

Cu-Mo-Au ratios in Porphyry-type Ore Deposits: Constraints from Fluid Inclusion Microanalysis

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZUERICH

For the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Leonhard Martin Klemm

Dipl. Erdw., University of Basel, Switzerland

born 12.11.1975
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Christoph A. Heinrich	ETH Zürich	examiner
Prof. Dr. Thomas Pettke	Universität Bern	co-examiner
Prof. Dr. Jean S. Cline	University of Nevada	co-examiner

Zürich 2005

1 Abstract

The metal ratios, notably of Cu, Mo and Au, observed in porphyry-type ore are the product of a long chain of magmatic and hydrothermal processes. In order to evaluate the significance of magmatic-hydrothermal fluid processes in this context the fluid chemical data of different porphyry-type ore deposits with strongly variable metal ratios are to be compared. Included for this investigation are temperature and pressure estimates from microthermometry and the fluid compositional data from laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) of fluid inclusion assemblages of 12 different ore deposits. Six of these were specially investigated for this study: the porphyry Cu±Mo deposits of El Teniente and Los Pelambres, the porphyry Cu±Au±Mo deposits of Granisle and Andacollo, the porphyry Au deposit of Marte, and the Climax-type porphyry Mo deposit of Questa. The magmatic-hydrothermal evolution of the Questa Mo mineralisation and the El Teniente Cu±Mo mineralisation were investigated in greater detail. Additional data were compiled from earlier studies on the porphyry Cu±Au±Mo deposits of Grasberg (Ulrich et al., 1999), Bajo de la Alumbrera (Ulrich, 1999) and Bingham (Landtwing, 2004), on the porphyry Cu±Mo deposit of Butte (Rusk et al., 2004) and on the Sn-W deposits of the Mole Granite (Audétat et al., 2000). Additionally, results from a study on the magmatic-hydrothermal system of barren intrusions near the Questa Mo deposit (Audétat and Pettke, 2003) was included.

At Questa the Cs and Rb content of the fluids from two distinct stages of mineralisation, magmatic-hydrothermal breccias (MHBX) and later stockwork veins, evolved towards higher concentrations and revealed that the Questa Mo deposit formed from two temporally distinct pulses of a low-salinity (ca. 5-7 wt% NaCl_{equiv.}) single-phase fluid exsolved from the magma. In the first pulse the single-phase fluid boils at temperatures around 400°C and 300 bar, and the resulting brine phase mineralises the MHBX upon cooling as evident from declining Mo concentrations in the brine with declining temperature from up to 1100 to <5 µg/g between ca. 400 and 350°C. The second pulse experiences a very similar evolution and forms the stockwork veins. The source magma of the fluid forming this stockwork mineralisation was considerably more evolved than that forming the earlier MHBX mineralisation, suggesting the presence of variably evolved melt domains in the subjacent magma chamber at Questa.

Ore formation in the giant El Teniente Cu±Mo deposit is the product of three stages (stage 2 to stage 4) of mineralisation, as distinguished by their mineralogy and style of alteration. Fluid inclusions from these stages reveal the boiling of a moderate-salinity (12-13 wt% NaCl_{equiv.}) single-phase fluid. Subsequently, the dominant, high-temperature (400°C) vapour phase, originating from the separation of minor brine from the single-phase fluid, continuously evolved to a lower temperature (300°C) aqueous liquid (vapour contraction). Copper and Mo mineralisation forms upon cooling and contraction of this vapour, evident from a distinct drop in Cu concentrations from 1.2±0.4 to ca. 0.01 wt% between 420 and 300°C across the otherwise continuous compositional evolution of fluids from stage 2 to stage 4. The uniform Cs content across all hydrothermal stages at El Teniente indicates that the deposit formed from a compositionally constant major flux of fluid, rather than from chemically

distinguishable pulses. In contrast to the Questa case, the source magma chamber at El Teniente therefore contained residual melt of uniform composition sustaining protracted fluid exsolution.

Information about fluid compositional evolution and estimates of the most likely composition of bulk input fluids from 13 different magmatic-hydrothermal systems was compiled and compared in order to investigate factors that may control ore metal ratios in the resulting deposits as provided by ore grade data. These factors include (1) magmatic to hydrothermal source processes, such as the degree of fractionation of the magma prior to exsolution of the ore forming fluids, (2) fluid phase separation along the fluid transport path, and (3) selective mineral precipitation and remobilisation at the deposit site. The degree of fractionation and crystallisation of the magma mainly affects the Mo/Au ratio of the exsolving fluids, earlier fluid exsolution being tendentially more Au-rich, later fluid exsolution being more Mo-rich. Productive fluids exsolving from magma are commonly single-phase fluids of low- to moderate salinity (2-15 wt% NaCl_{equiv.}), which form high vapour/brine ratios during fluid phase separation at conditions common in most porphyry-type ore deposits. Dominant vapour fluids with high Cu concentrations were identified as the main Cu-ore forming fluid in many porphyry-type ore deposits (e.g. Bingham, El Teniente). Fluid phase separation strongly affects metal ratios and causes strong enrichments not only of Cu, but less pronounced also of Au, As, Ag and Sn in the vapour phase relative to coexisting brine. Molybdenum does not follow such a brine-vapour fractionation trend. Driving force for precipitation of Cu, Au and Mo is simple fluid cooling, but ore deposition occurs from different fluid types, Cu and Au from vapour and Mo from brine. The often observed spatial and temporal separation of Mo-rich mineralisation from Cu-Au mineralisation may be the expression of differences in hydrodynamic conditions in the mineralising body, where Cu-Au mineralisation continuously forms from ascending vapour (recall that this fluid type dominates by far), and Mo enrichments may be produced by brine, which was left behind an advancing or retracting boiling front.

In summary, Cu and Au are generally decoupled from Mo by the various processes investigated. The variability in composition of different porphyry-type ore deposits and the distinct provinciality of these deposits is most probably the result of variable combinations of the different processes. Which of these processes is most important probably ultimately depends on the greater geotectonic boundary conditions.

Zusammenfassung

Die Metallverhältnisse von Kupfer, Molybdän und Gold die in einem porphyrischen Erz beobachtet werden sind das Produkt aus einer langen Kette von magmatischen und hydrothermalen Prozessen. Um in diesem Zusammenhang die Bedeutung der magmatischen und hydrothermalen Prozesse zu evaluieren wurden in dieser Studie die chemischen Daten des hydrothermalen Fluids von 12 unterschiedlichen porphyrischen Erzlagerstättentypen mit ihren stark variierenden Metallverhältnissen analysiert und verglichen. Neben einer Temperatur- und Druck-Abschätzung der in Populationen eingeteilten Flüssigkeitseinschlüsse mit Hilfe der Mikrothermometrie wurde ihre chemische Zusammensetzung durch die Laser-Abtragungs-induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (LA-ICPMS) bestimmt. Sechs dieser Lagerstätten wurden speziell für diese Studie analysiert: die porphyrischen Cu±Mo Lagerstätten El Teniente und Los Pelambres, die porphyrischen Cu±Au±Mo Lagerstätten Granisle und Andacollo, die porphyrische Au Lagerstätte Marte sowie die porphyrische Climax-Typ Mo Lagerstätte Questa. Die magmatisch-hydrothermalen Entwicklungen der Questa Mo Mineralisation und der El Teniente Cu±Mo Mineralisation wurden besonders detailliert untersucht. Zusätzliche Daten aus früheren Studien an porphyrischen Cu±Au±Mo Lagerstätten wie Grasberg (Ulrich et al., 1999), Bajo de la Alumbrera (Ulrich, 1999) und Bingham (Landtwing, 2004), sowie an der porphyrischen Cu±Mo Lagerstätte Butte (Rusk et al., 2004) und an Sn-W Lagerstätten im Mole Granite (Audétat et al., 2000), wurden hinzugezogen. Weiterhin wurde eine Studie an einem tauben magmatisch-hydrothermalen System in der Nähe der Questa Mo Lagerstätte (Audétat and Pettke, 2003) berücksichtigt.

In Questa entwickelte sich die Cs und Rb Konzentration in den Flüssigkeitseinschlüssen der zwei verschiedenen Mineralisations-Stadien, der magmatisch-hydrothermalen Brekzie (MHBX) und der späteren Sockwerkadern, zu höheren Konzentrationen. Es zeigt sich dass die Questa Mo Lagerstätte durch zwei zeitlich separate Pulse einer niedrig-salinen (ca. 5-7 Gew% NaCl_{equiv.}) einphasigen Flüssigkeit, die aus dem Magma entmischt wurde, entstand. Im ersten Stadium kochte die einphasige Flüssigkeit bei ungefähr 400°C und einem Druck von 300 bar. Dabei entstanden eine hoch-saline Flüssigkeit ("Brine"), sowie eine niedrig-saline Gasphase ("Vapour"). Durch die Abkühlung der Brine von 400 auf 350°C fällte das darin gelöste Mo aus, was durch die abnehmende Mo Konzentration von 1100 auf <5 µg/g bei gleichzeitig abnehmender Temperatur bewiesen wurde. Der zweite Puls erfuhr eine sehr ähnliche Entwicklung und bildete die Stockwerkadern. Das Quell-Magma des zweiten Pulses, welcher für die Stockwerkmineralisation verantwortlich ist, war stärker fraktioniert als diejenige, welche die frühere MHBX Mineralisation hervorgerufen hat. Woraus sich schliessen lässt, dass in der darunterliegenden Magmakammer der Lagerstätte Questa Domänen unterschiedlich hoch entwickelter Schmelzen vorlagen.

Die Erzentwicklung in der gigantischen El Teniente Cu±Mo Lagerstätte ist das Produkt aus drei Mineralisationsphasen (Phase 2 bis Phase 4) welche unterschiedliche Mineralisations- und Alterationsarten aufweisen. Flüssigkeitseinschlüsse dieser Phasen zeigen das Kochen einer mässig-salinen (12-13 Gew% NaCl_{equiv.}) und einphasigen Flüssigkeit, und anschliessend eine kontinuierliche Kontraktion des dominierenden heissen Vapours (400°C) welche sich aus dieser Phasentrennung

bildet und weiterhin zu einer kühleren (300°C) wässrigen Lösung wird. Kupfer und Mo Mineralisation bildet sich durch Abkühlung und Kontraktion des Vapours, welches belegt wird durch den deutlichen Abfall der Cu Konzentration von 1.2 ± 0.4 bis ca. 0.01 Gew% zwischen 420 und 300°C, beobachtbar über die gesamte Flüssigkeitsentwicklung von Phase 2 bis Phase 4. Die homogene Cs Konzentration über alle hydrothermalen Phasen in El Teniente hinweg zeigt, dass die Lagerstätte durch einen kontinuierlichen Flüssigkeitsfluss gebildet wurde, und nicht durch separate Pulse. Anders als im Fall von Questa beinhaltet die Magmakammer in El Teniente residuale Schmelze mit einheitlicher Zusammensetzung welche auch durch Flüssigkeitsentmischung unverändert blieb.

Der Vergleich dieser Informationen von den 13 unterschiedlichen magmatisch-hydrothermalen Systemen erlaubt es die Faktoren zu untersuchen die für die Erzmetallverhältnisse und Metallkonzentrationen im Erz dieser Lagerstätten verantwortlich sind. Diese Faktoren beinhalten magmatische und hydrothermale Prozesse, wie den Fraktionierungsgrad des Magmas vor der Entmischung des erzbildenden Fluids, Fluidphasentrennung sowie die selektiver Ausfällung und Remobilisierung von Erzmineralien. Der Grad der Fraktionierung und Kristallisation der Schmelze beeinträchtigt hauptsächlich das Mo/Au Verhältnis der entmischten Lösungen; frühe Flüssigkeitsentmischung ist tendenziell Au-reicher, späte Flüssigkeitsentmischung ist eher Mo-reich. Erzbildende Fluids die sich aus dem Magma entmischen sind allgemein einphasige Lösungen von niedriger bis moderater Salinität (2-15 Gew% $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$), welche hohe Vapour/Brine Verhältnisse während der Phasentrennung unter den für porphyrischen Erzlagerstätten normalen Bedingungen bilden. Dominante Vapour-Phasen mit hohen Cu Konzentrationen wurden als die Fluids identifiziert, die für die Bildung der porphyrischen Kupfererzlagerstätten verantwortlich sind (e.g. Bingham, El Teniente). Phasentrennung beeinflusst zu einem grossen Masse die Metallverhältnisse und verursacht eine starke Anreicherung nicht nur von Cu, aber auch, wenn auch weniger ausgeprägt, von Au, As, Ag und Sn im Vapour relative zur koexistierenden Brine. Molybdän verhält sich neutraler. Die treibende Kraft für die Ausfällung von Cu, Au und Mo ist das einfache Abkühlen der Flüssigkeit. Doch die Erzbildung entsteht durch unterschiedliche Flüssigkeitstypen, Cu und Au aus dem Vapour und Mo aus der Brine. Die oft beobachtete räumliche und zeitliche Trennung von Mo-reicher und Cu-Au Mineralisation kann die Folge von unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen im mineralisierenden Körper sein, wo kontinuierlich Cu und Au aus dem aufsteigenden Vapour ausfällt (es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass dieser Flüssigkeitstyp der bei weitem dominierende ist), und Mo Vererzungen durch die Brine, welche hinter einer fortschreitenden oder sich zurückziehenden Front der Phasenseparation zurück blieb, produziert werden könnte.

Zusammenfassend sind Cu und Au generell durch die beschriebenen und identifizierten Prozesse von Mo entkoppelt. Die variable Zusammensetzung der unterschiedlichen porphyrischen Erztypen und die deutliche Provinzialität dieser Lagerstätten ist höchst wahrscheinlich das Resultat von unterschiedlichsten Kombinationen dieser verschiedenen Prozesse. Welcher dieser Prozesse der wichtigste ist hängt vermutlich von den grossen geotektonischen Rahmenbedingungen ab.