

- MONFORTE, A. (1970). *A tectonica lineamentar e a reparticao especial e genetica das fontes primarias de diamantes.* Serv. Geol. Minas, Angola, 22, 17-22.
- NICOLINI, P. (1970). *Géologie des Concentrations Minérales Stratiformes.* Gauthier-Villars Editeur, Paris, 792 p.
- REAL, F. (1959). *Intrusões kimberlíticas da Lunda.* Mem. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 5, 9a. Serie.
- REIS, B. (1972). *Preliminary note on the distribution and tectonic control of kimberlites in Angola.* 24th Internat. Geol. Cong., Montreal, Canadá, 276-281.
- RIOS, J. H. (1972). *Geología de la región de Caicara, Estado Bolívar.* IV Cong. Geol. Venez., Caracas, 1969, Mem., III, 1759-1782.
- SOBOLEV, N. V., BOTKUNOV, A. I., LAVRENT'YEV, YU. G., POSPELOVA, L. N. (1971). *Peculiaridades de la composición de los minerales coexistentes con diamantes en el Pipe Mir, Yakutia.* Zap. Vses. Mineralog. Obshchestva 100, 558-564 (En ruso).
- SVISERO, D. P. (1971). *Mineralogía e geología do diamante da região do Alto Araguaia, Mato Grosso.* Tese Doutoramento apres. Inst. Geociencias, Univ. São Paulo, Brasil, 127 p.
- _____ y BAPTISTA, G. J. (1973). *Inclusiones en los diamantes de la Quebrada Grande, Distrito Cedeño, Estado Bolívar, Venezuela.* II Congr. Lat. Amer. Geol., Caracas, 1973, Resúmenes, 158-160.
- WATSON, K. D. (1967). *Kimberlite pipes of northeastern Arizona.* In: *Ultramafic and Related Rocks,* Ed. P. J. WYLLIE, 261-269, John Wiley & Sons, New York.
- ZINCK, A. (1970). *Aplicación de la geomorfología al levantamiento de suelos en zonas aluviales.* M.O.P., División de Edafología, Barcelona, Venezuela, 79 p.

REPUBLICA DE VENEZUELA

MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS

DIRECCION GENERAL SECTORIAL DE MINAS Y GEOLOGIA

VOLUMEN XIII

AGOSTO, 1978

NUMERO 24

GENESIS DEL COBRE NATIVO ASOCIADO A ROCAS VOLCANICAS DE LA FORMACION LA QUINTA EN LA SIERRA DE PERIJA, VENEZUELA¹

por ENRIQUE VITERI A.*

RESUMEN

La existencia de cobre nativo en la Sierra de Perijá ha sido descubierta últimamente, durante programas de prospección de metales bases. El cobre nativo está asociado a rocas volcánicas básicas vesiculares intercaladas en areniscas rojas y verdes molásicas, de edad Jurásico Medio a Superior, originadas durante el desarrollo de un miogeosinclinal continental.

En la región de Caño Tigre, donde se encuentra el principal depósito conocido, la geología local está caracterizada por secuencias plegadas de capas rojas y rocas volcánicas calco-alcalinas de la Formación La Quinta. Rocas graníticas epizonales genéticamente relacionadas con los flujos volcánicos afloran en una franja discontinua de rumbo N 30° E. Las rocas volcánicas maficas están afectadas por una recristalización mineralógica incipiente definida por la asociación laumontita-prehnita-pumpellyita, atribuida a metamorfismo de muy bajo grado.

El yacimiento de Caño Tigre está confinado a la zona amigdaloidal de un estrato de andesita basáltica; la mineralización de cobre se aloja preferentemente en las vesículas, acompañada de cuarzo, prehnita, pumpellyita, laumontita, calcita y clorita. La zona amigdaloidal, que inicialmente tuvo una alta permeabilidad, está fuertemente pumpellyitzada; en el resto del estrato la recristalización fue leve a nula. El cobre nativo es el mineral cuprífero más abundante; en escasa cantidad se presentan calcopirita y djurleíta. Los minerales supergénicos son digenita, covelina, cuprita, tenorita, crisocolla, malaquita y azurita.

Las evidencias mineralógicas y geoquímicas permiten señalar que la fuente de origen del cobre fue el magma que produjo el estrato volcánico, con un contenido de cobre en trazas superior a 50 ppm. Durante el metamorfismo de muy bajo grado se produjo una redistribución de los componentes químicos en la zona amigdaloidal permeable; en las zonas más profundas el cobre y otros materiales fueron liberados por reacciones de transformación mineralógica y transportados buzamiento arriba a consecuencia de gradientes de presión de fluidos. El transporte y la concentración pudieron efectuarse por fluidos hidrotermales de origen metamórfico en forma de complejos clorurados o carbonatados, y la deposición ser causada por variaciones en la estabilidad iónica de la solución por cambios de presión de fluidos, temperatura y/o reactividad de la roca huésped.

ABSTRACT

Base metals prospecting in the Perijá Range has led to the recent discovery of native copper associated with basic vesicular volcanic rocks, interbedded with green and red molassic

1. Manuscrito recibido 1977

* Ministerio de Energía y Minas, Dirección de Investigaciones Geoanalíticas y Tecnológicas, Caracas

sandstones of Middle to Late Jurassic age formed during the development of a continental miogeosyncline.

The main known deposit is found in the Caño Tigre area where folded red beds and calc-alkaline volcanics of the La Quinta Formation are exposed. Epizonal granitic rocks, genetically related to the volcanic flows, crop out in a N30°E-striking discontinuous belt. The mafic volcanic rocks show incipient mineralogical recrystallization defined by the laumontite-prehnite-pumpellyite association, assigned to very low-grade metamorphism.

The Caño Tigre deposit is restricted to the amygdaloidal zone of a basaltic andesite bed; copper mineralization occurs with preference within the vesicles together with quartz, prehnite, pumppellyite, laumontite, calcite and chlorite. The initially highly permeable amygdaloidal zone is strongly pumppellyitized; the remainder of the bed shows slight to no recrystallization. Native copper is the most abundant copper mineral; also present are scarce chalcocite and djurleite; supergenic minerals are digenite, covellite, cuprite, tenorite, chrysocolla, malachite and azurite.

Mineralogical and geochemical evidences suggest that the source of the copper was the volcanic bed's parent magma containing over 50 ppm of copper in traces. During the very low-grade metamorphism, the chemical components within the permeable amygdaloidal zone were redistributed; in the deeper zones, copper and other materials were freed by mineralogical transformation reactions and transported up-dip by effects of fluid pressure gradients. Transport and concentration could have taken place by hydrothermal fluids of metamorphic origin such as chloride or carbonate complexes, and deposition could have been caused by variations in the ionic stability of the solution due to changes in fluid pressure, temperature and/or reactivity of the host-rock.

INTRODUCCION

La existencia de indicios de mineralización cuprífera en la Sierra de Perijá es conocida desde hace varios años. En el sector venezolano de la Sierra (LIDDLE, 1946, p. 97) reconoció manifestaciones de este metal cerca de la localidad de El Totumo. Posteriormente en el Caño Cañaveral, a pocos kilómetros de la frontera con Colombia, se encontraron cantos rodados de rocas volcánicas mineralizadas con cobre nativo, malaquita, azurita, djurleíta y crisocola (URBANI, 1973). Recientemente, como resultado de un amplio programa de investigación geológico-minera que realizan geólogos de la Dirección de Geología en la región de Perijá, se descubrió en el Caño Tigre (Fig. 1) entre las Quebradas La Gé y la Quebrada, un yacimiento de cobre nativo en un estrato volcánico de la Formación La Quinta (MOYA y FIGUEROA, 1976).

En el sector colombiano de la Sierra de Perijá también se reconoce la existencia de cobre; WOKKITEL (1957), PAGNACCO (1962) y CHAMPETIER *et al.* (1963) han informado sobre la presencia de minerales de cobre en areniscas, andesitas y microgabros de la Formación La Quinta en la región comprendida entre Codazzi y Molino (Fig. 1).

El descubrimiento del yacimiento de Caño Tigre ha puesto de manifiesto la necesidad de realizar estudios detallados de la secuencia estratigráfica de rocas volcánicas y de rocas intrusivas ubicadas entre la Quebrada La Gé y el río Palmar, con el objeto de conocer sus relaciones petrogenéticas, determinar la posible existencia de nuevos horizontes mineralizados y obtener evidencias sobre la metalogénesis.

Este estudio se refiere principalmente a las características petrológicas, mineralógicas y metalogénicas del yacimiento de Caño Tigre y su relación con el esquema geológico regional. Se expone como hipótesis de trabajo un posible modelo gen-

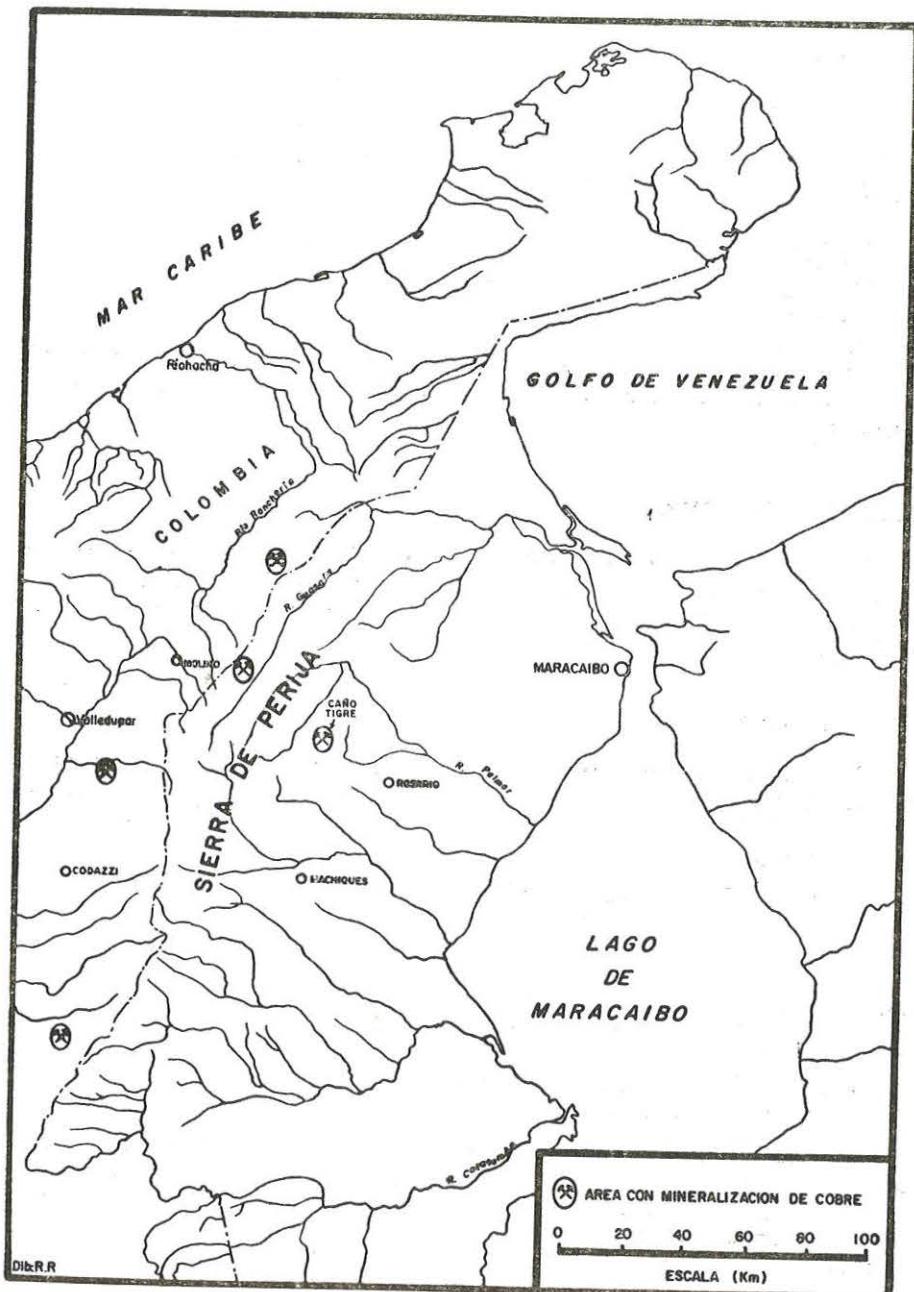


FIG. 1
Mapa de ubicación

tico. El trabajo se basa en el reconocimiento geológico-regional sobre un área de 100 km², y en el estudio detallado de calizas que cortan al manto mineralizado. Los análisis de roca total y elementos trazas se efectuaron por espectrofotometría de absorción atómica con un instrumento Perkin-Elmer 503. Las muestras fueron fundidas con metaborato de litio y luego llevadas a solución con HNO₃ diluido. Resultados preliminares de este trabajo fueron presentados al V Congreso Geológico Venezolano (VITERI, 1977-a y b).

El yacimiento está ubicado en la Sierra de Perijá, a 90 km al suroeste de la ciudad de Maracaibo (Fig. 1). Sus coordenadas geográficas son aproximadamente: 72° 28' de longitud oeste y 10° 28' de longitud norte. La Sierra constituye en esa zona una cadena montañosa disectada por profundos drenajes obsecuentes, de pendientes abruptas, cubiertas por una densa selva tropical de difícil acceso. El depósito está incluido en una colada de composición andesítica-basáltica, intercalada en las capas rojas de la Formación La Quinta, en el flanco monocinal de un plegamiento.

GEOLOGIA REGIONAL

La geología de la parte central de la Sierra de Perijá ha sido descrita por HEA y WHITMAN (1960), MILLER (1960), BOWEN (1972), MOTICKA (1975), GONZÁLEZ y ORTIZ (1976) y ORTIZ (1977). Se han definido formaciones de edades pre-Devónico a Terciario (Fig. 2).

Reseña geológica regional

Las rocas más antiguas expuestas en la región central de la Sierra de Perijá son esquistos micáceos y cuarcitas intrusionados por rocas graníticas, designados "Serie Perijá" (SUTTON, 1946; HEA y WHITMAN, 1960); su edad es predevónica, posiblemente precámbrica.

Durante el Paleozoico se desarrolló en lo que hoy es el occidente venezolano y oriente colombiano un geosinclinal pericratónico de facies miogeosinclinal. Las rocas del Paleozoico expuestas en el área son grauvacas, calizas y lutitas devónicas de facies marina regresiva, designadas Grupo Río Cachirí (LIDDLE, 1946). Le sobreyan las formaciones Tinacoa y Macoita, depositadas en ambiente nerítico. La Formación Tinacoa está constituida por calizas, grauvacas, lutitas y tobas; la Formación Macoita contiene grauvacas, calizas, conglomerados y tobas. Recientemente, un estudio paleobotánico ha sugerido una edad Jurásico Inferior para la Formación Tinacoa (ODREMAN y BENEDETTO, 1977).

Durante el Jurásico Medio a Superior se originó una extensa sedimentación molásica de capas rojas asociadas a volcanismo, conocida en Venezuela como Formación La Quinta y en Colombia como Grupo Girón. La sedimentación continuó en el Neocomiense-Barremiense con la Formación Río Negro (continental a plataforma) compuesta por conglomerados, areniscas, lutitas y calizas arenosas fosilíferas (ZAMBRANO *et al.*, 1972), que representa el inicio de la transgresión que en el Cretáceo Medio dio origen al Grupo Cogollo y a las formaciones La Luna y Colón (Mito Juan). En el Paleoceno se depositaron calizas, areniscas y lutitas en

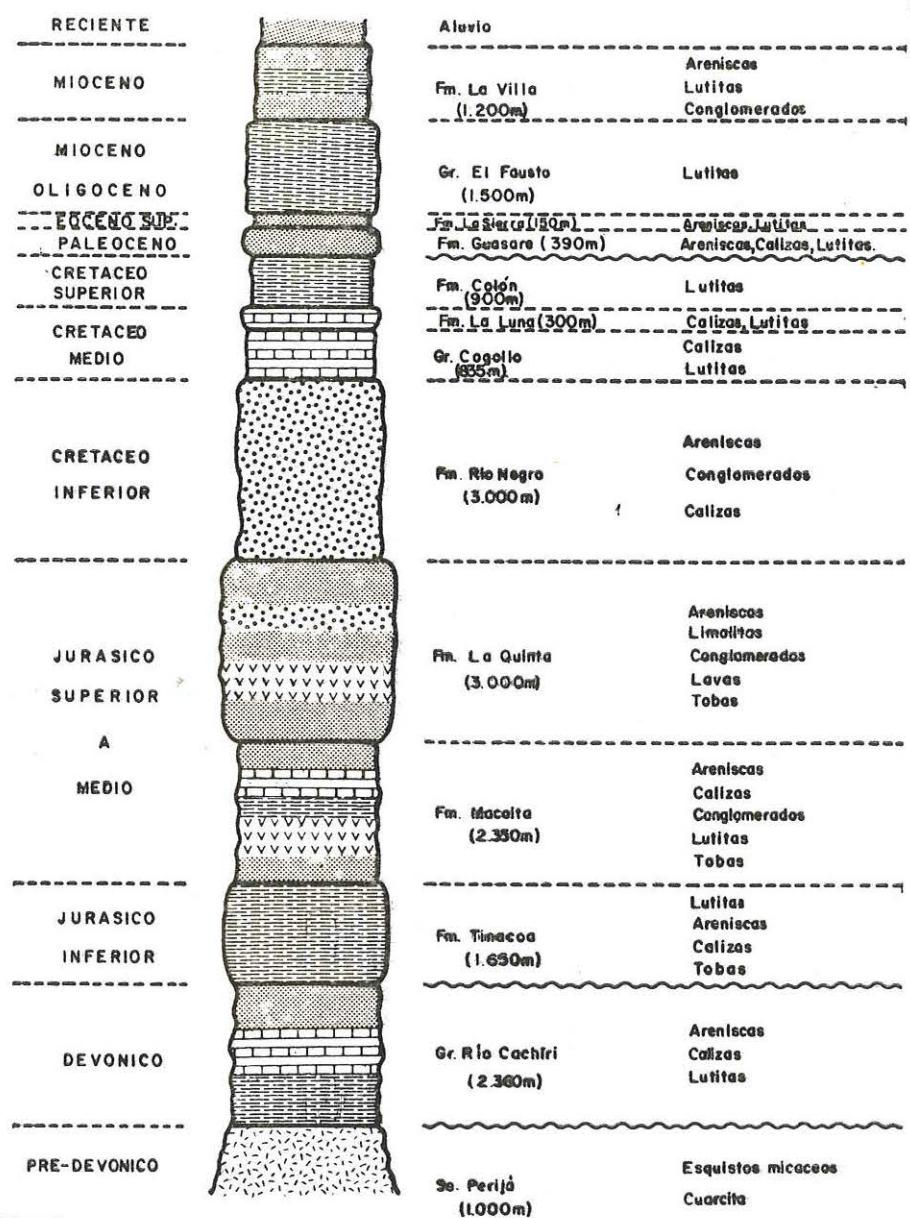


FIG. 2

Secuencia litológica de la parte central de la Sierra de Perijá (según HEA y WHITMAN, 1960; GONZÁLEZ y ORTIZ, 1976; ODREMAN y BENEDETTO, 1977).

un ambiente marino plataformal (Formación Guasare). Luego de un hiato en el Eoceno medio se deposita la Formación La Sierra en ambiente lacustre a litoral, pasando luego a ambiente marino profundo con el Grupo El Fausto (Oligoceno-Mioceno inferior). Durante el Mioceno se inició una sedimentación continental representada por la Formación La Villa.

Evolución estructural

Las ventanas estructurales de rocas metamórficas de la Sierra de Perijá pueden considerarse tentativamente como pertenecientes a la parte periférica del cráton de Guayana, a cuyas rocas se atribuyen edades mucho más jóvenes que las de la parte central (IRVING, 1975).

Durante el Paleozoico la transgresión de mares miogeosinclinales sobre el borde occidental del escudo precámbrico dio origen a rocas sedimentarias en el Devónico. El evento tecto-termal Permo-Triásico (MARTIN, 1969) produjo sedimentación regresiva y la formación de la Cordillera Central de Colombia a fines del Paleozoico (RADELLI, 1967). En la etapa post-orogénica se desarrolló durante el Jurásico una plataforma epicontinental con acumulación de capas rojas y rocas volcánicas en fosas tectónicas tafrogénicas, la cual continuó en el Cretáceo Inferior en un ambiente continental o plataforma con la formación y relleno de la cuenca de Machiques (surco), en una transgresión que renovó la sedimentación miogeosinal durante el Aptiense, la cual continuó hasta el Mioceno con algunas etapas regresivas. Desde el Eoceno superior hasta el Plioceno se desarrolló la fase principal del evento tectónico que estructuró a la Sierra de Perijá. Durante el Plioceno se produjeron los movimientos epeirogénicos que elevaron la Sierra a su posición actual, iniciándose un intenso proceso erosivo.

Formación La Quinta

Esta formación fue descrita originalmente en Los Andes venezolanos como conglomerados, lutitas y areniscas rojas expuestas en las cercanías de La Quinta, Estado Táchira (KÜNDIG, 1938). En la Sierra de Perijá HEA y WHITMAN (1960) usaron el término para referirse a una serie de capas rojas con productos volcánicos asociados que incluyen coladas, tobas y diques. Se atribuye al Triásico Superior a Jurásico Inferior en base a correlaciones estratigráficas y a la presencia de algunos fósiles (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1970). Un estudio paleobotánico realizado por BENEDETTO y ODREMAN (1977) en la Formación La Quinta de Los Andes, ha señalado una edad Jurásico.

La Formación La Quinta es correlacionable con parte del Grupo Girón de Colombia y con el Grupo Cojoro de la Guajira, asignado este último al Jurásico por GEYER (1977). Estas facies de capas rojas tuvieron amplio desarrollo en lo que hoy constituyen Los Andes de Mérida, la Sierra de Perijá y la Cordillera Oriental de Colombia.

La variación vertical y lateral de la granulometría y del color, la presencia de estructuras sedimentarias y de fósiles lacustres y marinos en las rocas sedimentarias de la Formación La Quinta, indican la existencia durante su desarrollo de una variedad de ambientes sedimentarios. En general hay indicios de ambientes transi-

cionales de sedimentación continental a litoral, preferentemente de tipo abanicos aluviales, llanuras de inundación y fluvial. GONZÁLEZ y ORTIZ (1976) atribuyen un ambiente deltaico a parte de las rocas de la formación y RADELLI (1967) en Colombia menciona la existencia de sedimentación eólica en un ambiente desértico. USECHE y FIERRO (1972), en la región de Pregonero, describen en la parte media de la Formación La Quinta una secuencia de capas calcáreas fosilíferas de ambientes marino a salobre.

La Formación La Quinta representa, desde el punto de vista tectónico y paleogeográfico, el relleno de fosas tectónicas (graben) originadas en la fase tafrogénica (fallamiento de bloques o tectónica de gravedad) del evento tecto-termal Permo-Triásico. En otras palabras, es una acumulación de materiales post-orogénicos (molásicos) con actividad magmática extrusiva en cuencas tectónicas, limitadas al SE por el continente propiamente tal (cráton de Guayana) y al O por la cordillera Hercínica de Colombia.

En la Sierra de Perijá la litología predominante en la Formación La Quinta es de areniscas, arcosas, subgrauvacas y limolitas rojas, rosadas, marrones y grises de grano fino a grueso; conglomerados rojos con guijarros de 1 a 12 cm de diámetro; tobas líticas y de cristales de composición riolítica a andesítica y lavas riolíticas a andesítico-basálticas y escasos basaltos.

Región de Caño Tigre

En la región comprendida entre La Quebrada La Gé y el río Palmar (Fig. 3) afloran rocas sedimentarias, principalmente arcosas, y rocas volcánicas piroclásticas y lavas, asignadas por HEA y WHITMAN (1960) y MOTICKA (1975) a la Formación La Quinta. Las rocas volcánicas constituyen varias intercalaciones potentes en la zona centro-septentrional de Perijá, en una unidad sedimentaria de extensión areal mucho mayor; se conoce también con el nombre de "Rocas volcánicas de El Totumo", por aflorar en la quebrada El Totumo una de sus secciones más completas.

(a) Rocas sedimentarias

En las quebradas La Gé y La Quebrada afloran potentes estratos de arcosas con intercalaciones menores de limolitas y conglomerados de clastos finos a gruesos. Las arcosas son de colores rojo, marrón oscuro, verde oscuro y gris, de grano medio. Contienen 20 a 40% de feldespatos y 30 a 60% de cuarzo con cantidades menores de piroxenos, anfíbolas, micas y fragmentos líticos; la muscovita alcanza en algunas muestras a un 15%. Minerales accesorios comunes son zircón y esfenito; minerales de origen secundario son sericitita, calcita, clorita, albita y cuarzo; en algunas muestras se ha observado también laumontita, pumpellyita y/o prehnita. En las capas rojas los granos minerales están cementados por óxidos de hierro que imparten la coloración rojiza a la roca.

(b) Rocas volcánicas

Las rocas volcánicas de El Totumo forman una espesa secuencia continua en el área de las quebradas Caña Brava y El Totumo. Hacia el sur se intercalan con

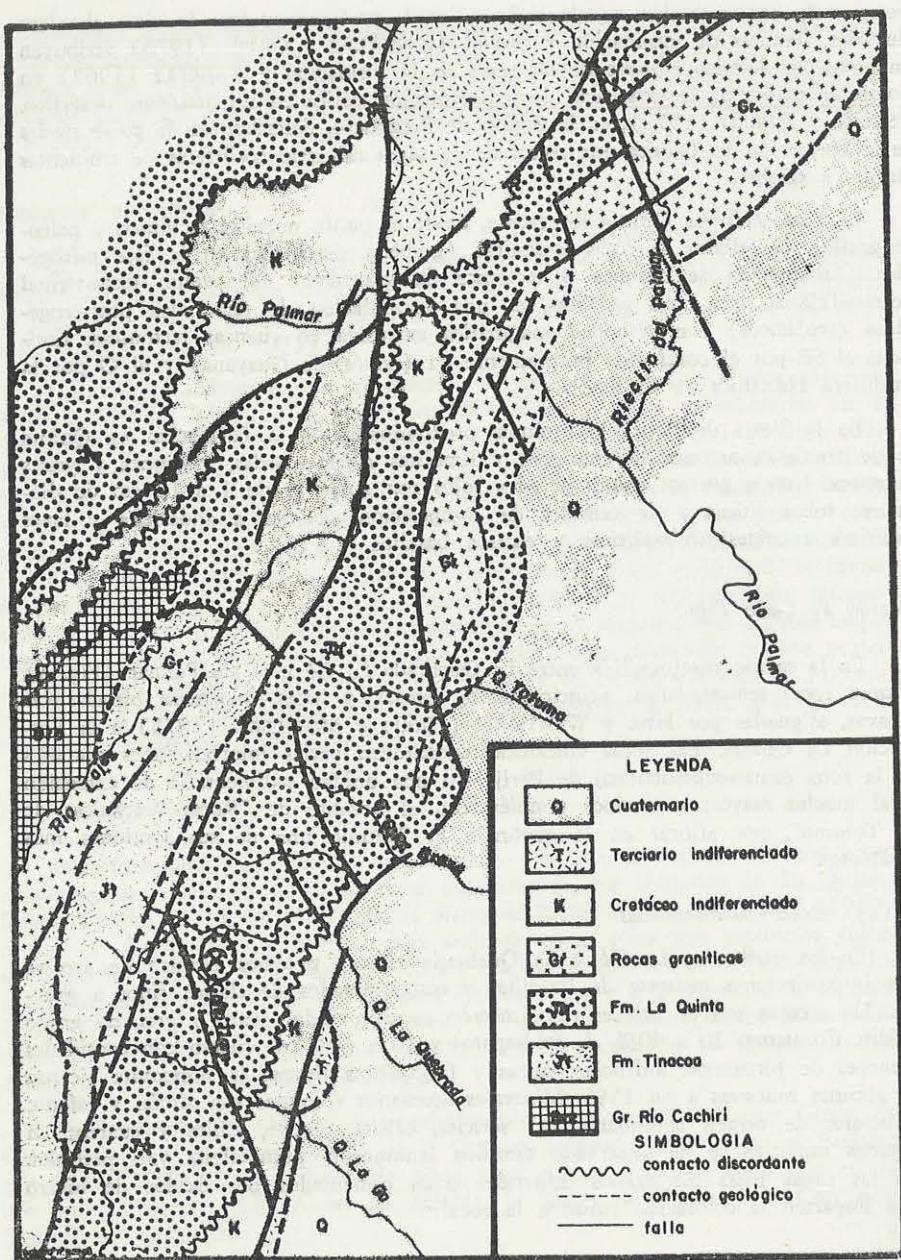


FIG. 3
Mapa geológico generalizado de la región La Gé-El Palmar (tomado de MOYA y FIGUEROA, 1976; modificado según MOYA y VITERI, 1977).

las rocas sedimentarias formando digitaciones que prácticamente desaparecen al sur de la Quebrada La Gé.

Esta unidad está compuesta por flujos de andesitas, andesitas basálticas, dacitas, riocacitas y riolitas, brechas de flujo, brechas volcánicas y tobas andesíticas a riolíticas.

Las coladas de lavas tienen textura porfírica a microporfírica, con fenocristales de plagioclasa en una masa fundamental de microlitos de plagioclasa y piroxeno (augita, pigeonita o diópsido). Las riolitas y dacitas contienen además microclino. El cuarzo varía entre 5 y 15%, y el contenido de hematita llega en algunas muestras a 15%. La masa fundamental y los feldespatos muestran reemplazo parcial por sericita, albita, cuarzo, clorita, y en las rocas básicas también por pumpellyita y prehnita. Las coladas amigdaloidales contienen como relleno cuarzo, clorita, calcita, laumontita, pumpellyita o prehnita. En varias coladas se observan texturas vítreas relictas en la masa fundamental; sin embargo el vidrio ha sido devitrificado a cuarzo, feldespato, clorita, zeolitas y/o arcillas.

Las tobas son de composición andesítica a riolítica; contienen fragmentos cristalinos de plagioclasa, microclino, cuarzo, piroxenos (augita o diópsido), biotita, hornablenda y fragmentos de andesitas y arcosa. La plagioclasa y los minerales maficos están parcialmente reemplazados por clorita, sericita, calcita y óxidos de hierro. Los minerales laumontita, pumpellyita y prehnita se observan en las rocas básicas llenando vetillas, y en algunos casos reemplazando parcialmente a minerales maficos y plagioclasa. La matriz es cuarzo-feldespática, originada parcialmente por el proceso de devitrificación. Las tobas riocacíticas y dacíticas presentan estructuras de flujo. En algunas se han observado restos de polen.

(c) Rocas intrusivas

Una franja discontinua de rocas graníticas de rumbo N°30E aflora a lo largo de la región La Gé-El Palmar. Sus afloramientos se observan principalmente en la quebrada del río Lajas, en el río Palmar y en la quebrada Rieito del Palmar. En las nacientes de las quebradas La Gé y La Quebrada aflora una estrecha faja de rocas graníticas similar a las anteriores. Estos granitos forman parte de una provincia granítica que se extiende desde el curso medio del río Lajas hasta la Isla de Toas y posiblemente hasta la falla de Oca (MOTICKSKA, 1975).

El granito de El Palmar ha sido atribuido al Paleozoico Superior por HEA y WHITMAN (1960). BOWEN (1972) sugiere una edad pre-Devónica para algunas de las intrusiones graníticas de la región. Las escasas determinaciones radiométricas de edad disponibles, realizadas por la Compañía Shell de Venezuela en muestras graníticas de la región de El Palmar y El Totumo, indican edades variables entre el Triásico y el Devónico (MARTIN, 1968). Un estudio petrológico y geoquímico preliminar, así como algunas relaciones de campo, permiten sugerir como posible un *origen comagmático* de las rocas volcánicas de El Totumo y al menos parte de las rocas intrusivas de la región. Se sugiere que las rocas volcánicas representan la fase extrusiva del emplazamiento de un plutón poco profundo.

Esta hipótesis de trabajo, que requiere comprobación geoquímica y geocronológica detallada, puede tener importancia económica por indicar que las mineralizaciones cupríferas encontradas en las rocas volcánicas estarían relacionadas en

su origen a las rocas plutónicas comagmáticas. En consecuencia, el magma volcánico habría sido portador de altos contenidos de cobre, concentrados durante una etapa restringida de la diferenciación magmática. Si esta hipótesis es verdadera, aumentarían las posibilidades de encontrar nuevas mineralizaciones asociadas a las rocas volcánicas.

Stocks graníticos:

Se distinguen varios stocks de composición variable entre granito, granodiorita y monzonita cuarcífera. Sus contactos con las rocas estratificadas de la Formación La Quinta son de falla o están cubiertos. Son rocas de color rosado a gris, grano medio o grueso, constituidas por cuarzo, microclino, ortoclasa, biotita y hornblenda. Los minerales ferromagnesianos están fuertemente alterados a clorita, sericitia y calcita, y los feldespatos levemente alterados a sericitia, calcita y arcilla.

Diques:

Diques de aplita, diabasa y andesita-basáltica cortan tanto a las rocas intrusivas como a las estratificadas. Los diques aplíticos son de composición granodiorítica y textura sacaroidea, con alteración de la biotita a sericitia y clorita. Los diques andesítico-basálticos tienen textura afieltrada; la plagioclasa es labradorita en una masa fundamental formada por epidoto, clorita, sericitia, calcita y óxidos de hierro. Es probable que algunos de estos diques se relacionen a extrusiones fisurales de lavas de composición andesítico-basáltica que se encuentran en las rocas volcánicas de El Totumo.

En la Tabla 1 se presentan varios análisis químicos (roca total) de muestras de rocas volcánicas e intrusivas.

Metamorfismo de muy bajo grado

Las rocas volcánicas máficas principalmente, y en menor grado las sedimentarias con componentes máficos de la Formación La Quinta, muestran evidencias de un *incipiente reajuste mineralógico* a condiciones diferentes a aquellas en que se originaron. Este reajuste ha consistido en la recristalización parcial de los minerales primarios y la formación de neominerales, sin cambios de la textura original de la roca. Las condiciones de permeabilidad de las rocas han jugado un papel fundamental en el metamorfismo; cuando la permeabilidad ha sido nula, como en las partes centrales no fracturadas de algunas coladas, no ha habido cambios mineralógicos. Por el contrario, en rocas muy permeables debido a fracturamiento, vesículas, etc., se ha producido una recristalización leve; en algunos casos de permeabilidad muy alta, la recristalización ha sido intensa. LEVI (1970) y ZEN (1974) asignan un papel significativo a la permeabilidad de las rocas como factor de control de asociaciones metamórficas de bajo grado. En las areniscas y arcosas de la Formación La Quinta, el desarrollo de cuarzo autigénico y la recristalización deutérica de la matriz ha disminuido fuertemente la permeabilidad original, llegando a producir en algunos casos un sellado total.

TABLA 1
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ROCAS VOLCÁNICAS DE EL TOTUMO
E INTRUSIVAS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	73,62	76,34	71,19	70,68	73,81	64,64	67,80	56,78	53,04	48,74
Al ₂ O ₃	13,31	12,97	13,03	13,79	12,99	16,61	11,29	15,81	15,59	15,88
Fe ₂ O ₃ *	2,18	1,65	4,10	2,79	2,42	4,90	5,31	8,78	10,04	10,14
TiO ₂	0,12	0,23	0,47	0,30	0,45	0,90	0,91	1,33	1,19	0,24
CaO	1,26	0,76	2,53	0,70	0,73	1,88	3,10	3,96	6,79	7,09
MgO	0,49	0,16	0,81	0,76	0,24	0,86	2,23	4,18	6,11	4,27
MnO	0,07	0,02	0,13	0,06	0,05	0,09	0,14	0,17	0,22	0,20
Na ₂ O	4,16	3,83	3,04	4,35	3,90	5,27	2,88	3,91	3,49	3,68
K ₂ O	3,80	3,48	3,10	3,77	4,22	2,78	2,21	2,92	1,05	2,20
H ₂ O**	0,67	0,57	0,96	2,19	1,10	1,88	4,00	2,72	2,77	7,24
Total	99,68	100,01	99,36	99,39	99,91	99,81	99,85	100,56	100,29	99,88
Cu ppm	18	40	19	10	10	34	10	17	50	50
Zn ppm	65	19	80	56	49	290	53	92	64	208
Na/K	0,98	0,98	0,87	1,02	0,82	1,69	1,16	1,20	2,98	1,49
Na/Ca	3,42	5,25	1,24	6,44	5,56	2,91	0,96	1,02	0,53	0,54
Mg/Fe	0,20	0,08	0,17	0,23	0,08	0,15	0,36	0,41	0,52	0,56

* Hierro total como Fe₂O₃.
** Calculado como pérdida por ignición (incluye CO₂ y otros volátiles)

1 y 2 granito
3 monzonita cuarcífera
4 riolita
5 dacita
6 toba riolítica
7 toba dacítica
8 y 9 andesita
10 diabasa

En general las transformaciones mineralógicas parecen haberse realizado sin cambios aparentes en el contenido químico total. En algunas rocas, sin embargo, es evidente la ganancia y pérdida de algunos elementos, que indican la existencia de un metasomatismo.

En las rocas volcánicas vesiculares se ha producido relleno de las vesículas, principalmente con cuarzo y localmente con laumontita, prehnita, pumpellyita y clorita. Las rocas porfíricas y afaníticas muestran reemplazo incipiente a medio de la masa fundamental y fenocristales por cuarzo, albita, sericitá, calcita, clorita, laumontita, prehnita y pumpellyita. Un reemplazo similar se produce en la matriz y cristales de feldespato de las tobas. Las volcánicas, que originalmente contenían vidrio, presentan fuerte desvitrificación. En las arcosas y subgrauvacas se produjo reemplazo parcial de la matriz y en algunos casos de granos de feldespato por sericitá, clorita, calcita, albita, cuarzo, y en menor grado laumontita, prehnita y pumpellyita.

Los minerales mencionados forman la asociación mineralógica de metamorfismo de muy bajo grado que afecta a las rocas máficas de la Formación La Quinta en la región de La Gé-El Palmar. Aunque los minerales diagnósticos: laumontita, prehnita y pumpellyita, no se presentan en forma continua en toda la secuencia, su aparición en estratos máficos de distintos niveles a lo largo de un área extensa permite sugerir el origen metamórfico de muy bajo grado de la alteración mineralógica de estas rocas. La causa del metamorfismo se atribuye tentativamente a gradiente geotérmico y presión litostática.

La presencia de prehnita y pumpellyita asociadas a cuarzo, clorita y albita ha sido señalada por COOMBS (1960) y SEKI (1961) como originada bajo condiciones físico-químicas intermedias entre las facies de zeolitas y de esquistos verdes. En base a los trabajos de COOMBS y SEKI, en varios lugares del mundo se ha reconocido y estudiado el metamorfismo de bajo grado, principalmente en la facies prehnita-pumpellyita, por ejemplo: Nueva Zelanda (COOMBS, 1961), Japón (HASHIMOTO, 1965; SEKI, 1965), Estados Unidos (HAWKINS, 1967; VANCE, 1968; COOMBS *et al.*, 1970; ZEN, 1974), Chile (WATTERS, 1965; LEVI, 1969), Australia (SMITH, 1969), Canadá (SURDAM, 1973), etc.

WINKLER (1976) en su nueva clasificación del metamorfismo, al dejar de lado el concepto de facies, señala a la laumontita, prehnita y pumpellyita entre los minerales diagnósticos de metamorfismo de muy bajo grado (y baja presión) de rocas máficas.

Hay dos tendencias principales entre los petrólogos para explicar la recristalización por metamorfismo de bajo grado (SURDAM, 1973): una es el aumento de la temperatura debido a la profundidad de enterramiento y la otra, cambios en la estabilidad química por presión de fluidos y actividad del agua (a_{H_2O}).

En la región de Keweenawan (Michigan, EE.UU.), donde se han encontrado extensos yacimientos de cobre nativo asociado a tholeiítas olivínicas, JOLLY y SMITH (1972) distinguieron tres zonas de alteración metamórfica progresiva de bajo grado en una sección de 5 km de espesor, que en secuencia descendente son: a) zona de la laumontita, caracterizada por clorita, albita, prehnita, laumontita, analcima y esfenito; b) zona de la pumpellyita, caracterizada por la presencia de pumpellyita, albita, clorita, prehnita y cuarzo, con notable predominio de la

pumpellyita, que llega a formar zonas monominerales; y c) zona del epidoto, caracterizada por albita, epidoto y cuarzo.

Aspectos petrológicos y geoquímicos

Un estudio petrográfico, petrológico y geoquímico preliminar de orientación realizado en las rocas volcánicas e intrusivas del área comprendida entre las quebradas La Quebrada y El Totumo, muestra que las características más importantes de estas rocas son:

1) Existencia de una serie volcánica riolita-andesita y de una serie plutónica granito-monzonita cuarcífera de afinidad *calco-alcalina*.

2) Predominio de rocas volcánicas ácidas e intermedias. En base a 50 análisis químicos y cerca de 100 secciones finas, se estima que las riolitas, riodacitas y dacitas representan aproximadamente 56% de las rocas volcánicas, y las andesitas, andesitas basálticas y basaltos el 44%; las riolitas solas forman 18%. Las tobas constituyen cerca de 55% de las volcánicas y las coladas el resto. Las riolitas y riodacitas en un 85% se presentan como tobas; en cambio las andesitas sólo en un 25%. MOTICKA (*comunicación verbal*) estima que en escala regional predominan las rocas intermedias a básicas, especialmente hacia el norte del río Palmar y que las rocas ácidas se concentran sólo en la región de El Totumo.

3) Alto contenido relativo de álcalis ($Na+K$) y bajo contenido relativo de alúmina y titanio (Tabla 1; Fig. 6).

4) Las razones Na/K , Na/Ca y Mg/Fe (Tabla 1), así como los diagramas presentados (Fig. 4, 5, y 6) muestran que las variaciones químicas de las rocas volcánicas parecen ser consistentes con un modelo de cristalización fraccionada; además muestran correlaciones lineales con las rocas intrusivas.

5) Presencia de algunos estratos de basaltos y de cuerpos intrusivos de gabro.

La hipótesis presentada aquí a partir de los datos de campo y del estudio petrológico preliminar, postula la existencia de una formación volcánica-plutónica originada por diferenciación a partir de un magma común. Este magma se habría originado por diferenciación a partir de un magma anatéctico generado por hibridación de material cortical, probablemente de composición granodiorítica, y magma basáltico del manto. De acuerdo a las edades más probables estimadas últimamente para las formaciones Tinacoa, Maccita y La Quinta, los procesos volcánicos que se observan en la Sierra de Perijá evidencian una edad Jurásico Inferior a Superior para los desarrollos magmáticos.

La verificación o rechazo de esta hipótesis de trabajo se realizará en un futuro próximo mediante el estudio detallado de la petrología, geoquímica, razones iniciales de $Sr87/Sr86$, razones K/Rb , Ba/Rb , Ca/Sr , Rb/Sr , etc., y determinaciones radiométricas de edad de las rocas volcánicas de El Totumo y de las intrusivas de la región de El Palmar.

MOYA y VITERI (1977) basados en el estudio geológico detallado del área comprendida entre la quebrada Totumo y el río Palmar, concluyen que el granito de El Palmar intrusionó las rocas sedimentarias y volcánicas de la Formación

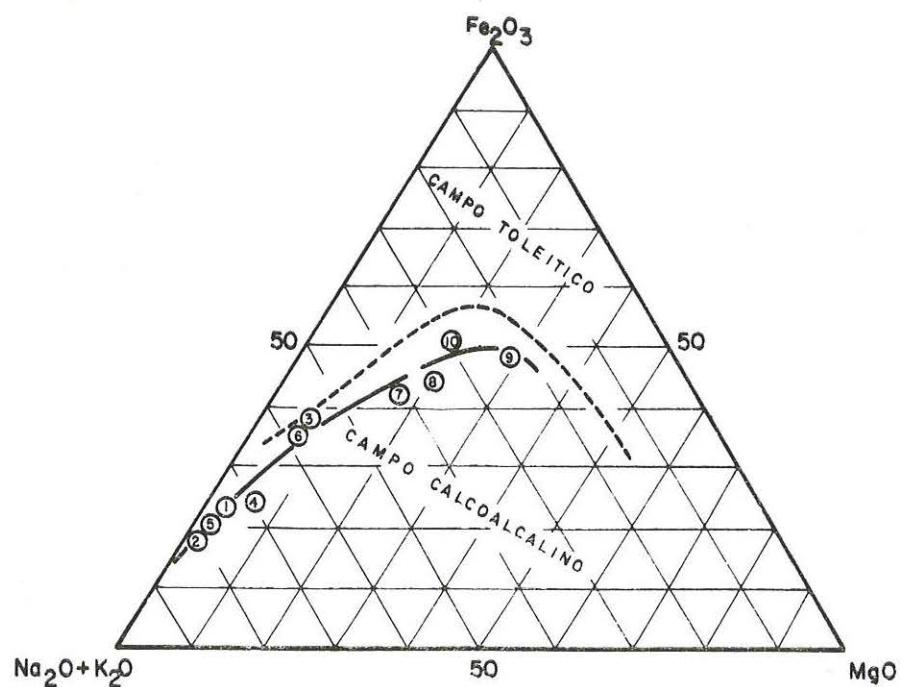


FIG. 4

Variación química de las rocas volcánicas e intrusivas de la región La Gé-El Palmar (Diagrama AFM). Números de rocas en Tabla 1. En trazos se indica la línea divisoria de campos tholeítico y calco-ácalino según IRVING y BARAGAR, 1971.

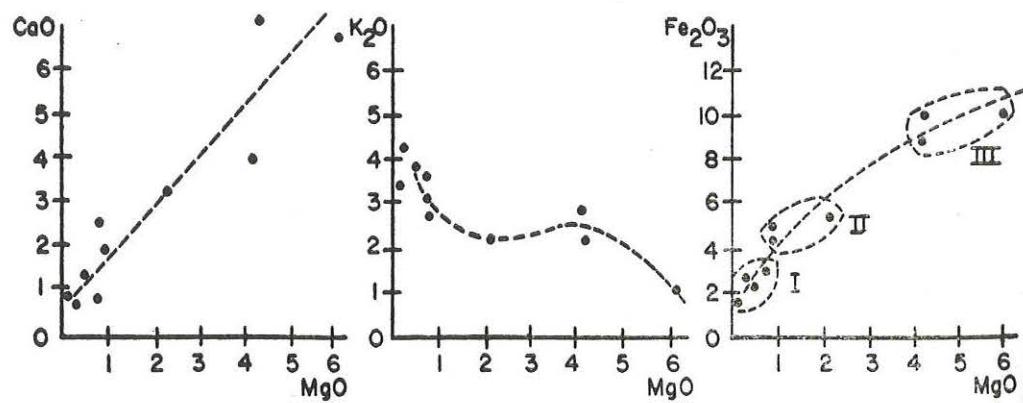


FIG. 5

Diagramas de variación de CaO, K₂O y Fe₂O₃ versus MgO (valores en Tabla 1). Indican una medida aproximada de la etapa de fraccionamiento (I-granitos, II-monzonita cuarcífera y dacitas, III-andesitas y diabasa).

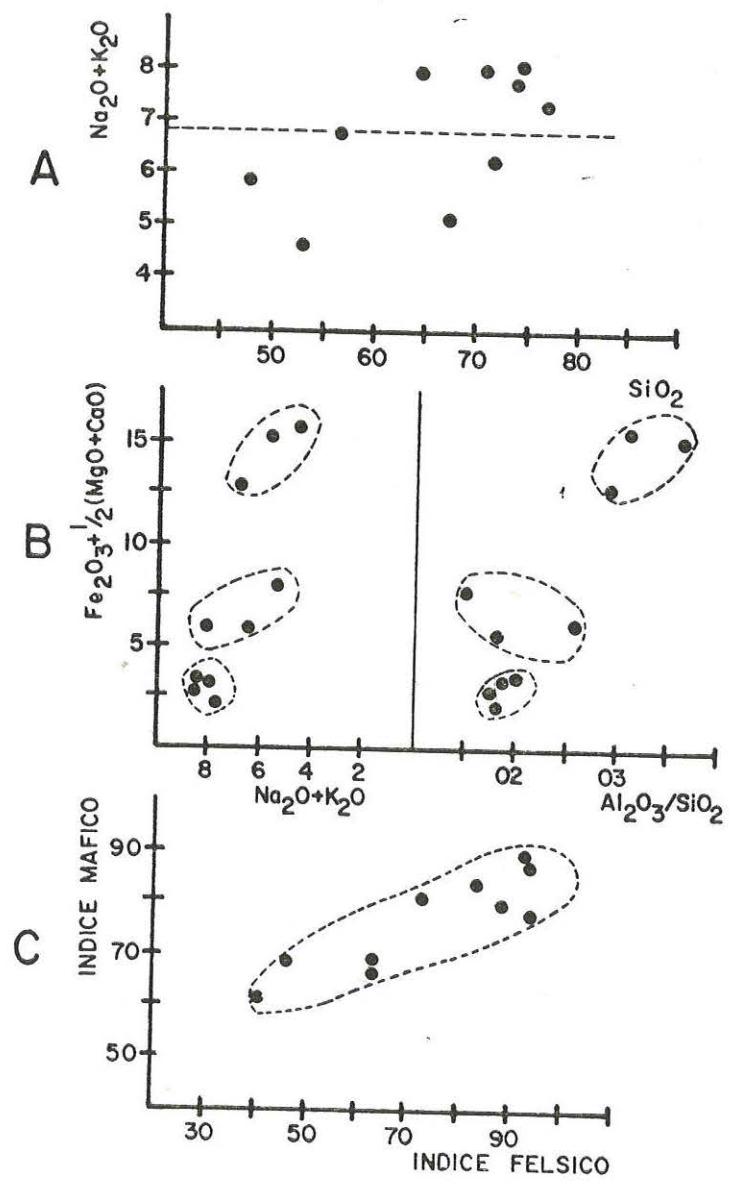


FIG. 6

Diagramas de variación química: (A) — Diagrama álcali-sílice; la línea de trazos representa la media aritmética de (Na₂O+K₂O) de los análisis de la Tabla 1. (B) — Diagrama triaxial de variación química: I — granitos y riolitas; II — monzonita cuarcífera y dacitas; III — andesitas y diabasa. (C) — Diagrama de diferenciación; índice felsico: 100 (Na₂O+K₂O)/(Na₂O+K₂O+CaO); índice mafico: 100(Fe₂O₃)/(Fe₂O₃+MgO) (Tabla 1).

La Quinta. Estiman que las rocas graníticas y volcánicas son comagmáticas, y que la etapa final de emplazamiento se efectuó posteriormente al volcanismo, a poca profundidad y baja temperatura.

Las características de las series comagmáticas de rocas plutónicas y volcánicas han sido estudiadas por numerosos autores: USTIYEV (1965, 1970) y BRANCH (1967) detallan la evolución de las hipótesis y las relaciones entre ambos tipos de rocas. USTIYEV (1965) expone que las formaciones volcánicas-plutónicas están asociadas con magmas ácidos malingenéticos intracorticales, y cada ciclo está representado por series de riolita-andesita-basalto y granito-granodiorita-gabro; las variedades ácidas son moderadamente dominantes, aunque de una diferenciación avanzada pueden resultar tipos extremos ácidos y básicos.

GEOLOGIA DEL YACIMIENTO DE CAÑO TIGRE

El yacimiento de cobre nativo se asocia a un estrato andesítico-basáltico integrante de las "Rocas Volcánicas de El Totumo" que representan un evento extrusivo contemporáneo con parte de la sedimentación que dio origen a la Formación La Quinta.

No se han efectuado aún labores mineras ni de exploración en el yacimiento; hasta la fecha sólo se conocen sus afloramientos y algunas calicatas de reconocimiento.

El estrato tiene una extensión lateral reconocida superior a 1 km (E. MOYA, comunicación verbal) y un espesor de 4 a 8 m. En su sección vertical pueden observarse cinco zonas: brecha de enfriamiento en el techo, zona amigdaloidal, zona intermedia, zona densa afanítica y brecha de flujo basal (Fig. 7). La mineralización se aloja fundamentalmente en la zona amigdaloidal, llenando las vesículas junto con minerales secundarios.

Los minerales originales en la zona amigdaloidal han sido casi totalmente transformados por un proceso atribuido a metamorfismo de muy bajo grado, sin perder la roca su textura original. En la zona afanítica la recristalización fue menor; algunos análisis de microlitos de plagioclasa con microsonda de electrones indican una composición variable entre An_{45} y An_{55} , o sea andesina labradorita. Este antecedente, junto con los análisis de roca total (Tabla 2), permiten definir la composición andesítico-basáltica de la roca original.

(a) Zona amigdaloidal

Constituye el yacimiento cuprífero. Se originó en dos etapas. La primera fue la formación de vesículas durante la extrusión por la liberación de gas y vapor de agua durante el flujo, en parte atrapado en forma de burbujas por enfriamiento de la colada. La segunda etapa consistió en la recristalización de la roca y relleno de las vesículas por minerales durante el metamorfismo de muy bajo grado. Esto último está evidenciado por la similitud entre la mineralogía de recristalización de la roca y la que rellena las vesículas.

Los minerales de cobre identificados en esta zona son: cobre nativo, djurleíta, calcopirita, digenita, covelina, cuprita, tenorita, crisocola, malaquita y azurita. Los minerales que constituyen la ganga son: magnetita, pirita, hematita, cuarzo, calcidonia, pumpellyita, prehnita, laumontita, calcita, albita, sericitita y clorita.

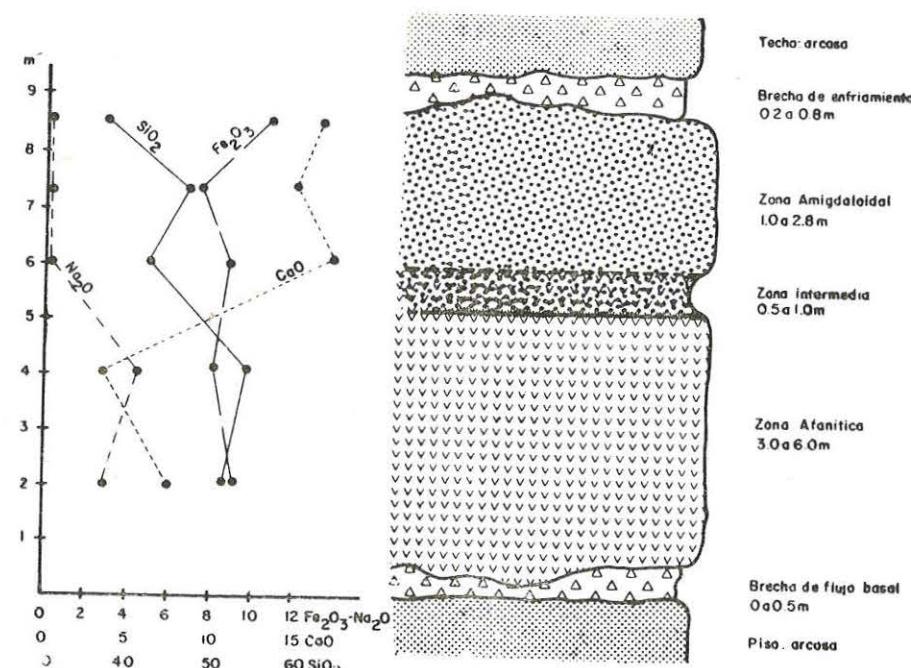


FIG. 7

Sección esquemática y variación química del estrato mineralizado.

TABLA 2

COMPOSICION QUIMICA DE ROCAS DEL ESTRATO MINERALIZADO

	1	2	3	4	5
SiO ₂	38,34	47,52	43,57	55,02	51,72
Al ₂ O ₃	18,86	16,04	18,48	16,25	17,38
Fe ₂ O ₃	10,74	7,32	8,77	8,16	8,82
TiO ₂	0,88	0,73	0,89	0,88	0,89
CaO	16,3	14,86	17,98	3,66	7,67
MgO	5,33	2,13	3,30	5,41	5,44
MnO	0,20	0,10	0,17	0,24	0,21
Na ₂ O	0,10	0,15	0,14	4,67	2,99
K ₂ O	0,09	0,07	0,05	1,20	1,10
H ₂ O*	9,43	7,88	6,45	4,41	3,95
CuO		3,41			
Total	100,00	100,21	99,80	99,90	100,17
Cu ppm	230		1900		1430
Zn ppm	60	54	72		125
SiO ₂ /CaO	239	3,19	2,42	15,03	6,74
CaO/Na ₂ O	160,30	99,06	128,42	0,78	2,56
Fe ₂ O ₃ /MgO	2,01	3,43	2,65	1,50	1,62

* Calculado como pérdida por ignición (incluye CO₂).

1 Parte alta de zona amigdaloidal (estéril).

2 Parte intermedia de zona amigdaloidal.

3 Parte baja de zona amigdaloidal.

4 Parte alta de zona afanítica.

5 Parte baja de zona afanítica.

Analistas: P. Martínez y O. Montero.

La zona amigdaloidal muestra aspecto celular, con una densidad de vesículas variable entre 1.8 y 2.5 vesículas por cm³. El tamaño medio de las vesículas es de 5 a 7 mm de longitud; se han observado algunas de hasta 2 cm. Sólo las más pequeñas son esféricas; en su mayoría son aproximadamente elipsoidales, aplanas paralelamente al plano de flujo.

Prácticamente todas las vesículas están unidas a sus vecinas por venillas finísimas, que imparten aspecto de microbrecha a la roca. Este factor, junto a la gran abundancia de vesículas, aumentó considerablemente la permeabilidad de la roca favoreciendo los procesos posteriores de recristalización por metamorfismo y de llenado de minerales en las vesículas.

En la Figura 8 se muestran esquemas de tres amigdalas típicas y la distribución de los minerales de relleno; (a) representa las amigdalas con cobre nativo más comunes; (b) representa amigdalas estériles o muy poco mineralizadas y (c) muestra la distribución de los minerales en amigdalas parcialmente oxidadas.

GENESIS DEL COBRE NATIVO...

El cobre nativo se encuentra comúnmente en la parte central de las amigdalas; en la masa fundamental se observa diseminado, aunque en pequeña cantidad, y en granos de tamaño inferior a 0,05 mm. La distribución del cobre en la zona amigdaloidal no es uniforme; se observan sectores de alta concentración adyacentes a sectores de igual aspecto pero casi estériles. Aun en una misma muestra de mano hay agrupaciones de amigdalas con abundante cobre nativo rodeadas por otras llenas sólo con minerales de ganga. Ensayos exploratorios señalan valores entre 1 y 3% de cobre.

Las asociaciones minerales en que se encuentra el cobre nativo son:

pumpellyita- cobre nativo

pumpellyita- cobre nativo- cuarzo

pumpellyita- cobre nativo- cuarzo- laumontita

pumpellyita- cuarzo- prehnita- cobre nativo

cuarzo- cobre nativo- laumontita

cuarzo- cobre nativo- prehnita- laumontita.

El orden de acumulación es aproximadamente el indicado en cada asociación, tomando en cuenta que el cobre nativo y la prehnita son parcialmente contemporáneos y que el cuarzo pudo depositarse a través de todo el período de mineralización. La clorita y la calcita pueden agregarse a cualquiera de estas asociaciones.

(b) Zona intermedia

Esta zona representa una transición entre la zona con abundantes amigdalas y la zona afanítica. La textura de la masa fundamental es igual a la de la zona afanítica, pero con baja densidad de vesículas, llenas principalmente con cuarzo. Es característica en estas vesículas la formación de un borde de segregación constituido por un material oscuro de grano muy fino con microlitos de plagioclasa pequeños. Según SMITH (1967) este borde de segregación se formaría antes de consolidarse la lava.

(c) Zona afanítica

Esta zona constituye la parte inferior de la colada, desgasificada antes del enfriamiento. No presenta vesículas ni microbrechización, por lo cual la permeabilidad de la roca fue muy inferior a la de la zona amigdaloidal, y por ende mucho menos afectada por el metamorfismo de muy bajo grado. Está constituida por plagioclasa (andesina-labradorita) parcialmente albitizada, piroxeno de grano muy fino que posiblemente sea diópsido, cuarzo y montmorillonita originada por alteración de vidrio.

El contenido de cobre de esta zona varía entre 50 y 1.000 ppm; sin embargo hay sectores donde se han producido concentraciones de 1% o más de cobre, posiblemente debido a efectos de mayor permeabilidad por fracturas o fallas.

(d) Recristalización de la roca huésped

La recristalización mineralógica en la roca huésped de la mineralización es más intensa que en las rocas no mineralizadas. Esto puede deberse a la mayor permeabilidad original del estrato que favoreció la circulación ascendente de solu-

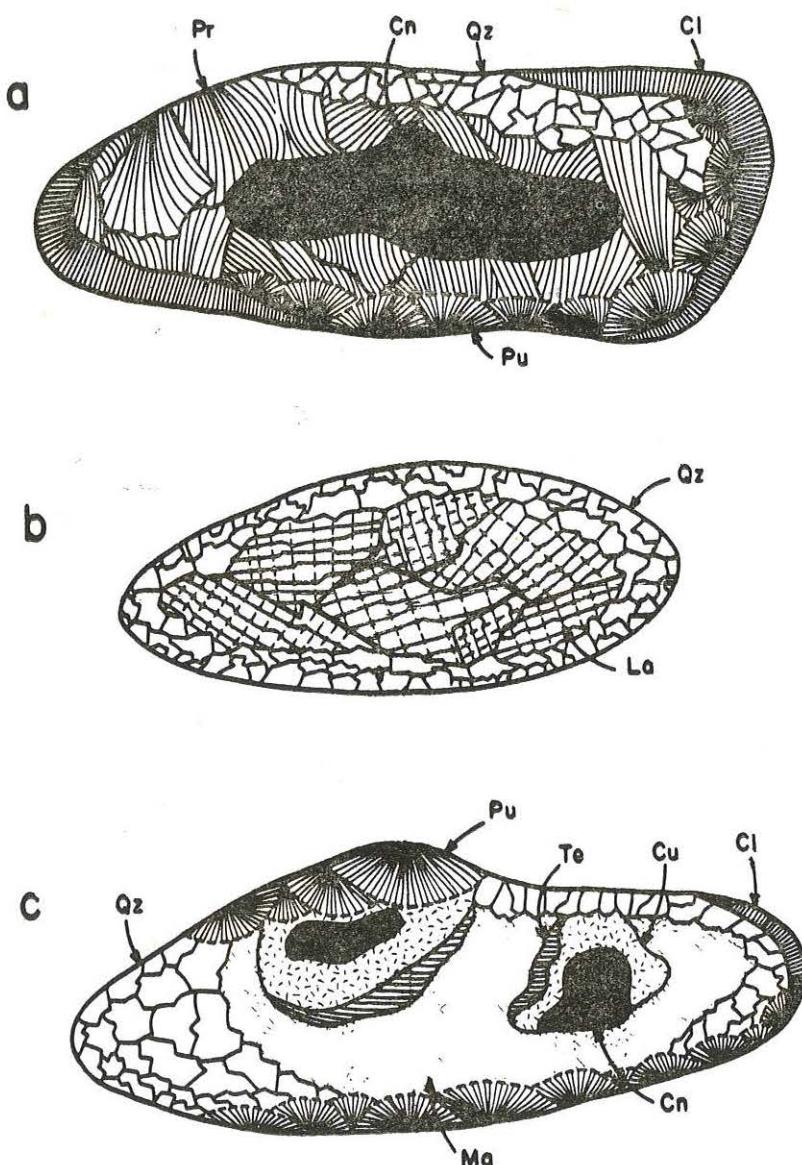


FIG. 8

Distribución de minerales en amígdalas típicas;
Cn: cobre nativo; Qz: cuarzo; Cl: clorita;
Pr: prehnita; Pu: pumpellyita; La: laumontita;
Cu: cuprita; Te: tenorita; Ma: malachita.

ciones acuosas calientes, originadas en zonas más profundas de la región sometida al metamorfismo de muy bajo grado.

En la zona amigdaloidal se produjo un reemplazo casi total de los minerales originales por la asociación pumpellyita-cuarzo; en menor proporción se encuentran también laumontita y prehnita.

En la zona afanítica la recristalización de la plagioclasa y piroxeno varía entre incipiente y leve; la asociación predominante es cuarzo-clorita-albita.

La recristalización de la roca y el relleno de las vesículas se efectuaron en el mismo período de tiempo, por lo que se relacionan estrechamente con la mineralización de cobre. Esta misma contemporaneidad entre alteración y mineralización es sugerida por BUTLER y BURBANK (1929) en los yacimientos de cobre nativo de Michigan.

La presencia de los minerales diagnósticos laumontita, prehnita y pumpellyita en una amplia sección de la Formación La Quinta en la Sierra de Perijá, permite postular el origen por metamorfismo de muy bajo grado de la recristalización que afecta al estrato mineralizado de Caño Tigre.

MINERALOGIA

Los minerales de cobre reconocidos en el yacimiento de Caño Tigre son: cobre nativo, djurleíta, digenita, calcopirita, covelina, cuprita, tenorita, crisocola, malaquita y azurita. Los minerales de ganga son: magnetita, pirita, hematita, cuarzo, calcedonia, pumpellyita, prehnita, laumontita, calcita, albita, sericitia y clorita.

Métodos de estudio:

El trabajo de campo consistió en un desmuestreo detallado de algunas calizatas, obteniendo muestras frescas para determinar la mineralogía primaria y muestras oxidadas para la secundaria. Las muestras fueron estudiadas bajo el microscopio polarizante en secciones finas y pulidas; en seis de ellas se efectuó una separación de minerales mediante líquidos pesados y separador magnético para su identificación por difractometría de rayos X. Se usó un difractómetro Phillips con radiación de Co K α .

Numerosos minerales opacos y transparentes fueron analizados cuantitativamente en secciones finas y pulidas cubiertas con una película de carbono, en una microsonda de electrones Cambridge Microscan 5. Se usó un voltaje de aceleración de 15 Kv para todos los elementos, excepto para Cu y Fe en los que se usó 25 Kv, una corriente en la muestra de 80 μ A, medida en biotita y un conteo de 10 segundos. La ubicación correcta del haz de electrones en especímenes pequeños se efectuó con imágenes de electrones secundarios en un tubo de rayos catódicos.

Los patrones usados fueron: biotita para Si, Al, Mg y K; granate para Fe y Ca; pirocloro y halita para Na; cobre puro para Cu; pirita para S; arsénico puro para As y plata pura para Ag.

Los resultados fueron transferidos a tarjetas perforadas y procesadas en un computador IBM-360 con el programa EMPADR VII de RUCKLIDGE y GASPARRINI (1969), para las correcciones de absorción, fluorescencia y factor de número atómico. Se efectuaron aproximadamente 200 análisis puntuales.

Mineralogía descriptiva:

Cobre nativo. Es el mineral metálico más abundante, principalmente en las amígdalas, en granos irregulares de hasta 3 mm de longitud, como fase final del relleno. También se observa diseminado en la masa fundamental, tanto en la zona amigdaloidal como en la afanítica, aunque en granos muy pequeños y escasos. En las amígdalas se encuentra siempre asociado con cuarzo, calcita, prehnita y/o pumellyita. Los análisis con microsonda han revelado impurezas de As (0.04%) y Ag (0.01%).

Djurleíta ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) y digenita ($\text{Cu}_{1.76}\text{S}$). La djurleíta aparece en granos de hasta 0,5 mm, asociada a venillas de cuarzo y también diseminada en granos de hasta 0,05 mm. Es muy escasa; presenta reemplazo en los bordes por digenita y covelina. La digenita constituye aquí una oxidación supergénica de la djurleíta como paso intermedio a la formación de malaquita u otro óxido de cobre. En la Tabla 3 se presentan dos análisis de djurleíta y uno de digenita efectuados con microsonda de electrones.

Es posible que la djurleíta no se haya formado como mineral primario, sino que constituya una inversión de calcosina de alta temperatura. Sin embargo, no ha sido factible confirmar esta suposición; en todo caso, de acuerdo a ROSEBOOM (1966) la djurleíta es estable únicamente a temperaturas inferiores a $93^\circ \pm 2^\circ \text{ C}$; a temperaturas superiores cambia a una mezcla de digenita alta y calcosina hexagonal. Otra posibilidad a considerar es que constituya un enriquecimiento secundario de cuppirita y/o pirita, pero no se han observado evidencias de ello.

TABLA 3

MICROANALISIS DE DJURLEITA Y DIGENITA

Muestra	Cu	S	Fe	Total
1	78,70	22,25	0,26	101,21
2	79,73	22,81	0,00	102,54
3	75,83	23,58	0,14	99,54

Porcentajes en peso.

1 y 2 djurleíta.

3 digenita.

Calcopirita (CuFeS_3): es muy escasa, sólo en dos muestras se han observado algunos granos de tamaño 0,05 a 0,01 mm. Presentan reemplazo parcial por covelina.

Covelina. (CuS). Se encuentra en muy pequeña cantidad reemplazando parcialmente a granos de djurleíta y cuppirita.

Cuppirita (Cu_2O). Se ha originado por oxidación del cobre nativo; aparece en granos irregulares rodeándolo. Se pueden observar secuencias completas de oxidación, desde incipiente en los bordes de los granos de cobre nativo, hasta completa en que sólo se encuentra cuppirita; los granos intermedios están representados por granos de cuppirita moteados de cobre nativo. En la Tabla 4 se presentan análisis con microsonda de granos de cuppirita.

TABLA 4

MICROANALISIS DE CUPRITA

Muestra	Cu%	Fe%	S%	Ag%	Au%	As%	Ca%
1	87,68	—	0,01	—	—	—	0,02
2	88,09	—	—	—	—	—	0,06
3	87,55	0,02	0,02	0,01	0,05	0,54	0,04
Cu_2O							88,80

Porcentajes en peso.

Tenorita (CuO). Se ha formado por oxidación de la cuppirita; aparece como película rodeando parcialmente a los granos de cuppirita.

Otros óxidos de cobre: Se aprecian crisocola ($\text{CuOSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) y azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) en venillas y algunas vesículas, como resultado de la disolución del cobre nativo y cuppirita por aguas meteoricas, y la sedimentación del silicato y carbonatos hidratados de cobre por reacción con soluciones silicatadas y carbonatadas respectivamente.

Magnetita: se presenta como mineral primario de la roca; la mayoría de los granos muestran leve alteración a hematita. Los análisis con microsonda han revelado un contenido de TiO_2 de 3 a 5% y hasta 7% de Cr_2O_3 .

Pirita: es escasa; solamente se han encontrado trazas de pirita en algunas muestras de la zona amigdaloidal. En la zona afanítica se encuentra diseminada en la masa fundamental.

Hematita: es escasa; se presenta diseminada en la masa fundamental o como reemplazo de magnetita.

Cuarzo: muy abundante, constituyendo hasta 25% de la roca, tanto en amígdalas como en venillas y en la masa fundamental. Aparece en cuatro formas: (a) granos individuales de 0,1 a 1 mm; (b) masas densas de granos muy finos; (c) esferulitos aislados en la masa fundamental o agrupados en amígdalas y (d) como calcedonia en los bordes de algunas amígdalas.

Pumpellyita ($\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Fe}^{+2},\text{Mn})(\text{Al},\text{Fe}^{+3},\text{Ti})_5\text{O(OH}_3\text{)}(\text{Si}_2\text{O}_7\text{)}_2\cdot(\text{SiO}_4\text{)}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$). Es un mineral característico de metamorfismo de bajo grado y alteración de espinas. En el yacimiento de Caño Tigre es el más abundante en la zona amigdaloidal, llegando a constituir hasta 65% de la roca. Reemplaza a los cristales de plagioclasa según pseudomorfos y a la matriz en masas de cristales pequeños sin orientación preferente; como relleno de vesículas y venillas muestra estructura radial acicular. En la Tabla 5 se presentan los análisis promedios de tres muestras de pumpellyita efectuados con microsonda.

Al comparar estos resultados con los publicados por otros autores se observa una variación, debido a una mayor cantidad de agua de combinación y posiblemente a reemplazos diadóicos; comparando con SURDAM (1969) la pumpellyita de Caño Tigre tiene algo menos de sílice, calcio y alúmina, y más agua y magnesio; comparando con los análisis presentados por DEER *et al.* (1962), contiene menos sílice, alúmina y calcio, más hierro y agua.

En la Figura 9 se muestra la ubicación de la pumpellyita de Caño Tigre en un diagrama de variación.

La pumpellyita con alto contenido de hierro ha sido designada julgoldita por MOORE (1971) y julgoldita (Fe'') por PASSAGLIA y GOTTAARDI (1973). Variaciones en el contenido de hierro ferroso y férrico han recibido también el nombre de ferropumpellyita, ferripumpellyita, oxypumpellyita y oxijulgoldita (MOORE, 1971). Aunque la pumpellyita de Caño Tigre tiene un alto contenido de hierro, no es posible clasificarla según los esquemas de estos autores debido a que los análisis con microsonda sólo indican hierro total.

Prehnita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$): es un filosilicato que se presenta como mineral hidrotermal en venillas y amígdalas de rocas volcánicas básicas y como reemplazo de plagioclasa. Cuando es producto de metamorfismo de bajo grado se asocia con pumpellyita y/o zeolitas de calcio. En el yacimiento de Caño Tigre se presenta como alteración de la plagioclasa cálcica y vidrio, y como relleno de vesículas y vetillas. Aparece en forma de agregados de listones y fibras. En la tabla 5 se señalan los análisis promedios de tres muestras de prehnita en amígdalas.

El análisis químico revela un alto contenido de hierro (promedio de 5.99% en peso). Esta variación de la fórmula de la prehnita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (DEER *et al.*, 1962) indica la existencia de una solución sólida entre ese extremo y $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Según SURDAM (1973) en el Grupo Karmutsen la prehnita con alto contenido de hierro se ha formado a partir de vidrio rico en hierro. En la Figura 9 se muestra un diagrama de variación de la prehnita de Caño Tigre.

Laumontita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$): Es un tectosilicato del grupo de las zeolitas de calcio. Se le considera actualmente como el mineral de metamorfismo de menor temperatura; junto con cuarzo forma la asociación mineralógica inicial del metamorfismo. Constituye además un indicador de presión de agua inferior a 3 kb (WINKLER, 1976). En el yacimiento de Caño Tigre aparece como relleno de vesículas y vetillas, asociada con cuarzo. Presenta hábito fibroso prismático. La mayor parte de la laumontita es posterior a la sedimentación del cobre nativo; en las amígdalas con laumontita, el cobre nativo se ubica preferentemente en los bordes. En la Tabla 5 se señalan tres análisis promedios de laumontita en amígdalas.

TABLA 5
MICROANALISIS DE PUMPELLITA, PREHNITA Y LAUMONTITA, Y PROPORCIONES ATOMICAS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	35,47	36,29	35,67	44,08	44,79	46,74	51,57	53,10	52,33
Al_2O_3	17,79	16,99	15,75	19,74	18,79	18,47	21,59	21,43	21,40
CaO	16,92	16,00	15,90	23,52	23,21	22,91	10,51	9,74	10,40
Fe_2O_3 *	14,69	12,40	13,85	5,98	6,04	5,94	0,34	0,09	0,00
Na_2O	0,06	0,08	0,10	0,10	0,07	0,08	0,05	0,08	0,09
MgO	1,84	2,79	1,99	0,00	0,01	0,01	0,07	0,01	0,00
K_2O	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,21	0,16	0,39
CuO	0,17	0,30	0,34	0,09	0,03	0,04	0,93	0,09	0,02
Total	86,95	84,86	83,61	93,52	92,08	94,20	85,26	84,70	84,63
H_2O^*	13,05	15,14	16,39	6,48	7,02	5,80	14,74	15,30	15,37
Número de iones en base a 24 (O_-OH)									
Si	4,64	4,62	4,51	5,98	6,04	6,34	6,09	6,19	6,12
Al	2,74	2,55	2,35	3,16	2,99	2,96	3,01	2,94	2,95
Ca	2,45	2,18	2,15	3,42	3,35	3,33	1,33	1,22	1,30
Fe	1,45	1,19	1,32	0,61	0,61	0,61	0,03	0,01	0,00
Mg	0,36	0,53	0,37	—	—	—	—	—	—

* hierro total como Fe_2O_3

* por diferencia a 100%
1 pumpellyita en reemplazo de cristal de plagioclasa
2-3 pumpellyita en venilla
4-5-6 laumontita en amígdalas
7-8-9 prehnita en amígdalas

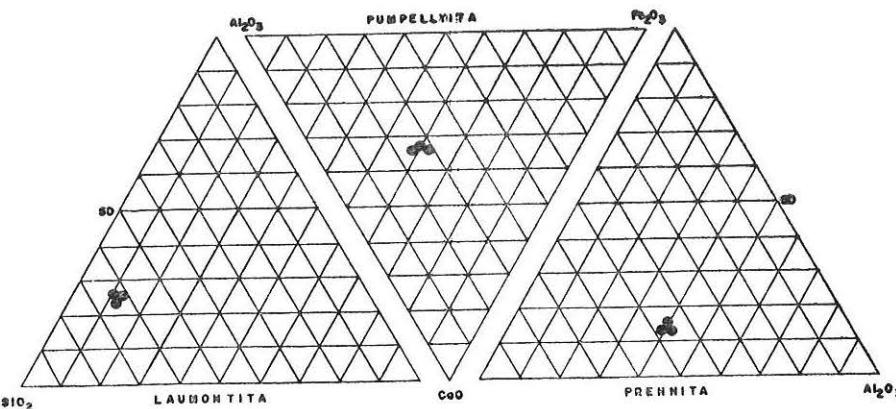


FIG. 9

Diagrama ternario de variación de laumontita, pumpellyita y prehnita de Caño Tigre.

Calcita: abunda en algunos sectores del yacimiento formando el relleno principal de las vesículas y también en venillas; en otros sectores no se observa.

Albita: es escasa en la zona mineralizada; sólo se encuentra como relictos en sectores con menos alteración a pumpellyita.

Sericita: se encuentra en el borde de algunas amígdalas asociada principalmente a cuarzo y pumpellyita.

PARAGENESIS

Las características y las relaciones texturales proporcionan una base para interpretar la secuencia paragenética del yacimiento. La secuencia generalizada de los minerales se representa gráficamente en la Figura 10.

La primera etapa se observa actualmente en la zona afanítica del estrato donde la recristalización por metamorfismo fue incipiente. Esta etapa constituye la cristalización de plagioclasa, piroxeno, magnetita y pequeñas cantidades de sulfuros y cobre nativo a partir del magma extrusionado. Se forma vidrio en la masa fundamental, rodeando los cristalitos y se originan las vesículas por burbujas de gas.

La segunda etapa se observa en rocas frescas de la zona amigdaloidal; se originó durante el metamorfismo de bajo grado que afectó fuertemente a esa zona por su alta permeabilidad y porosidad. Se produjo recristalización parcial a total de los fenocristales y masa fundamental y se llenaron las vesículas con los mismos minerales. Se produjo la migración y resedimentación del cobre. La formación de clorita en los bordes de la vesículas se inició, posiblemente, antes del metamorfismo, así como la alteración parcial de los fenocristales de plagioclasa a sericita.

MINERAL	ETAPA DE CRISTALIZACION	ETAPA DE RECRYSTALIZACION Y CONCENTRACION	ETAPA SUPERGENICA
PLAGIOCLASA	—		
PIROXENO	—		
MAGNETITA	—		
PIRITA	—		
CALCOPIRITA	—		
DJURLEITA (?)	—		
CUARZO		—	
CLORITA	—		
SERICITA	—		
ALBITA	—		
HEMATITA		—	
PUMPELLYITA		—	—
PREHNITA		—	
COBRE NATIVO	—	—	
CALCITA		—	—
LAUMONTITA		—	—
CALCEDONIA		—	
DIGENITA			—
COVELINA			—
CUPRITA			—
TENORITA			—
CRISOLOLA			—
MALAQUITA			—
AZURITA			—

FIG. 10

Paragénesis mineral del yacimiento de Caño Tigre.

La tercera etapa se observa en muestras oxidadas; se relaciona a la meteorización que afecta a las rocas una vez expuestas a los agentes atmosféricos. El cobre nativo se oxida parcialmente a cuprita y tenorita y luego a crisocola, malaquita y azurita. La djurleita y la calcopirita sufren alteración supergénica con reemplazo por digenita y covelina.

En la Figura 11 se muestra esquemáticamente la variación vertical de la composición mineralógica del estrato volcánico considerando únicamente los componentes minerales mayores. La arcilla, del tipo montmorillonita, que se encuentra

en la zona afanítica e intermedia, y escasamente en la amigdaloidal, se ha originado por desvitrificación.

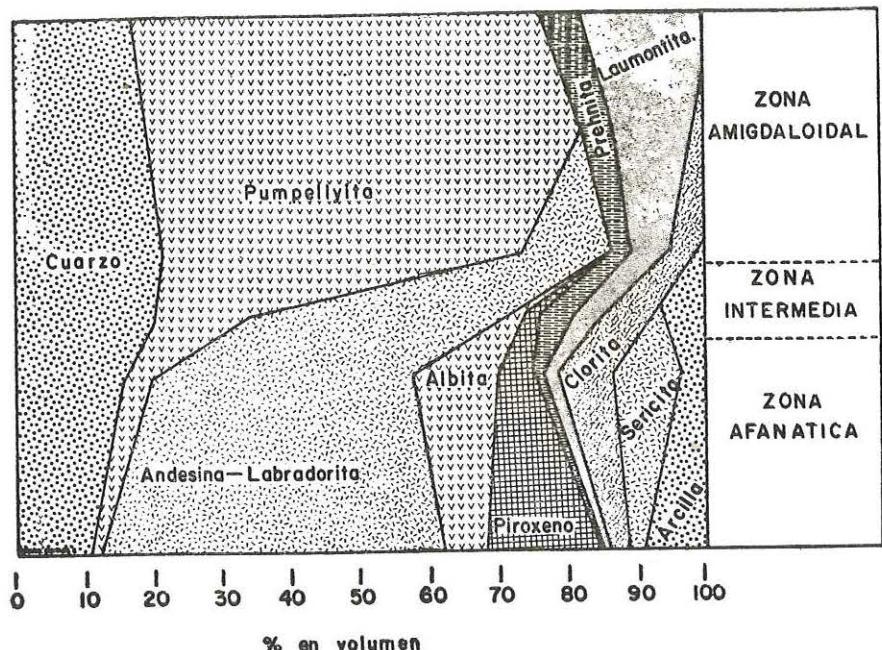


FIG. 11

Variación vertical de la composición mineralógica.

GENESIS DEL YACIMIENTO

La presencia de cobre nativo en rocas volcánicas ha sido señalada por varios autores en diversos lugares del mundo. BUTLER y BURBANK (1929) y CORNWALL (1959) presentan reseñas detalladas sobre muchas de ellas. Entre las discusiones sobre el origen del cobre nativo en estas rocas se destacan las de CORNWALL (1956), STOIBER y DAVIDSON (1959), WHITE (1968), SURDAM (1968) y JOLLY (1974).

Cambios químicos en el estrato mineralizado

La composición química del estrato después de la consolidación debió ser relativamente homogénea, con variaciones leves debidas a diferenciación química y gravitacional durante la extrusión y enfriamiento, a diferentes grados de asimilación de compuestos volátiles y agua, etc. En consecuencia, las considerables diferencias químicas observadas entre la zona amigdaloidal mineralizada y la zona afanítica (Tabla 2 y Fig. 8) deben explicarse como originadas por un proceso

posterior. La evidencia de metamorfismo de muy bajo grado en las rocas de la región permite atribuir la recristalización y los cambios químicos del estrato a un metamorfismo diferencial, que fue intenso en la zona vesicular debido a la alta porosidad y permeabilidad. La porosidad inicial de esta zona se estima en 20 a 30% en base al volumen de vesículas; la permeabilidad, que inicialmente debió ser baja, aumentó notablemente por microbrechamiento atribuido a esfuerzos durante la etapa orogénica del Eoceno superior. La zona afanítica, por la ausencia de vesículas, tuvo una porosidad inicial casi nula y se comportó en forma competente sin brechizarse. En consecuencia, durante el metamorfismo se produjo una redistribución de los componentes químicos en la zona amigdaloidal permeable; en las zonas más profundas cierta cantidad de material fue liberada por reacciones de transformación mineralógica (Ej. prehnita = pumpellyita + cuarzo + CaO) y transportada a otro sitio donde produjo minerales secundarios por reacción con minerales preexistentes, o por relleno de espacios (vesículas o fracturas). La fuerte hidratación sufrida por la zona amigdaloidal, así como la existencia de fracturas y poros, revela que durante el metamorfismo de esta roca la presión de fluidos fue menor que la presión total y por lo tanto hubo gradientes de presión de fluidos que serían los causantes de la redistribución química. Esto indica además una profundidad de enterramiento baja, posiblemente de 4 a 6 kms.

De la Tabla 2 y Figura 7 se desprende que en la zona amigdaloidal hubo eliminación prácticamente total de sodio y potasio, disminución de sílice y aporte externo de calcio y agua.

Epooca de acumulación del cobre

La estrecha asociación entre el cobre nativo y la asociación laumontita-pumpellyita-prehnita, permite postular un período contemporáneo de sedimentación del cobre y el metamorfismo de muy bajo grado.

Según la secuencia paragenética observada en el yacimiento (Fig. 11) el cobre nativo se depositó simultáneamente con la prehnita y parte de la pumpellyita y es anterior a la mayor parte de la laumontita.

Posteriormente al relleno de las vesículas, las fracturas fueron selladas con una mineralización en la que predomina el cuarzo. Este autosellado impediría cambios posteriores en el contenido mineralógico, hasta el momento de quedar el estrato expuesto a los procesos de meteorización.

Fuente de origen del cobre

Según CORNWALL (1956) la asociación universalmente característica del cobre nativo con lavas sugiere que cuando éste se concentra en lavas o adyacente a ellas, su origen debió ser la lava misma, antes que algún cuerpo intrusivo remoto. En los yacimientos de cobre nativo del distrito del Lago Superior, LINDGREN (1933) y CORNWALL (1956) postulan las lavas como fuente de origen del cobre, posteriormente concentrado para formar los yacimientos actuales.

La zona afanítica del estrato mineralizado de Caño Tigre, que aparentemente ha mantenido su composición química total sin variaciones notables, tiene un

contenido de cobre en trazas entre 50 y 1.000 ppm. Este cobre, que habría sido un componente del magma original, se depositó durante el enfriamiento de la colada como djurleíta y calcopirita mientras hubo suficiente azufre; luego por la oxidación (SO_2) y volatilización de éste, continuó depositándose como cobre nativo, atrapado en la masa fundamental.

Formación del yacimiento

Cualquier hipótesis sobre el mecanismo que concentró al cobre en la zona amigdaloidal, a partir de un contenido en trazas anormalmente alto, debe explicar la causa de la liberación del cobre, el medio y forma de transporte, y el mecanismo de acumulación. A continuación se exponen algunas conjeturas sobre estos problemas:

a) *Liberación del cobre:* La intensa transformación mineralógica sufrida por la roca en la zona amigdaloidal atestigua que en algún momento las moléculas de cobre atrapadas entre granos de otros minerales, o contenidos en sus estructuras cristalinas, quedaron en contacto con soluciones acuosas calientes. STOIBER y DAVIDSON (1959) sugieren que el cobre contenido en basaltos puede ser liberado durante el proceso de pumpellyitización. En el yacimiento de Caño Tigre esta alteración es la dominante en la zona mineralizada del estrato.

b) *Transporte del cobre:* Tanto el metamorfismo como la liberación y transporte del cobre requieren un aporte de agua. El agua necesaria para este proceso pudo ser el agua conata en los poros, vesículas y fracturas de la roca volcánica. Estas aguas contienen normalmente cierta cantidad de cloruro de sodio y carbonatos en solución, que proporcionarían el cloro o el carbonato para el transporte en forma de complejos clorurados o carbonatados. A medida que se produce el enterramiento del estrato, por acumulación de nuevos sedimentos y lavas, se origina un aumento de la temperatura y actividad del agua ($a_{\text{H}_2\text{O}}$); bajo estas condiciones las soluciones acuosas serían capaces de disolver parte del cobre y transportarlo. HELGESON (1969), BROWN (1971) y recientemente ROSE (1976) han demostrado la capacidad de los complejos clorurados para disolver y transportar cobre a temperaturas tanto altas como menores de 75° C. SEWARD (1976) probó experimentalmente la capacidad de los complejos clorurados de transportar y depositar plata a partir de soluciones hidrotermales. HELGESON (1964) menciona además la posible importancia de los complejos carbonatados en el transporte de metales en soluciones ricas en CO_2 o en soluciones alcalinas (durante el metamorfismo de bajo grado las condiciones de pH son, por lo general, levemente alcalinas). Otro aporte de agua pudo ser la deshidratación de rocas en profundidad, donde la presión de fluidos era similar a la presión total.

JOLLY (1969), en base a datos proporcionados por HELGESON (1960, tablas 10 y 14) sobre coeficientes de actividad y productos de actividad para Cu^+ en solución de cloruro de sodio 3 molal, calculó las solubilidades de Cu^+ a diversas temperaturas (Tabla 6). De las concentraciones obtenidas a temperaturas entre 150° y 250° se deduce que sólo a partir de aproximadamente 230° se dispone de una solubilidad suficiente para el transporte de cantidades significativas de cobre.

TABLA 6

CONCENTRACION DE Cu^+ EN SOLUCION NaCl TRES MOLAL

Variable	100°	150°	200°	250°	300°
log. K_t	12,09	11,10	7,69	7,07	6,61
log. γ_i	-5,75	-5,8	-6,3	-6,8	-7,5
log. a_{H^+}	-7,2	-7,2	-7,2	-7,2	-7,2
log. $f\text{O}_2$	-68,86	-62,26	-37,90	-32,88	-28,70
log. M_{cu^+}	-6,58	-5,86	-2,69	-1,55	-0,27
log. C_{cu^+}	-1,78	-1,06	2,11	3,25	4,53
ppm C_{cu^+}	0,02	0,09	129,70	1.790,0	34.123,0

K_t : producto de actividad; γ_i : coeficiente de actividad; a_{H^+} : actividad del ión hidrógeno; $f\text{O}_2$: fugacidad de oxígeno; M_{cu^+} : modalidad de equilibrio de Cu^+ ; C_{cu^+} : concentración en ppm.

Tomado de JOLLY (1974, Tabla 2).

En Caño Tigre, el cobre liberado durante la recristalización mineralógica habría migrado en solución junto a otros compuestos, a zonas de menor presión de fluidos y menor T° dentro del mismo estrato. Esta movilidad estaría permitida por la alta permeabilidad de la zona vesicular. La migración y concentración en el mismo estrato pudo efectuarse únicamente buzamiento arriba, lo que indicaría que la mineralización, y por lo tanto el metamorfismo, se desarrollaron durante o posteriormente a la orogenia que plegó a las rocas estratificadas. La ausencia de mineralización cuprífera en las arcosas finas supra- e infrayacentes al estrato mineralizado, se debería al sellado de la porosidad intergranular por minerales cementantes de arcilla y a la recristalización autigénica del cuarzo detrítico. Si no hubo, durante la etapa de transporte, una fuente de aporte constante de agua, es posible presumir (por la irregularidad de la mineralización) la existencia de movimiento convectivo local de agua a lo largo del estrato inclinado, desde las zonas calientes más profundas, hacia la parte alta más fría, y un retorno del agua menos caliente, depositando minerales.

c) *Mecanismo de sedimentación:* Los mecanismos de sedimentación de minerales a partir de soluciones complejas han sido extensamente discutidos por HELGESON (1964) y HELGESON y GARRELS (1968). La sucesión paragenética reconocida en el yacimiento ha sido determinada por variaciones en los parámetros termodinámicos que establecen el equilibrio químico de la solución mineralizadora; estas variaciones pueden deberse a disminución de la presión y/o temperatura y a la reactividad de la roca-caja.

La sucesión y traslape de minerales críticos tales como laumontita, pumpellyita y prehnita han sido explicados por SURDAM (1973) en términos de las actividades de las especies iónicas de la fase acuosa ($a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{SiO}_4^{4-}}$ y $a_{\text{Ca}^{2+}}$). La sedimentación del cobre nativo en una etapa restringida permite considerarlo como producto del metamorfismo, al igual que la laumontita o pumpellyita, y relacionar su deposición a la actividad del ión Cu y a cambios en la estabilidad iónica de la solución.

Su presencia o ausencia en las asociaciones de metamorfismo de bajo grado se debería exclusivamente a la disponibilidad de una fuente de origen. Esta hipótesis está avalada por la notable asociación entre el cobre nativo y las lavas básicas con metamorfismo de bajo grado de la facies o asociación laumontita-prehnita-pumpellyita.

El yacimiento del Caño Tigre, así como otros yacimientos de cobre nativo que se descubran en el futuro, pueden ubicarse en un modelo de zonación mineralógica vertical según los minerales o asociaciones de minerales que predominen entre clorita, pumpellyita, prehnita, laumontita, cuarzo, albita y posiblemente epidoto. La zona de pumpellyita-cuarzo es la más propicia para contener mineralización de cobre; en cambio, hacia arriba la presencia de abundante laumontita señala zonas poco favorables. Por otra parte, la aparición de epidoto señalaría zonas profundas igualmente menos favorables. La prehnita es relativamente importante, como indicador de cobre, cuando predomina como relleno de espacios (amígdalas, poros o venillas).

Es posible estimar tentativamente la temperatura de formación del yacimiento en base a los campos de estabilidad de los minerales que acompañan al cobre. LIOU (1971) limita la estabilidad de la facies prehnita-pumpellyita a temperaturas entre 250° y 380° C. WINKLER (1976) establece una gama de aproximadamente 200° a 300° C para el metamorfismo de muy bajo grado con presencia de laumontita, que indica una presión inferior a 3 kb. RUSINOV (1965) indica que la transición de laumontita a prehnita tendría lugar a temperaturas de unos 200° C.

La temperatura de metamorfismo de la secuencia expuesta de rocas afectadas por los cambios mineralógicos *puede estimarse en 200 a 250° C* en base al predominio de laumontita sobre prehnita y pumpellyita. En el yacimiento, la alta permeabilidad de la roca permitió la circulación de fluidos de mayor temperatura, generados en zonas más profundas, originando una mineralogía de mayor temperatura. En consecuencia, para la acumulación del cobre y de los minerales metamórficos asociados, se postula una gama de temperaturas de formación de 200 a 300° C.

CONCLUSIONES

1) Las rocas volcánicas y sedimentarias de la Formación La Quinta en la Sierra de Perijá fueron sometidas a metamorfismo de muy bajo grado, que de acuerdo a la permeabilidad y reactividad de la roca varió entre incipiente y fuerte. La recristalización mineralógica se caracteriza en las rocas volcánicas máficas por la asociación: cuarzo-clorita-pumpellyita-laumontita-prehnita-calcita.

2) En el estrato mineralizado de Caño Tigre la recristalización de la roca huésped y del relleno de las vesículas con minerales secundarios y cobre nativo, fueron procesos contemporáneos ocasionados por el metamorfismo. El cobre vino originalmente con la lava como elemento traza y posteriormente se concentró en la zona amigdaloidal mediante fluidos hidrotermales de origen metamórfico.

3) La permeabilidad de la roca en la época del metamorfismo fue el principal control de la intensidad de la recristalización y concentración del cobre en la zona amigdaloidal.

4) Es necesario investigar los aspectos petrológicos, geoquímicos y geocronológicos de las posibles relaciones entre el volcanismo de la Formación La Quinta y algunos de los cuerpos intrusivos de la región.

5) De acuerdo al origen postulado para el yacimiento de Caño Tigre, hay buenas perspectivas de presencia de depósitos similares en las rocas volcánicas de la Formación La Quinta de la Sierra de Perijá.

6) La prospección de nuevos yacimientos de cobre nativo debe basarse inicialmente en la ubicación de áreas con rocas básicas, y en ellas determinar los gradientes de metamorfismo y de hidratación.

7) No hay indicios de problemas serios en el tratamiento mineralúrgico de la mena del yacimiento, a pesar de la tenacidad del cobre nativo. El tamaño de grano varía de 0.2 a 5 mm con un promedio estimado de 1 mm. El cobre nativo es fácilmente flotable y pueden emplearse métodos combinados de concentración por gravedad para las partículas grandes, y flotación para las menores.

AGRADECIMIENTOS

El suscripto expresa su agradecimiento a los Geólogos Cecilia Martín F., Peter Moticska, Sonia Vogel, Eduardo Moya y César Figueroa por su amplia colaboración. Los análisis con microsonda de electrones y los difractogramas de rayos X se efectuaron con la ayuda de los Técnicos Martín Davidson y Oswaldo Leguizamón respectivamente.

REFERENCIAS

- BENEDETTO, G. A. y ODREMAN, O. (1977). *Nuevas evidencias paleontológicas en la Formación La Quinta, su edad y correlaciones con las unidades aflorantes en la Sierra de Perijá y Cordillera Oriental de Colombia*. V Cong. Geol. Venez., Caracas, 1977, Mem., I, 87-106.
- BRANCH, C. D. (1967). *Genesis of magma for acid calc-alkaline volcano-plutonic formations*. Tectonophysics, 4, 83-100.
- BROWN, A. C. (1971). *Zoning in the White Pine copper deposit, Ontonagon County, Michigan*. Econ. Geol., 66, 543-573.
- BOWEN, J. M. (1972). *Estratigrafía del pre-Cretácico en la parte norte de la Sierra de Perijá*. IV Cong. Geol. Venez., Caracas, 1969, Mem., II, 729-760.
- BUTLER, B. S. y BURBANK, W. S. (1929). *The copper deposits of Michigan*. U.S.G.S. Prof. Paper 144.
- CORNWALL, H. R. (1956). *A summary of ideas on the origin of native copper deposits*. Econ. Geol., 51, 615-631.
- COOMBS, D. S. (1960). *Lower grade mineral facies in New Zealand*, 21st Int. Geol. Cong., Copenhagen, 1960, Sec. 13, 339-351.
- (1961). *Some recent work on the lower grades of metamorphism*. Austral. J. Sci., 24, 203-215.
- — —, HORODYNSKI, R. J. y NAYLOR, R. S. (1970). *Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in Northern Maine*. Amer. J. Sci., 268, 142-156.

- CHAMPETIER, G., PAGNACCO, P., RADELLI, L. y WEECKSTEEN, G. (1963). *Geología y mineralizaciones cupríferas de la Serranía de Perijá, entre Bucaramanga y Villanueva, Departamento del Magdalena, Intendencia de la Goajira*. Serv. Geol. Nac. Colomb., Bol. Geol., 11, 133-188.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMAN, J. (1962). *Rock-Forming Minerals*, V.1-3. Longmans, London.
- GEYER, O. F. (1977). *El Jurásico de las penínsulas de la Goajira (Colombia) y de Paraguana (Venezuela)*. VIII Conf. Geol. Caribe, Curacao, 1977, Abstracts, 57-58.
- GONZALEZ, P. L. y ORTIZ, H. L. (1976). *Geología de la región Machiques-Río Negro, Distrito Perijá, Estado Zulia*. II Cong. Latinoam. Geol., Caracas, 1973, Mem., II, 527-540.
- HASHIMOTO, M. (1956). *On the prehnite-pumpellyite metagreywacke facies*. Geol. Soc. Japan J., 72, 253-265.
- HEA, J. P. y WHITMAN, A. B. (1960). *Estratigrafía y petrología de los sedimentos pre-cretácicos de la parte nor-central de la Sierra de Perijá, Estado Zulia, Venezuela*. III Cong. Geol. Venez., Caracas, 1959, Mem., I, 351-376.
- HELGESON, H. C. (1964). *Complexing and Hydrothermal Ore Deposition*. Pergamon Press, New York-London, 128 p.
- (1969). *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. Am. J. Sci., 267, 729-804.
- and GARRELS, R. M. (1968). *Hydrothermal transport and deposition of gold*. Econ. Geol., 63, 622-635.
- IRVINE, T. M. y BARAGAR, W. R. A. (1971). *A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks*. Canad. J. Earth Sci., 8, 523-548.
- IRVING, E. M. (1975). *Structural evolution of the Northernmost Andes, Colombia*. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 846, Washington, 47 p.
- JOLLY, W. T. (1974). *Behavior of Cu, Zn, and Ni during prehnite-pumpellyite rank metamorphism of the Keweenawan basalts, Northern Michigan*. Econ. Geol., 69, 118-125.
- y SMITH, R. E. (1972). *Degradation and metamorphic differentiation of the Keweenawan tholeiitic lavas of northern Michigan, U.S.A.* J. Petrol., 13, 273-309.
- KUNDIG, E. (1938). *Las rocas pre-cretácicas de los Andes Centrales de Venezuela, con algunas observaciones sobre su tectónica*. Bol. Geol. y Min., Venezuela, 2, 21-43.
- LFVI, B. (1969). *Burial metamorphism of a Cretaceous volcanic sequence west from Santiago, Chile*. Contr. Mineral. Petrol., 24, 30-49.
- (1970). *Burial metamorphic episodes in the Andean geosyncline, Central Chile*. Geol. Rundsch., 59, 994-1013.
- LIDDLE, R. A. (1946). *The Geology of Venezuela and Trinidad*, 2da. ed. Paleont. Res. Inst., Ithaca, New York, 890 p.
- LINDGREN, W. (1933). *Mineral Deposits*. McGraw-Hill Book Co., New York, 930 p.
- LOIU, J. G. (1971). *Synthesis and stability relations of prehnite*. Am. Mineral., 56, 507-531.
- MARTIN F., C. (1968). *Edades isotópicas de rocas venezolanas*. Bol. Geol., Caracas, 10(19), 356-380.
- (1969). *Mapa Tectónico de Venezuela*. Dir. Geol., Min. Minas e Hidrocarburos, Caracas.
- MILLER, J. B. (1960). *Directrices tectónicas en la Sierra de Perijá y partes adyacentes de Venezuela y Colombia*. III Cong. Geol. Venez., Caracas, 1959, Mem., II, 685-716.

- MOORE, P. B. (1971). *Julgoldite, the Fe²⁺-Fe³⁺ dominant pumpellyite*. Lithos, 4, 93-99.
- MOTICKA, P. (1975). *Complejo volcánico-plutónico de El Totumo-Inciarte, Sierra de Perijá*. II Cong. Latinoam. Geol., Caracas, 1973, Mem., I, 306-311.
- MOYA, E. y FIGUEROA, C. (1976). *Mineralizaciones cupríferas en la Sierra de Perijá, Estado Zulia, Venezuela*. Min. Minas e Hidrocarburos, Dirección de Geología, Caracas.
- y VITERI, E. (1977). *Nuevas evidencias sobre magmatismo y metalogénesis en el complejo volcánico-plutónico de El Totumo-Inciarte, Sierra de Perijá, Estado Zulia*. V Cong. Geol. Venez., Caracas, 1977, Mem., II, 693-711.
- ODREMAN, O. y BENEDETTO, G. A. (1977). *Paleontología y edad de la Formación Tinacoa, Sierra de Perijá, Estado Zulia*. V Cong. Geol. Venez., Caracas, 1977, Mem., I, 15-32.
- ORTIZ, H. G. (1977). *Geología de las cabeceras de los ríos Palmar y Lajas, Sierra de Perijá, Estado Zulia*. V Cong. Geol. Venez., Caracas, 1977, Mem., I, 315-325.
- PAGNACCO, P. F. (1962). *Cupriferous mineralizations in the Serranía de Perijá between Codazzi and Molino*. Geol. Colom., 2, 5-13.
- PASSAGLIA, E. y GOTTLARDE, G. (1973). *Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and julgoldites*. Canad. Mineral., 12, 219-223.
- RADELLI, L. (1967). *Geologie des Andes Colombiennes*. Grenoble Fac. Sci. Lab. Geol., Mem., 6, 471 p.
- ROSE, A. W. (1976). *The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-beds copper and related deposits*. Econ. Geol., 71, 1036-1048.
- ROSEBOOM, E. H. (1966). *An investigation of the system Cu-S in some natural copper sulfides between 250° and 700° C*. Econ. Geol., 61, 641-672.
- RUCKLIDGE, J. y GASPARRINI, E. L. (1969). *EMPADR VII: Specifications of a computer program for processing electron microprobe analytical data*. Dept. Geology, Univ. Toronto, Canada.
- RUSINOV, V. L. (1965). *On prehnite finds and the clastic nature of epidote in rocks of some areas of contemporary hydrothermal metamorphism*. Izvest. Akad. Nauk. U.S.S.R., Geol. Serv., 2, 33-43.
- SEKI, Y. (1961). *Pumpellyite in low-grade metamorphism*. J. Petrol., 2 (3), 407-423.
- (1965). *Prehnite in low-grade metamorphism*. Saitama Univ. Sci. Rept., B., 5, 29-43.
- SMITH, R. E. (1967). *Segregation vesicles in basaltic lava*. Am. J. Sci., 265, 696-713.
- (1969). *Zones of progressive regional burial metamorphism in part of the Tasman Geosyncline, Eastern Australia*. J. Petrol., 10, 144-163.
- STOIBER, R. E. y DAVIDSON, E. S. (1959). *Amigdole mineral zoning in the Portage Lake Lava Series, Michigan copper district*. Econ. Geol., 54, 1250-1277; 1444-1460.
- SURDAM, R. C. (1968). *Origin of native copper and hematite in the Karmutsen Group, Vancouver Island*, B. C. Econ. Geol., 63, 961-966.
- (1969). *Electron microprobe study of prehnite and pumpellyite from the Karmutsen Group, Vancouver Island*, B. C. Am. Mineral., 54, 256-266.
- (1973). *Low-grade metamorphism of tuffaceous rocks in the Karmutsen Group, Vancouver Island*, B. C. Geol. Soc. Am. Bull., 84, 1911-1922.
- SUTTON, F. A. (1946). *Geology of Maracaibo Basin, Venezuela*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 30, 1621-1741.