红化片麻岩和绿泥石-绿帘石化围岩中, 从 C_2 到 C_3 的 Tschermark 置换强度迅速减弱。

在 $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{Fe}$ 、 $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{Mg}$ 关系图中(图 10(d)、图 10(e)), Al^{VI} 与 Fe 表现出了弱正相关性, 与 Mg 之间呈弱负相关性, 表明在所有绿泥石的八面体位上广泛发生了 $\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mg}$ 置换和 Fe→Mg 置换, 其中以 Fe→Mg 为主, $\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mg}$ 置换为辅。 $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 图解中(图 10(b)), 散点展现了显著的正相关关系, 表明 Fe→Mg 置换作用促进了 Tschermark 作用的进行。

综上所述, 各岩石单元的绿泥石均发生了 Fe-Mg 置换、Tschermark 置换和 di-trioctahedral 置换, 其中 Tschermark 置换和 di-trioctahedral 置换随着成矿流体进入晚期而逐渐减弱, Fe-Mg 置换的强度则保持稳定。Fe→Mg 的置换作用改变了绿泥石的结构, 进一步促进了 Tschermark 置换的进行。随着流体向晚期演化, 以上三种置换作用促使了更多的 Mg 进入热液绿泥石中。

前人认为控制置换反应强度的因素包括岩石组分、水岩反应和物理化学环境[17] [38] [39], 在变质岩老地层中, 部分离子置换强度的减弱或与流体温度的改变和水岩反应强度的减弱有关。从早期到晚期, 部分离子置换强度的减弱表现为进入绿泥石中的物质减少, 或可以指示流体从围岩中物质的能力减弱。

5.4. 绿泥石结晶温度演化特征

前人通过大量研究论证了温度对于绿泥石的结构和成分具有重要的影响, 温度的变化可以导致成分上有规律的改变, 基于这种线性关系, 可以利用建立的温度-成分模型来推算绿泥石的结晶温度。常用的温度计算模型包括 Cathelineau and Nieva (1985)、Kranidiotis and Maclean (1987)、Jowett (1991)、Zang and Fyfe (1995)、Battaglia (1999) 方法等[18] [19] [20] [36] [40]。其中 Kranidiotis and Maclean (1987) 方法要求绿泥石形成于富 Al 环境。而 C_3 阶段的绿泥石不与富铝矿物共生, 不属于富 Al 环境, 不同阶段的绿泥石温度不具有可靠的比较意义。所以不使用 Kranidiotis and Maclean (1987) 方法用于计算胶东热液绿泥石的结晶温度。由于红化片麻岩和绿泥石-绿帘石化围岩中同期次的绿泥石结晶温度计算结果重合度较高, 所

以将两类数据合并统称为前寒武变质岩中的绿泥石。对绿泥石结晶温度的计算结果统计如表 2 所示，对比前人对夏甸金矿床各阶段流体包裹体的统计数据[28] [41]如表 3 所示

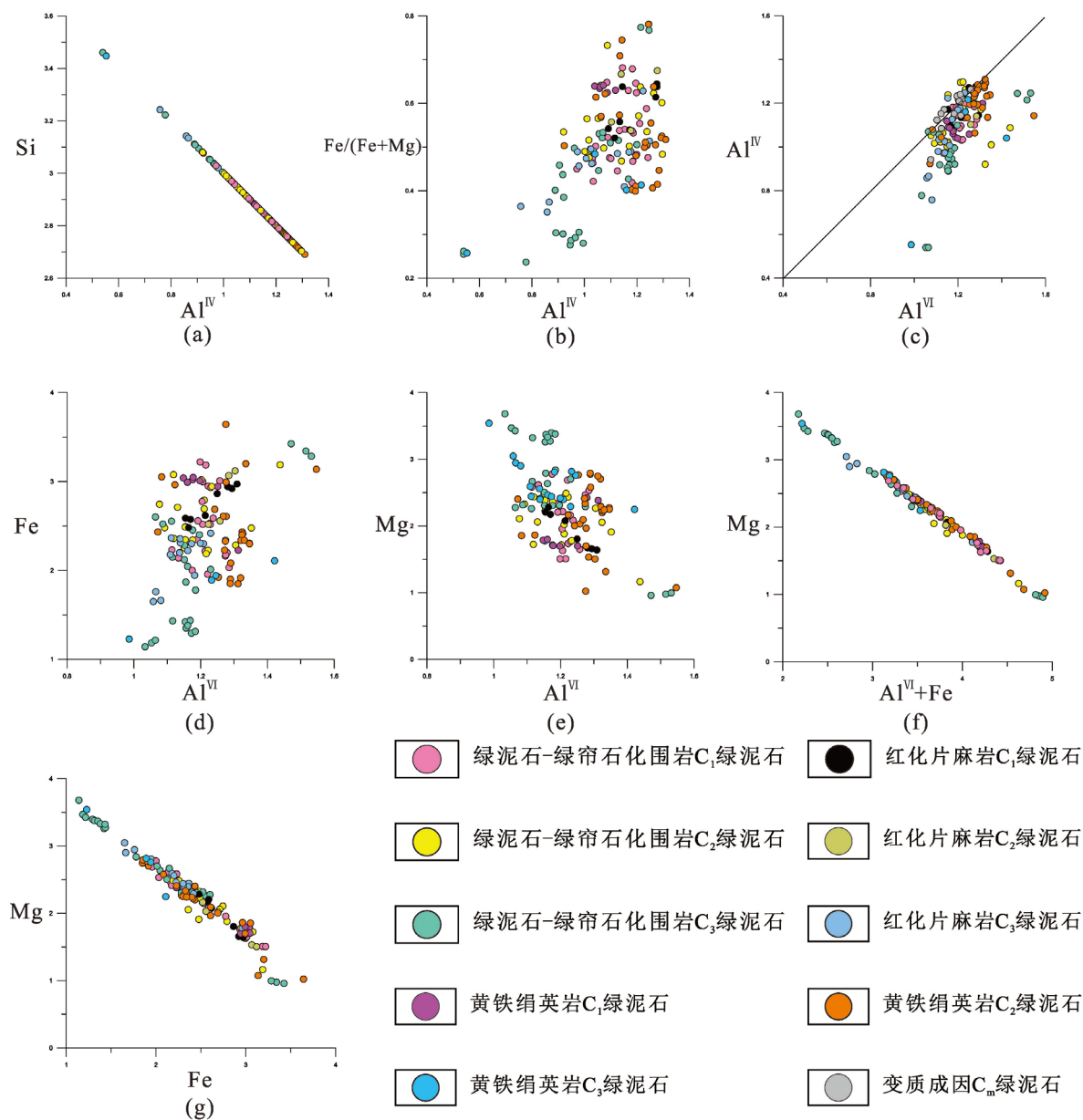


Figure 10. Characteristics of hydrothermal chlorite from the Niujuan Ag-Au-Pb-Zn deposit in the north margin of NCC and implications for exploration tools for ore deposits

图 10. 滇西小龙河锡 Ag-Au-Pb-Zn 矿床中绿泥石矿物特征及其指示意义

Table 2. Table of crystallization temperature range of chlorites in Xiadian gold deposit

表 2. 夏甸金矿床绿泥石结晶温度范围统计表

测温位置	形成阶段	Cathlineau & Nieva1985 (°C)	Jowett 1991 (°C)	Zang & Fyfe1 995 (°C)	Battaglia 1999 (°C)
水平剖面	C ₁	220~284	255~344	214~269	195~247
	C ₂	206~289	242~360	195~280	194~250
	C ₃	128~278	111~345	139~266	126~253

Continued

	C ₁	234~268	329	210~259	220~230
竖直钻孔	C ₂	209~291	242~365	198~282	196~257
	C ₃	131~272	115~332	143~269	129~220

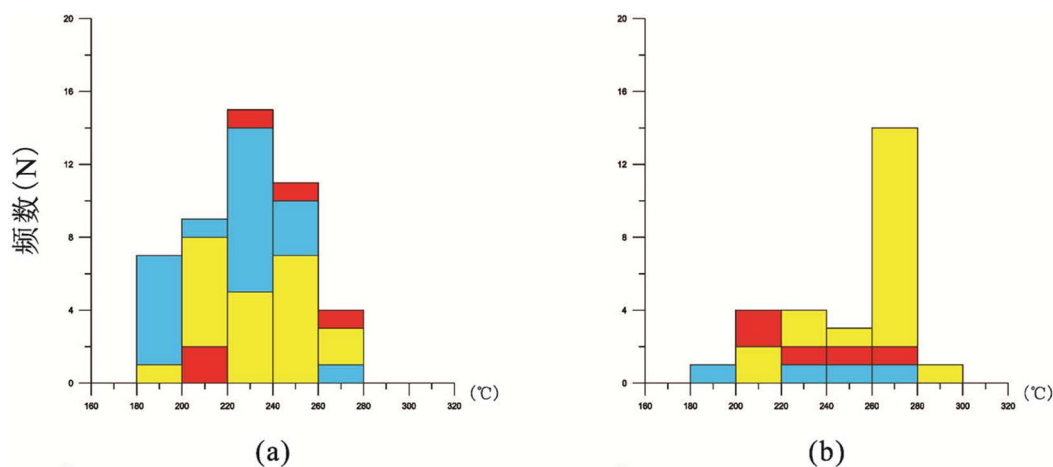
Table 3. Table of homogenized temperature of fluid inclusions in Xiadian gold deposit (Liu *et al.* 2017; Chai *et al.* 2017)
表 3. 夏甸金矿床流体包裹体均一化温度统计表(Liu *et al.* 2017; Chai *et al.* 2017)

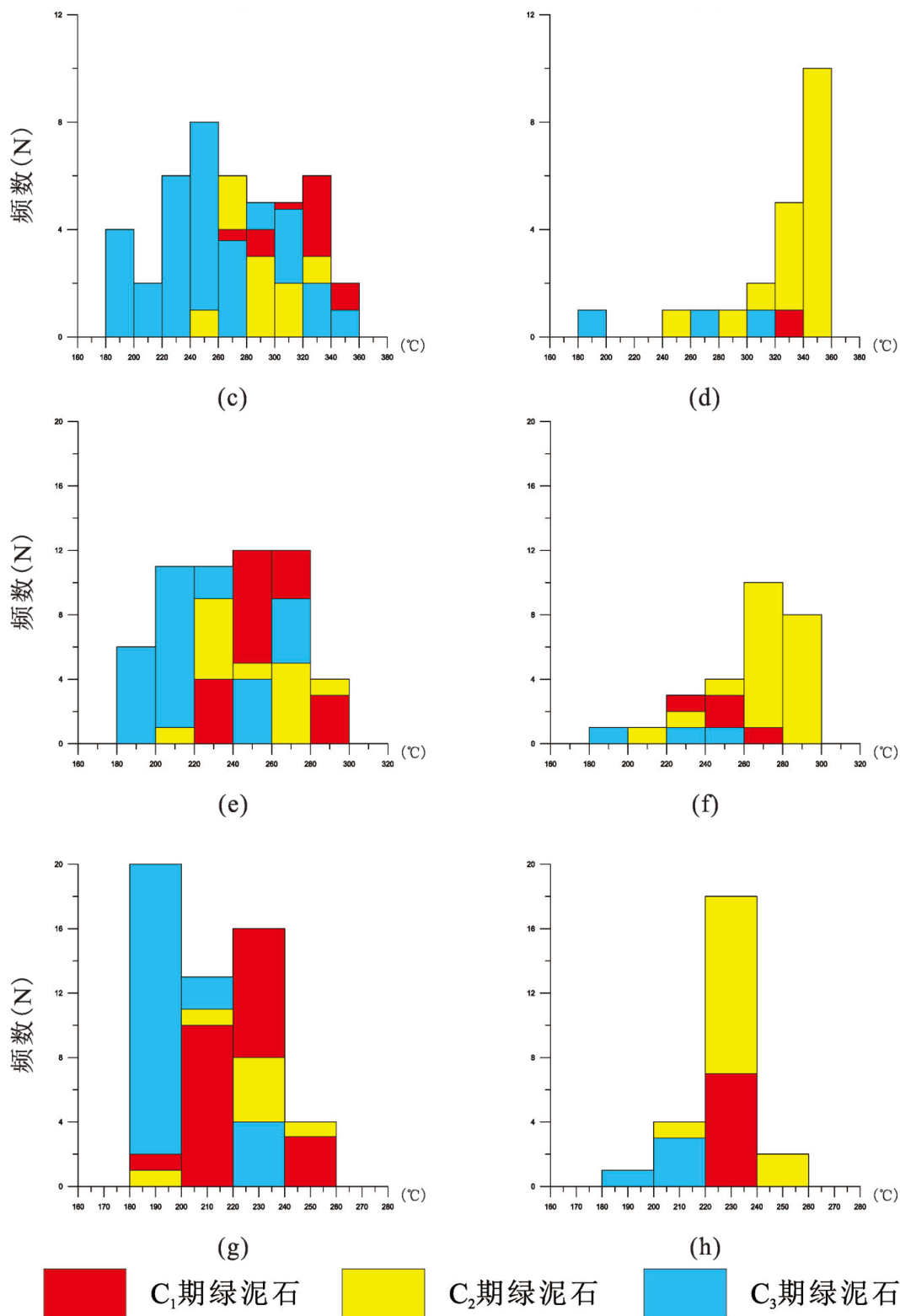
测温位置	成矿阶段	不同类型包裹体的均一化温度(°C)		
		H	C-H	C-H-CH ₄
水平剖面	成矿早期	241.9~375.9	—	282~368.6
	成矿期	213.3~289.9	247.5~333.5	210~298.9
	成矿晚期/成矿后	110.6~216.9	—	—
竖直钻孔	成矿早期	241.9~375.9	272~417.6	282~368.6
	成矿期	213~289	247.5~333.5	210~298.9
	成矿晚期/成矿后	110~216.9	—	—

可见四种模型的夏甸的热液绿泥石结晶温度计算结果中,整体上使用 Zang and Fyfe (1995)方法的计算结果与流体包裹体的测温结果最接近,而在 C₃ 期绿泥石中,结晶温度 Battaglia (1999)的计算结果与事实更为接近。综合考虑后选取 Zang and Fyfe (1995)温度计的计算值作为绿泥石结晶温度的计算结果,即 C₁ 期绿泥石的形成温度的范围为 210°C~269°C, C₂ 期绿泥石形成温度的范围为 195°C~282°C, C₃ 期绿泥石形成温度的范围为 139°C~269°C。

结合绿泥石温度计算值频率统计图可以看到(如图 11 所示),在不同的岩石单元中,绿泥石的结晶温度从早期到晚期的演化过程中均表现出下降趋势。其中 C₁ 和 C₂ 期绿泥石的温度非常接近,而 C₃ 期绿泥石的温度有显著的下降。结合热液绿泥石在组分上的差异,可以认为 C₁ 期和 C₂ 期绿泥石具有同源性。而晚期的 C₃ 绿泥石表现出显著的低温以及与 C₁、C₂ 期绿泥石在成分上的差异。

综上所述,可以认为形成 C₁、C₂ 期绿泥石的流体为同一期,相比于形成 C₃ 期绿泥石的流体,具有低氧逸度、相对高温的环境。





其中 a、c、e、g 是竖直钻孔数据，b、d、f、h 是水平剖面数据。a、b 为 Zang and Fyfe (1995) 方法的计算结果，c、d 为 Jowett (1991) 方法的计算结果，e、f 为 Cathelineau and Nieva 1985 的计算结果，g、h 为 Battaglia (1999) 方法的计算结果。

Figure 11. The statistical histogram of chlorites' crystallization temperature in Xiadian gold deposit

图 11. 绿泥石结晶温度频数统计直方图

6. 结论

1) 本文提出了划分变质成因绿泥石和热液成因绿泥石的标准。相比于热液成因绿泥石,胶东变质成因绿泥石具有低 Si、高 R^{2+} 的特征,表现出了更弱的 di-trioctahedral 置换作用。

2) 依照与绿泥石伴生矿物组合的差异,可以将绿泥石分为三期: C_1 、 C_2 和 C_3 。 C_1 期绿泥石的典型矿物伴生组合为白云母-石英-自形黄铁矿, C_2 期绿泥石的典型伴生矿物组合为绢云母-石英-细粒黄铁矿-磁黄铁矿-铁白云石, C_3 期绿泥石的典型伴生矿物组合为方解石脉-石英脉-萤石。该分类方式在地球化学上获得了很好的响应,证明了该分类方式的有效性。

3) 夏甸金矿床热液绿泥石的离子置换反应表现出 $Al \rightarrow Fe$ 、 $Al \rightarrow Mg$ 置换作用从早期向晚期发展的过程中逐渐减弱的特征,而 $Fe \rightarrow Mg$ 置换作用持续且稳定。结合各岩石单元中绿泥石从早期到晚期,在成分上表现出 $Fe/(Fe + Mg)$ 和 Al^{IV} 降低的特征,表明热液流体在从早期到晚期的演化过程中,流体酸性逐渐降低,氧逸度逐渐升高,离子置换作用到晚期逐渐由 $Fe \rightarrow Mg$ 置换所主导。

4) 从绿泥石的角度看,可将流体活动分为两个阶段,即 C_1 、 C_2 期的中低温阶段和 C_3 期的低温阶段。 C_1 、 C_2 期对应的流体具有相对低氧逸度和偏酸性的特点,温度范围为 $198^\circ C \sim 282^\circ C$; C_3 期对应的流体相对高氧逸度,酸性更弱,温度范围为 $139^\circ C \sim 269^\circ C$ 。该发现对于进一步研究夏甸金矿床流体的演化有着指示意义。

资助项目

本论文受国家自然科学基金(41772349)和山东省重点研发计划项目(2017CXGC1605)联合资助。

参考文献

- [1] 吕古贤. 山东玲珑金矿田和焦家金矿田成矿深度的测算与研究方法[J]. 中国科学(D 辑), 1997, 27(4): 337-342.
- [2] 张良, 夺广伟, 郑小礼, 等. 胶东三山岛金矿床构造-热历史: $40Ar/39Ar$ 和裂变径迹年代学制约[J]. 岩石学报, 2016, 32(8): 2465-2476.
- [3] Hu, F.F., Fan, H.R., Yang, J.H., et al. (2005) Mineralizing Age and Ore-Forming Fluid Evolution in the Rushan Lode Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, Eastern China. *Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting*, Beijing, 18-21 August 2005, 973-976. https://doi.org/10.1007/3-540-27946-6_248
- [4] 张瑞忠, 王中亮, 王偲瑞, 等. 胶西北大尹格金矿床成矿机理: 载金黄铁矿标型及硫同位素地球化学约束[J]. 岩石学报, 2016, 32(8): 2451-2464.
- [5] 王偲瑞, 杨立强, 孔鹏飞. 焦家断裂渗透性结构与金矿床群聚机理: 构造应力转移模拟[J]. 岩石学报, 2016, 32(8): 2494-2508.
- [6] Wang, C.M., Deng, J., Santosh, M., et al. (2015) Timing, Tectonic Implications and Genesis of Gold Mineralization in the Xincheng Gold Deposit, China: C-H-O Isotopes, Pyrite Rb-Sr and Zircon Fission Track Thermochronometry. *Ore Geology Reviews*, **65**, 659-673. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.04.022>
- [7] Xu, K.Q., Ni, P., Zhu, J.C., et al. (1997) Important Geological Factors Controlling the Formation of Gold Deposits in East China. *Chinese Journal of Geochemistry*, **1**, 1-7. <https://doi.org/10.1007/BF02843367>
- [8] Zhang, X.O., Cawood, P.A., Wilde, S.A., et al. (2003) Geology and Timing of Mineralization at the Cangshang Gold Deposit, North-Western Jiaodong Peninsula, China. *Mineralium Deposita*, **38**, 141-153. <https://doi.org/10.1007/s00126-002-0290-7>
- [9] 邓军, 徐守礼, 吕古贤. 胶东西北部断裂构造与成矿作用研究[J]. 现代地质, 1996, 10(4): 502-511.
- [10] 郭涛. 胶西北金矿区域成矿系统及其构造-流体-矿化研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2005.
- [11] 卢焕章, Arcam G, 李院生, 等. 山东玲珑-焦家地区形变类型与金矿的关系[J]. 地质学报, 1999, 73(2): 174-188.
- [12] 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [13] Bourdelle, F. and Cathelineau, M. (2015) Low-Temperature Chlorite Geothermometry: A Graphical Representation Based on a T-R2+-Si Diagram. *European Journal of Mineralogy*, **27**, 617-626.

<https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2467>

- [14] Li, L., Santosh, M. and Li, S.R. (2015) The “Jiaodong Type” Gold Deposits: Characteristics, Origin and Prospecting. *Ore Geology Reviews*, **65**, 589-611. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.021>
- [15] Wilkinson, J.J., Chang, Z., Cooke, D.R., *et al.* (2015) The chlorite Proximitor: A New Tool for Detecting Porphyry Ore Deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, **152**, 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.01.005>
- [16] Maydagan, L., Franchini, M., Impiccini, A., *et al.* (2018) Chlorite, white Mica and Clay Minerals as Proximity Indicators to Ore in the Shallow Porphyry Environment of Quebrada de la Mina Deposit, Argentina. *Ore Geology Reviews*, **92**, 297-317. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.11.028>
- [17] Inoue, A., Meunier, A., Patriermas, P., *et al.* (2009) Application of Chemical Geothermometry to Low-Temperature Trioctahedral Chlorites. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 371-382. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570309>
- [18] Jowett, E.C. (1991) Fitting Iron and Magnesium into the Hydrothermal Chlorite Geothermometer. *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting*.
- [19] Kranidiotis, P. and Maclean, W.H. (1987) Systematics of Chlorite Alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, **82**, 1898-1911. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.7.1898>
- [20] Battaglia, S. (1999) Applying X-Ray Geothermometer Diffraction to a Chlorite. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 54-63. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470106>
- [21] Wang, Z., Chen, B., Yan, X., *et al.* (2018) Characteristics of Hydrothermal Chlorite from the Niujuan Ag-Au-Pb-Zn Deposit in the North Margin of NCC and Implications for Exploration Tools for Ore Deposits. *Ore Geology Reviews*, **101**, 398-412. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.08.003>
- [22] 廖震, 刘玉平, 李朝阳, 等. 都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 2010, 29(1): 169-176.
- [23] 余驰达, 王凯兴, 刘晓东, 等, 王雅迪. 岷岭铀矿床绿泥石特征与地质意义[J]. 矿物学报, 2020, 40: 1-13
- [24] 赵友东, 吴俊奇, 凌洪飞, 等. 赣南富城岩体黑云母及其蚀变产物绿泥石的矿物化学研究——对铀成矿的指示意义[J]. 矿床地质, 2016, 35(1): 153-168.
- [25] Chinchilla, D., Arroyo, X., Merinero, R., *et al.* (2016) Chlorite Geothermometry Applied to Massive and Oscillatory-Zoned Radiated Mn-Rich Chlorites in the Patricia Zn-Pb-Ag Epithermal Deposit (NE, Chile). *Applied Clay Science*, **134**, 210-220. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.013>
- [26] Xiao, B., Chen, H., Wang, Y., *et al.* (2017) Chlorite and Epidote Chemistry of the Yandong Cu Deposit, NW China: Metallogenic and Exploration Implications for Paleozoic Porphyry Cu Systems in the Eastern Tianshan. *Ore Geology Reviews*, **100**, 168-182. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.004>
- [27] Chai, P., Hou, Z.Q. and Zhang, Z.Y. (2017) Geology, Fluid Inclusion and Stable Isotope Constraints on the Fluid Evolution and Resource Potential of the Xiadian Gold Deposit, Jiaodong Peninsula. *Resource Geology*, **67**, 341-359. <https://doi.org/10.1111/rge.12134>
- [28] Liu, J.C., Wang, J.Y., Liu, Y., *et al.* (2017) Ore Genesis of the Xiadian Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, East China: Information from Fluid Inclusions and Mineralization. *Geological Journal*, **53**, 1-19. <https://doi.org/10.1002/gj.3042>
- [29] Song, M.C., Li, S.Z., Santosh, M., *et al.* (2015) Types, Characteristics and Metallogenesis of Gold Deposits in the Jiaodong Peninsula, Eastern North China Craton. *Ore Geology Reviews*, **65**, 612-625. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.019>
- [30] Yang, L.Q., Deng, J., Wang, Z.L., *et al.* (2016) Thermochronologic Constraints on Evolution of the Linglong Metamorphic Core Complex and Implications for Gold Mineralization: A Case Study from the Xiadian Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, **72**, 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.006>
- [31] Masaki, E., Kazuhiro, S., Zhai, M.G., *et al.* (1993) The Chemical Th-U-Total Pb Isochron Ages of Jiaodong and Jiaonan Metamorphic Rocks in the Shandong Peninsula, Eastern China. *Island Arc*, **2**, 104-113. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.1993.tb00078.x>
- [32] 唐俊, 郑永飞, 吴元保, 等. 胶东地块西部变质岩锆石 U-Pb 定年和氧同位素研究[J]. 岩石学报, 2004, 20(5): 77-100.
- [33] Ma, W.D., Fan, H.R., Liu, X., *et al.* (2017) Geochronological Framework of the Xiadian Gold Deposit in the Jiaodong Province, China: Implications for the Timing of Gold Mineralization. *Ore Geology Reviews*, **86**, 196-211. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.016>
- [34] 陈衍景, Pirajno F, 赖勇, 等. 胶东矿集区大规模成矿时间和构造环境[J]. 岩石学报, 2004, 20(4): 145-160.
- [35] Yavuz, F., Kumral, M., Karakaya, N., *et al.* (2015) A Windows Program for Chlorite Calculation and Classification. *Computers & Geosciences*, **81**, 101-113. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.011>
- [36] Foster, M.D. (1962) Interpretation of the Composition and a Classification of the Chlorites. U.S. Geological Survey

Professional Paper, 414. <https://doi.org/10.3133/pp414A>

- [37] Zane, A. and Weiss, Z. (1998) A Procedure for Classifying Rock-Forming Chlorites Based on Microprobe Data. *Rendiconti Lincei*, **9**, 51-56. <https://doi.org/10.1007/BF02904455>
- [38] 张伟, 张寿庭, 曹华文, 等. 滇西小龙河锡矿床中绿泥石矿物特征及其指示意义[J]. 程度理工大学学报(自然科学版), 2014, 41(3): 318-328.
- [39] 郭飞, 王智琳, 许德如, 董国军, 宁钧陶, 王展, 邓腾, 于得水, 崔宇. 湘东北地区栗山铅锌铜多金属矿床的成因探讨: 来自矿床地质、矿物学和硫同位素的证据[J]. 南京大学学报(自然科学), 2018, 54(2): 366-385.
- [40] Cathelineau, M. and Nieva, D. (1985) A Chlorite Solid Solution Geothermometer the Los Azufres (Mexico) Geothermal System. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 235-244. <https://doi.org/10.1007/BF00413350>
- [41] Chai, P., Hou, Z.Q. and Zhang, Z.Y. (2017) Geology, Fluid Inclusion and Stable Isotope Constraints on the Fluid Evolution and Resource Potential of the Xiadian Gold Deposit, Jiaodong Peninsula. *Resource Geology*, **67**, 341-359. <https://doi.org/10.1111/rge.12134>

附录 A

Table A1. Major element analyses of chlorites in Xiadian gold deposit

表 A1. 夏甸金矿床绿泥石主量元素分析表

SampleNo	期次	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	
15-5-1	A1	C ₂	28.313	0.057	17.241	26.032	0.455	15.212	0.092	0.039	0.071
	B1	C ₂	27.574	0.038	16.538	27.407	0.439	14.429	0.078	0.057	0.03
	C1	C ₂	27.609	0.09	18.009	26.427	0.442	14.961	0.05	0.052	0.007
	D1	C ₁	25.977	0.031	19.346	28.816	0.511	13.019	0.209	0.016	0
	E1	C ₂	24.771	0.063	19.473	31.089	0.688	11.557	0.067	0.035	0.009
	F1	C ₁	27.845	0.014	17.829	26.417	0.453	14.717	0.108	0.044	0.022
15-5-2	A1	C ₃	25.153	0.027	20.919	36.085	0.033	5.917	0.042	0.021	0.014
	B1	C ₃	24.735	0.062	20.689	36.763	0.05	5.773	0.105	0.028	0.026
	C1	C ₃	24.725	0.083	21.163	35.253	0.038	5.999	0.154	0.039	0.082
15-5-3	A1	C ₂	27.924	0.072	18.713	27.661	0.309	11.962	0.25	0.164	0.072
	B1	C ₁	27.561	0.029	17.689	24.499	0.309	15.209	0.069	0	0.007
	C1	C ₁	27.303	0.033	19.362	23.166	0.405	18.041	0.087	0.003	0.007
	D1	C ₁	27.579	0.028	20.428	25.321	0.374	16.19	0.09	0.058	0.036
	D2	C ₁	27.007	0.162	19.219	22.829	0.382	15.961	0.061	0.029	0
	E1	C _m	26.622	0.059	20.809	25.069	0.424	16.532	0.036	0.047	0.005
15-5-5	G1	C ₁	28.066	0.093	18.933	25.625	0.346	15.869	0.02	0.042	0.161
	A2	C ₁	26.106	0.062	20.248	24.889	0.543	15.39	0.117	0.057	0.032
	B1	C ₂	26.429	0.047	19.629	25.518	0.522	14.202	0.04	0.029	0.223
	C1	C _m	25.901	0.041	19.422	26.77	0.591	14.668	0.032	0.021	0.003
	D1	C ₂	25.173	0.086	19.911	25.362	0.658	15.201	0.032	0	0.012
15ZK5-11	B1	C ₂	28.425	0.019	17.58	26.039	0.267	12.722	0.065	0	0.362
	C1	C ₂	26.427	0.113	19.444	34.591	0.003	7.081	0.093	0.029	0.031
15ZK5-1A	D1	C ₂	27.585	0.032	16.832	26.14	0.29	15.133	0.036	0.002	0
	D2	C ₂	27.984	0.007	17.362	26.35	0.33	15.042	0.088	0.081	0.023
15ZK5-1B	A1	C ₃	27.519	0.036	17.194	23.996	0.333	16.711	0.023	0	0.002
	B1	C _m	24.831	0.036	18.488	29.201	0.509	12.231	0.015	0	0
	C1	C ₃	26.955	0.006	18.095	26.672	0.364	14.405	0.062	0	0.022
	C2	C ₃	28.909	0.004	16.542	22.942	0.23	16.585	0.067	0	0.105
15ZK5-2A	D1	C ₃	26.09	0.004	17.779	26.658	0.351	14.067	0.046	0	0.023
	E1	C ₂	27.674	0.049	17.086	25.025	0.325	15.47	0.044	0	0.023
	A1	C _m	24.878	0.045	17.215	33.546	0.354	9.647	0.009	0	0.011
	B1	C ₁	25.142	0.056	17.997	31.288	0.388	10.34	0.094	0.041	0.039

Continued

	C1	C ₁	24.706	0.157	17.843	33.404	0.479	8.869	0.011	0	0.007
	D1	C ₁	25.987	0.288	17.338	31.958	0.468	9.747	0.029	0.03	0.099
	E1	C ₁	25.15	0.032	18.493	31.48	0.425	10.636	0.039	0.04	0
15ZK5-2A	F1	C ₁	24.881	0.044	17.33	33.551	0.368	8.804	0.044	0.003	0.004
	G1	C ₁	24.876	0	18.463	31.909	0.517	9.809	0.019	0.013	0.019
	H1	C ₁	25.533	0.069	18.421	27.309	0.373	13.476	0.047	0.002	0.004
	H2	C ₁	24.895	0.08	18.659	30.058	0.451	11.818	0.017	0	0
	A1	C ₃	29.694	0.083	17.233	20.508	0.245	18.369	0.125	0.028	0.222
	B1	C ₁	27.064	0.052	18.817	24.258	0.341	15.123	0.071	0	0.025
	D1	C ₃	29.508	0.014	16.451	21.191	0.276	17.747	0.136	0.037	0.097
15ZK5-2B	E1	C ₂	24.97	0.035	18.348	27.72	0.569	13.499	0	0.004	0.009
	E2	C ₂	26.44	0.02	18.503	24.201	0.542	15.441	0.068	0.065	0.013
	F1	C ₁	27.919	0.045	18.002	22.031	0.288	16.967	0.042	0.002	0.029
	G1	C ₁	26.3	0.001	18.39	27.61	0.392	13.312	0.039	0.017	0.011
	H1	C ₁	25.511	0	18.236	27.68	0.334	13.406	0.037	0.024	0.006
	B1	C ₃	28.113	0.005	17.569	29.145	0.41	14.476	0.047	0.022	0.016
	D1	C ₂	27.761	0	17.004	30.896	0.373	13.315	0.149	0.065	0.02
15ZK5-3A	E2	C ₃	27.053	0.076	16.863	27.818	0.364	14.34	0.128	0.034	0.005
	F1	C ₃	27.103	0.037	16.753	28.77	0.395	14.125	0.119	0.045	0
15ZK5-3B	C1	C ₂	27.602	0.007	17.493	30.457	0.377	12.991	0.202	0.04	0.024
	B1	C ₃	35.462	0.005	13.847	14.523	0.01	23.846	0.258	0.017	0.105
	E1	C ₂	25.516	0.048	18.737	29.407	0.414	12.379	0.152	0.091	0.017
15ZK5-4B	E2	C ₂	25.11	0.01	18.467	32.532	0.393	10.373	0.107	0.119	0.043
	E3	C ₂	25.107	0.023	19.441	32.297	0.438	10.954	0.048	0.054	0.035
	F1	C ₂	27.079	0.045	17.064	33.924	0.26	10.661	0.115	0.07	0.001
	C1	C ₃	26.742	0.014	19.207	22.705	0.195	17.113	0.039	0.014	0
15ZK5-5A	D1	C ₃	29.436	0.294	16.593	24.123	0.183	15.982	0.044	0	0.467
	E1	C ₃	28.41	0.667	16.771	25.52	0.133	14.473	0.242	0.016	0.211
15ZK5-6A	A1	C ₃	30.953	0.031	17.278	16.93	0.143	21.772	0.117	0.009	0.035
	B1	C ₃	30.229	0.026	18.241	17.189	0.191	21.967	0.063	0.011	0
	C1	C ₃	30.459	0	17.92	15.429	0.17	22.711	0.083	0.007	0.014
15ZK5-6A	D1	C ₃	32.351	0	15.428	13.701	0.043	24.784	0.112	0.001	0.021
	E1	C ₃	35.744	0.013	14.06	15.01	0.03	23.745	0.24	0.008	0.031
	A1	C ₃	29.783	0.041	18.329	15.577	0.145	22.46	0.103	0.001	0

Continued

	A1	C ₃	29.783	0.041	18.329	15.577	0.145	22.46	0.103	0.001	0
15ZK5-6B	C1	C ₃	29.93	0	17.519	15.854	0.13	22.17	0.054	0	0.027
	D1	C ₃	29.933	0.031	17.798	16.278	0.158	22.043	0.093	0.007	0
	E1	C ₃	30.238	0.031	16.937	16.799	0.196	21.864	0.079	0.007	0.003
15ZK5-7A	A1	C ₃	26.066	0.035	19.542	26.042	0.554	14.286	0.016	0	0.035
	B1	C ₁	29.165	0	17.199	24.636	0.202	16.905	0.061	0	0.06
15ZK5A	B2	C ₁	26.687	0.006	17.459	27.333	0.35	14.036	0.019	0	0.005
	C2	C ₁	25.866	0.046	18.347	27.472	0.435	13.102	0.091	0	0
	E1	C ₁	28.4	0.018	17.43	25.527	0.246	16.589	0.047	0.006	0.001
	A1	C ₃	28.11	0.024	16.651	25.642	0.377	15.02	0.146	0.019	0.012
19ZK4-09T	C2	C ₃	28.297	0.102	16.599	24.393	0.332	16.286	0.081	0.007	0
	D1	C _m	25.662	0.059	19.106	24.481	0.62	15.452	0.017	0	0
	E1	C ₃	27.94	0.206	17.171	24.809	0.349	15.43	0.079	0	0.005
19ZK4-09T	F1	C ₃	25.351	0.054	19.363	26.629	0.564	14.152	0.03	0.054	0.006
	F2	C ₃	27.468	0.013	16.853	26.176	0.292	15.178	0.076	0.021	0.003
	H1	C ₃	27.408	0.021	16.909	25.951	0.361	14.821	0.105	0	0.022
	A1	C ₁	26.55	0	17.801	27.303	0.426	14.094	0.044	0.028	0.022
	A3	C ₁	25.7	0.029	17.935	28.125	0.498	13.46	0.047	0	0.003
	A4	C ₂	26.62	0.135	18.406	28.09	0.522	12.512	0.061	0	0.006
	B1	C ₁	26.523	0	17.494	28.059	0.453	13.292	0.025	0	0
19ZK4-10	C1	C ₁	25.495	0.115	18.472	31.186	0.274	9.925	0.043	0.02	0.009
	D2	C ₂	25.321	0.041	18.214	32.469	0.266	9.098	0.042	0.044	0.039
	E1	C ₁	26.026	0.029	18.095	28.427	0.424	12.647	0.072	0	0.001
	F1	C ₂	23.883	0.04	19.209	32.723	0.429	8.851	0.023	0.053	0.048
	F2	C ₁	24.219	0.038	19.503	31.593	0.603	9.775	0	0.003	0
19ZK4-11T	B1	C ₃	26.656	0.018	18.535	21.76	0.359	17.63	0.132	0	0
	B2	C _m	26.656	0.018	18.535	21.76	0.359	17.63	0.132	0	0
	C1	C _m	26.324	0	19.323	21.42	0.476	18.049	0.023	0.004	0
	C2	C _m	29.799	0.036	16.674	15.533	0.173	22.856	0.015	0.029	0.044
	C3	C ₃	30.032	0.332	15.54	18.86	0.311	19.542	0.202	0	0.618
	D1	C ₃	26.274	0.051	18.841	25.589	0.635	14.963	0.095	0.024	0
19ZK4-12T	D2	C ₃	25.998	0.049	18.464	25.322	0.623	14.874	0.006	0.004	0.004
	E1	C ₃	30.136	0.276	15.756	20.24	0.26	18.993	0.179	0.025	0.615
	E2	C ₃	31.787	0.39	15.289	19.492	0.26	19.079	0.189	0.026	1.357
	F1	C ₃	26.357	0.018	17.884	25.227	0.542	15.016	0.071	0	0.007
	G2	C _m	26.798	0.029	18.763	23.194	0.419	16.554	0.091	0.014	0.009

Continued

19ZK4-12T	A1	C _m	27.307	0.013	17.927	26.924	0.455	15.802	0.018	0.009	0.017
	F1	C _m	27.6	0.029	17.742	27.486	0.475	15.053	0.046	0.044	0.024
19ZK4-6T	A1	C ₁	25.26	0.023	19.803	31.778	0.806	11.204	0.016	0.023	0.015
	A2	C ₂	26.458	0.011	19.077	28.22	0.63	13.606	0.102	0	0
	C1	C _m	25.474	0.07	19.191	30.696	0.772	11.961	0.049	0	0
	E1	C _m	26.492	0.015	17.952	31.087	0.675	12.605	0.04	0.006	0.013
19ZK4-6T	G1	C ₃	25.488	0.008	18.508	32.935	0.759	10.932	0.108	0	0.01
	I1	C ₁	24.727	0.034	19.698	31.941	0.94	10.174	0.059	0.027	0.009
XD18101BT	A2	C ₂	26.351	0	20.923	26.319	0.18	14.557	0.023	0.004	0.011
	C1	C ₂	25.553	0.031	20.995	27.488	0.186	13.939	0.041	0.012	0.001
	D1	C ₂	25.303	0.016	20.765	26.961	0.182	13.908	0.038	0.012	0
	E1	C ₂	25.43	0.046	21.117	27.112	0.21	14.2	0.035	0.001	0.007
	E2	C ₂	25.153	0.015	19.809	32.893	0.104	10.477	0.112	0	0.008
	E3	C ₂	26.198	0.021	21.105	26.834	0.164	14.752	0.037	0.02	0.015
	G1	C ₂	27.551	0.037	18.629	29.254	0.165	12.372	0.051	0.003	0.236
	A2	C ₂	25.657	0.042	20.355	25.533	0.111	14.025	0.025	0.004	0.405
	D1	C ₂	25.787	0.007	20.599	33.856	0.038	6.506	0.168	0.061	0.124
	XD18102T	E1	C ₂	26.061	0.01	19.068	34.802	0.022	8.019	0.182	0.197
G1		C ₂	25.88	0.049	20.156	29.389	0.115	13.227	0.035	0	0.025
H1		C ₂	26.423	0.087	20.246	26.542	0.259	14.93	0.03	0	0.011
XD18103T	A1	C ₁	26.934	0.034	17.975	33.973	0.005	11.204	0.03	0	0.008
	B1	C ₁	26.262	0.052	16.838	31.906	0.017	10.097	0.038	0.001	0.024
	F1	C ₁	27.366	0.002	18.227	32.735	0.014	10.601	0.042	0.035	0.005
XD18104T	H1	C ₁	26.703	0.018	17.24	32.813	0.008	10.446	0.123	0.061	0.093
	B1	C ₁	26.601	0.006	17.339	33.08	0.01	10.387	0.061	0.003	0.149
	B2	C ₁	27.171	0.019	17.786	33.365	0.029	11.248	0.068	0	0
XD18105T	A1	C ₃	35.468	0.025	13.429	15.109	0	24.434	0.219	0.022	0.006
	D1	C ₂	29.32	0.007	16.129	27.719	0.028	15.359	0.101	0.006	0.04
	D2	C ₂	26.14	0.053	21.171	22.003	0.3	17.427	0.016	0.008	0.017
	E1	C ₂	27.093	0.026	19.057	30.374	0.014	12.705	0.06	0.001	0.006
	F1	C ₂	26.42	0.024	16.595	33.005	0	11.255	0.027	0.01	0
	F2	C ₂	27.366	0.007	17.019	32.801	0.033	11.565	0.039	0.026	0.006
XD18108AT	I1	C ₂	26.17	0.107	21.049	23.989	0.257	16.673	0.022	0.025	0.018
	A1	C ₂	27.653	0.017	20.478	22.667	0.108	18.284	0.153	0.009	0.002
	B1	C ₂	27.455	0.038	20.575	21.527	0.145	17.936	0.038	0.026	0.001
	C1	C ₂	26.852	0.032	21.195	22.272	0.127	18.252	0.02	0.004	0.004

Continued

XD18108AT	C1	C ₂	26.852	0.032	21.195	22.272	0.127	18.252	0.02	0.004	0.004
	C2	C ₂	27.259	0.013	20.462	21.52	0.13	18.186	0.052	0	0.014
	A1	C ₃	28.458	0.04	20.081	24.243	0.138	14.498	0.038	0.066	0.024
XD18108BT	C1	C ₃	26.881	0.084	20.174	22.425	0.258	17.874	0.005	0.018	0.009
	E1	C ₁	26.788	0.034	20.379	25.475	0.147	15.284	0.015	0	0.003
	F1	C ₂	25.857	0.1	20.31	26.133	0.155	14.045	0	0	0.13
	G2	C ₂	26.438	0.119	19.749	25.119	0.273	15.247	0.025	0.031	0.045
	II	C ₃	27.208	0.06	19.453	21.664	0.118	18.098	0.031	0	0.001
XD18114BT	A1	C ₂	24.773	0.022	19.216	39.148	0.039	6.165	0.256	0.053	0.006