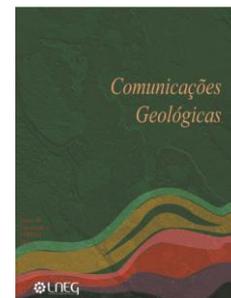


## Níveis quartzo-moscovíticos intercalados nos quartzitos ferríferos do Ordovícico Inferior do sinclínório de Moncorvo (NE Portugal): um exemplo de depósitos metassedimentares vulcanogénicos?

### Interbedded quartz-muscovite layers in the ferriferous quartzites of the Lower Ordovician deposits of Moncorvo synclinorium (NE Portugal): an example of volcanogenic metasedimentary deposits?



R. J. S. Teixeira<sup>1,2\*</sup>, E. E. M. C. Urbano<sup>1,2</sup>, M. E. P. Gomes<sup>1,2</sup>, C. A. Meireles<sup>3</sup>,  
F. Corfu<sup>4</sup>, J. F. Santos<sup>5</sup>, M. R. Azevedo<sup>5</sup>, A. A. Sá<sup>1,6</sup>

Artigo original  
Original article

© 2015 LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP

**Resumo:** Nos quartzitos ferríferos do Membro Malhada da Formação Marão aflorantes no sinclínório de Moncorvo (Ordovícico Inferior), encontram-se intercalados níveis de depósitos metassedimentares, de granulometria fina e espessura máxima de 40 cm, que são constituídos essencialmente por quartzo e moscovite, contendo também fosfatos da série lazulite-scorzalite, zircão, turmalina, hematite, localmente com núcleos de magnetite, esfena e, mais raramente, monazite, xenótimo, rútilo, hidróxidos de Fe e Ti e clorite. A geoquímica de elementos tendencialmente imóveis (Ti, Zr, La e Sc) sugere que a sua deposição terá ocorrido próximo de uma margem continental ativa, sendo posteriormente afetados por processos metamórficos de baixo grau e metassomáticos/hidrotermais, relacionados com a Orogenia Varisca, que terão influenciado a sua mineralogia e geoquímica elementar e isotópica. Contudo, o contraste mineralógico, textural e granulométrico existente entre estes depósitos metassedimentares e os quartzitos ferríferos, bem como a ocorrência de episódios vulcânicos/vulcano-sedimentares na Zona Centro-Ibérica, durante o Ordovícico Inferior, sugere que estes depósitos teriam incorporado materiais detríticos resultantes da erosão de rochas vulcânicas/hipabissais com idade anterior à Idade Floiano superior-Dapingiano (471-467 Ma). Com efeito, os elevados teores em alguns elementos incompatíveis, a razão CaO/Na<sub>2</sub>O de 0,33 a 1,77, perfis de REE com (La/Lu)<sub>N</sub> = 3,37 a 7,96 e discreta anomalia negativa de Eu, valores de (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>i</sub> e εNd<sub>i</sub> variáveis entre 0,71156 e 0,71304 e -10,8 e -10,0, respetivamente, indicam que os materiais vulcânicos primordiais poderiam ter afinidade riódacítica, resultando da fusão parcial de metassedimentos semelhantes aos do Grupo do Douro e equivalentes do norte da Zona Centro Ibérica. A datação U-Pb, obtida por ID-TIMS em zircão, indica uma idade de 484,5 ± 3,0 Ma para a formação desses materiais vulcânicos primordiais.

**Palavras-Chave:** Depósitos metassedimentares vulcanogénicos, Ordovícico Inferior, sinclínório de Moncorvo, ID-TIMS, datação U-Pb

**Abstract:** In the Moncorvo synclinorium, ferriferous quartzites of the Malhada Member of the Marão Formation (Lower Ordovician) comprise interbedded layers of fine grained metasedimentary deposits, with a maximum thickness of 40 cm, and mainly composed of quartz and muscovite, but also containing phosphates of the lazulite-scorzalite series, zircon, tourmaline, hematite, locally with magnetite cores, titanite, and, more rarely, monazite, xenotime, rutile, Fe and Ti hydroxides and chlorite.

The geochemistry of immobile elements (Ti, Zr, La and Sc) suggests that the metasedimentary rocks have been deposited near an active continental margin, but the subsequent low grade metamorphism and metasomatic/hydrothermal processes, related to the Variscan Orogeny, had a significant influence on their mineralogy and elemental and isotopic geochemistry. The mineralogical, textural and granulometric contrast between these metasedimentary deposits and the ferriferous quartzite, as well as the occurrence of Lower Ordovician volcanic/volcano-sedimentary episodes in the Central Iberian Zone, suggest that these deposits could have incorporated detritus derived from volcanic/hypabyssal rocks, older than the upper Floian-Dapingian age (471-467 Ma). However, the high contents of some incompatible elements, the CaO/Na<sub>2</sub>O ratio between 0.33 and 1.77, the REE pattern with (La / Lu)<sub>N</sub> = 3.37 to 7.96 and a slight negative Eu anomaly, (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>i</sub> varying from 0.71156 to 0.71304 and εNd<sub>i</sub> values of -10.8 to -10.0 indicate that the primary volcanogenic materials could have had a rhyodacitic to dacitic affinity, deriving from partial melting of metasediments similar to those of the Douro Group and equivalents from the northern Central Iberian Zone. Dating of zircon by U-Pb ID-TIMS indicates a formation age of 484.5 ± 3.0 Ma for the original volcanogenic materials.

**Keywords:** Volcanogenic metasedimentary deposits, Lower Ordovician, Moncorvo synclinorium, ID-TIMS, U-Pb dating

<sup>1</sup>Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, UTAD, Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal.

<sup>2</sup>Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, Portugal.

<sup>3</sup>Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Portugal.

<sup>4</sup>University of Oslo, Department of Geosciences and CEED, Postbox 1047, Blindern N-0316, Oslo, Norway.

<sup>5</sup>Departamento de Geociências, GEOBIOTEC, Universidade de Aveiro, Portugal.

<sup>6</sup>Centro de Geociências, Universidade de Coimbra, Portugal.

\*Autor correspondente/Corresponding author: [rteixeir@utad.pt](mailto:rteixeir@utad.pt)

## 1. Introdução

No registo estratigráfico de sucessões ordovícicas da América do Norte, América do Sul, Ásia e Europa existem evidências frequentes de vulcanismo explosivo, comumente associadas a regimes tectónicos com intensa atividade colisional (Huff *et al.*,

1996; Cocks e Torsvik, 2005, 2011; Linnemann *et al.*, 2007, 2012; Díez Fernández *et al.*, 2012; Weil *et al.*, 2012; Gutiérrez-Marco *et al.*, 2015). A sua preservação terá ocorrido em condições de sedimentação favoráveis, durante as quais o nível do mar estaria claramente acima do limite da plataforma continental (Huff *et al.*, 1996). De uma forma geral, estes registos de vulcanismo explosivo consistem em sequências vulcanoclásticas proximais, constituídas por depósitos piroclásticos e ignimbríticos, e sequências distais, formadas por cinzas vulcânicas, geralmente alteradas. Estas sucessões paleozoicas são predominantemente constituídas por minerais argilosos, como a ilite e esmectite, que resultam da alteração química dos sedimentos vulcanogénicos, devido à sua reação com a água do mar em ambientes diagenéticos (Huff *et al.*, 2010). No entanto, em alguns casos, são preservadas pequenas proporções de fenocristais de minerais primários. A taxa de sedimentação do material que é expelido durante os eventos vulcânicos pode variar desde a ordem de metros/ano até cerca de 1 mm/1000 anos nos ambientes marinhos mais profundos. Desta forma, este material vulcânico pode formar camadas de referência ao longo de milhares a milhões de quilómetros quadrados, abrangendo diferentes ambientes de sedimentação, podendo, por isso, ser utilizado como marcador cronoestratigráfico (Bergström *et al.*, 1995). Com base no estudo da química e morfologia mineral, das propriedades granulométricas e dos padrões de espessura e distribuição, as camadas piroclásticas poderão ser essenciais para a definição do ambiente tectónico em que ocorreu o vulcanismo, bem como na determinação da composição do magma, da dinâmica da erupção e na sua cronologia (Rose e Chesner, 1987). Para além de processos de alteração física e química e de transporte, as sequências vulcanoclásticas podem ser afetadas por outros eventos geodinâmicos subsequentes, nomeadamente o metamorfismo, que poderão ser responsáveis por importantes transformações mineralógicas, geoquímicas e texturais, tornando ainda mais complicada a tarefa de interpretação da sua génese.

Na Zona Centro Ibérica (ZCI) há registos de diversos episódios vulcânicos/vulcano-sedimentares, durante o Ordovícico Inferior. Com efeito, na região da Cantábria (Espanha), a camada de K-bentonite (Camada Pedrosa) localiza-se no Membro Tanés da Formação Barrios (equivalente à Formação Marão) e contém zircões com idade U-Pb de  $477,47 \pm 0,93$  Ma, marcando a idade mínima de abertura do oceano Rheic (Gutiérrez-Alonso *et al.*, 2007). Ainda na região noroeste de Espanha, na Sanábria, ocorrem rochas hipabissais, vulcânicas e vulcano-sedimentares (Formação “Ollo de Sapo”), limitadas a topo pelas Capas de los Montes (Grupo Cabos) e pela Formação Culebra (equivalente à Formação Marão) e na base pela Série “Viana do Bolo” (Díez Montes, 2007). A sua idade de formação situa-se entre  $488 \pm 6$  Ma e  $472 \pm 12$  Ma (Díez Montes *et al.*, 2010). Na região de Trás-os-Montes, na proximidade de Eucísia (Alfândega da Fé), estão documentados depósitos metassedimentares vulcanogénicos intercalados na sequência metassedimentar da base do Ordovícico (Formação Vale de Bojas, Membro Eucísia; Sá, 2005; Sá *et al.*, 2005), enquanto em Mateus (Vila Real), filões hipabissais porfiríticos intersectam os metassedimentos do Grupo do Douro. Datações U-Pb de zircões de ambas as zonas indicaram idades de formação de  $482,1 \pm 1,5$  Ma e  $478,0 \pm 1,7$  Ma, respetivamente (Coke *et al.*, 2011). Na Serra do Marão ocorrem metatufos quartzo-riolíticos intercalados em metassedimentos da Formação Vale de Bojas onde se obtiveram zircões magmáticos com idades U-Pb de  $480,7 \pm 2,8$  Ma (Teixeira *et al.*, 2013).

Nos quartzitos do Ordovícico Inferior com quantidades anómalas de óxidos de ferro do sinclínório de Moncorvo,

localizado na região nordeste de Portugal, ocorrem bancadas de depósitos metassedimentares caracterizadas pela sua granulometria fina e natureza essencialmente quartzo-moscovítica. Este contraste granulométrico/mineralógico, bem como o registo de diversos episódios vulcano-sedimentares na Zona Centro-Ibérica, durante o Ordovícico Inferior, permitiu colocar à prova a hipótese de estes depósitos terem incorporado materiais detríticos resultantes da erosão de rochas vulcânicas/hipabissais. A fim de se reconhecer quais os mecanismos e protólitos envolvidos na génese do depósito vulcanogénico primordial, obtiveram-se dados de geoquímica elementar e isotópica Rb-Sr e Sm-Nd e dados geocronológicos U-Pb em cristais de zircão e monazite.

## 2. Enquadramento geológico

O sinclínório de Moncorvo localiza-se na ZCI, tendo resultado de um longo processo de deformação durante a Orogenia Varisca (Fig. 1).

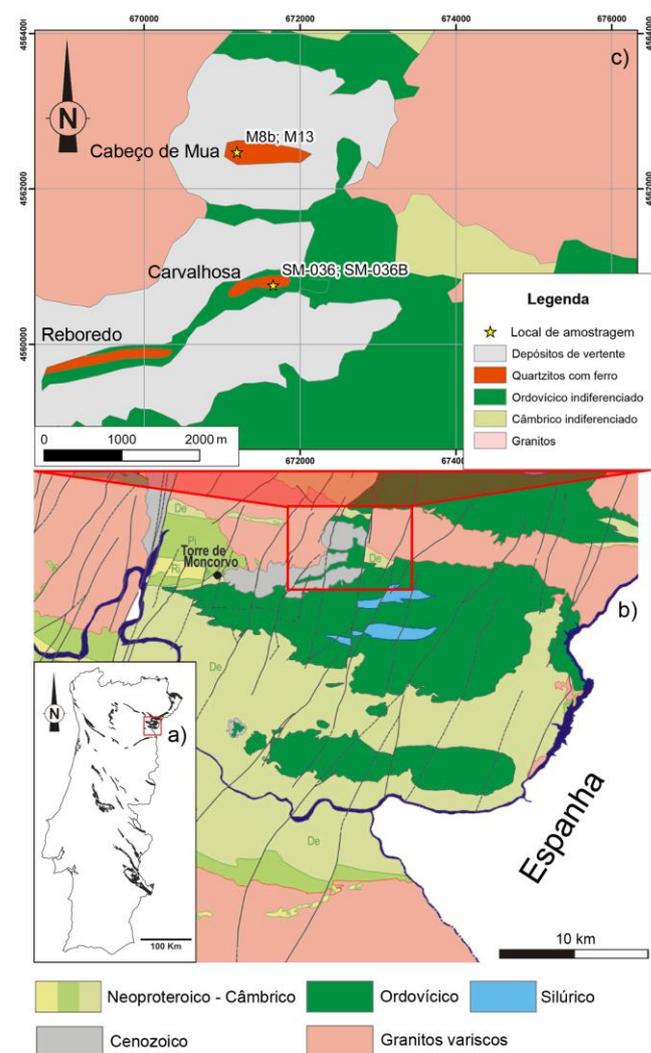


Fig. 1. a) Afloramentos ordovícicos de Portugal; b) Carta geológica simplificada da região do sinclínório de Moncorvo (adaptado de Moreira *et al.*, 2010); c) Carta geológica dos jazigos de ferro do Cabeço de Mua, e Carvalhosa e Reboredo (adaptado de d'Orey, 1999).

Fig. 1. a) Ordovician outcrops of Portugal; b) Simplified geological map of the Moncorvo synclinal region (adapted from Moreira *et al.*, 2010); c) Geological map of the iron-ore deposits of Cabeço de Mua, Carvalhosa e Reboredo (adapted from d'Orey, 1999).

O eixo desta estrutura tem direção aproximadamente E-W e os seus flancos são normais. Neste sinclínório, o Membro Malhada da Formação Marão, de Idade Floiano superior-Dapingiano (471-467 Ma) (Sá, 2005; Sá *et al.*, 2005), é caracterizado por sedimentos de plataforma com alguns níveis intensamente bioturbados, constituídos por bancadas métricas a decimétricas de quartzitos compactos, por vezes ferríferos, bancadas decimétricas de metagrauauques e estratos decimétricos a centimétricos de filitos negros, intercalados nos anteriores.

Os quartzitos compactos são essencialmente compostos por sedimentos areníticos com intercalações rítmicas silto-pelíticas (Oliveira, 2015). Contudo, no flanco norte do sinclínório de Moncorvo ocorrem bancadas de matriz essencialmente siltítica, com espessura máxima de 40 cm, que se mostram concordantes com as unidades adjacentes dos quartzitos ferríferos (Fig. 2). Nas cortas abandonadas da zona oeste do Cabeço de Mua e da Carvalhosa é possível identificar até cinco destes níveis (Fig. 2), que doravante serão designados por depósitos metassedimentares vulcanogénicos (McPhie *et al.*, 2010).

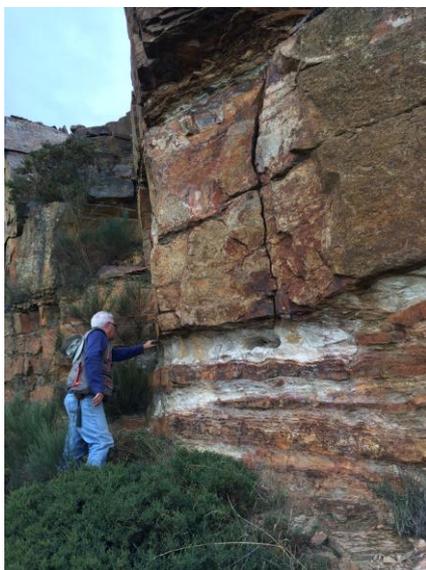


Fig. 2. Camadas de depósitos metassedimentares vulcanogénicos intercaladas nos quartzitos ferríferos da Serra do Reboredo, Moncorvo, Portugal.

Fig. 2. Layers of volcanogenic metasedimentary deposits interbedded in ferriferous quartzites of Serra do Reboredo, Moncorvo, Portugal.

As formações metassedimentares do sinclínório de Moncorvo apresentam evidências de recristalização metamórfica do tipo barroviano em condições de relativa baixa pressão e temperatura, atingindo geralmente a fácies dos xistos verdes (zona da clorite). A posterior instalação dos granitos de duas micas sin-D<sub>3</sub> gerou gradientes térmicos que promoveram o desenvolvimento de orlas de metamorfismo de contacto caracterizadas pela blastese de andaluzite, biotite e, raramente, fibrolite e cordierite (Ferreira da Silva *et al.*, 1989; Oliveira, 2015). Por outro lado, a acomodação da deformação tardi-Varisca (pós-D<sub>3</sub>) é responsável pelo desenvolvimento heterogéneo de bandas “kink” e dobras em “chevron”, para além de uma importante rede de zonas de falha com cinemática horizontal predominante (Dias, 1986).

### 3. Petrografia

Os depósitos metassedimentares vulcanogénicos são essencialmente constituídos por quartzo e moscovite (Fig. 3a),

mas também contêm fosfatos da série lazulite-scorzalite (Fig. 3b), zircão (Fig. 3c), turmalina, esfena, hematite, localmente com núcleos de magnetite (Fig. 3d) e, mais raramente, monazite, xenótimo, rútilo, hidróxidos de ferro e titânio (Fig. 3d) e clorite. moscovite terá resultado da transformação de ilite, em condições de metamorfismo de baixo grau decorrentes da passagem de ambientes diagenéticos para ambientes epizonais (*e.g.* Hunziker *et al.* 1986; Verdel *et al.* 2011) ou em ambientes hidrotermais de relativa baixa temperatura (Oliveira, 2015). Os fosfatos da série lazulite-scorzalite resultaram de transformações metamórficas e hidrotermais sofridas por materiais fosfatados de origem orgânica (Figueiras *et al.*, 2015; Mateus *et al.*, 2015; Oliveira, 2015), depositados em ambiente sedimentar. Os grãos euédricos a subédricos de turmalina são pós-cinemáticos, estando a sua origem, bem como a da clorite e hidróxidos de ferro e titânio, associada a processos metassomáticos/hidrotermais, desencadeados pela instalação do granito de duas micas de Carviçais e parcialmente associada a desligamentos tardios (Mateus *et al.*, 2015).

Os depósitos metassedimentares vulcanogénicos apresentam granulometria muito fina (geralmente inferior a 50 µm) e textura grano-lepidoblástica (rica em quartzo e moscovite; Fig. 3a), embora em alguns domínios a textura seja essencialmente lepidoblástica (dominada por moscovite). A ação do metamorfismo regional foi responsável pelo aparecimento de uma xistosidade bem marcada, acompanhada comumente pelo desenvolvimento de estruturas C-S, bem delineadas por grãos de moscovite (Fig. 3a) e, localmente, por hidróxidos de ferro e titânio (Fig. 3d). Com efeito, os grãos de quartzo denunciam efeitos ópticos de deformação intracristalina (extinção ondulante e mesmo subgranulação), apresentando frequentemente contactos intergranulares suturados e evidências de achatamento diferencial e/ou deslizamento intergranular (Fig. 3a). A alteração metassomática da magnetite para hematite (martitização) é evidenciada pela presença de poros e microfaturas intercristalinas (Fig. 3d). As restantes fases minerais precoces distribuem-se de forma disseminada nos espaços intersticiais, revelando um intercrescimento fino (Fig. 3b), enquanto as fases neoformadas (quartzo e clorite) integram associações que selam fraturas tardias que intersectam a xistosidade com diferente geometria. Localmente, os filonetes tardios podem apresentar textura cataclástica, com grãos de quartzo rodeados por uma abundante matriz moscovítica, de granulometria superior à da moscovite precoce e sem qualquer orientação preferencial.

### 4. Metodologia

Os elementos maiores e menores dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos provenientes do Cabeço de Mua e da Carvalhosa foram determinados por ICP-OES (Tabela 1), enquanto os Elementos das Terras Raras foram determinados por ICP-MS (Tabela 1) de acordo com o protocolo descrito por García de Madinabeitia *et al.* (2008), na Universidade do País Basco. Os dados geocronológicos U-Pb foram obtidos por CA-ID-TIMS (Tabela 2) no Departamento de Geociências da Universidade de Oslo em frações de zircão e monazite da amostra AM 1, colhida numa corta abandonada da Carvalhosa, de acordo com a metodologia de Mattinson (2005), enquanto os dados isotópicos de Rb-Sr e Sm-Nd de três amostras de depósitos metassedimentares vulcanogénicos foram obtidos por ID-TIMS (Tabela 3) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, seguindo a metodologia de Ribeiro *et al.* (2006)

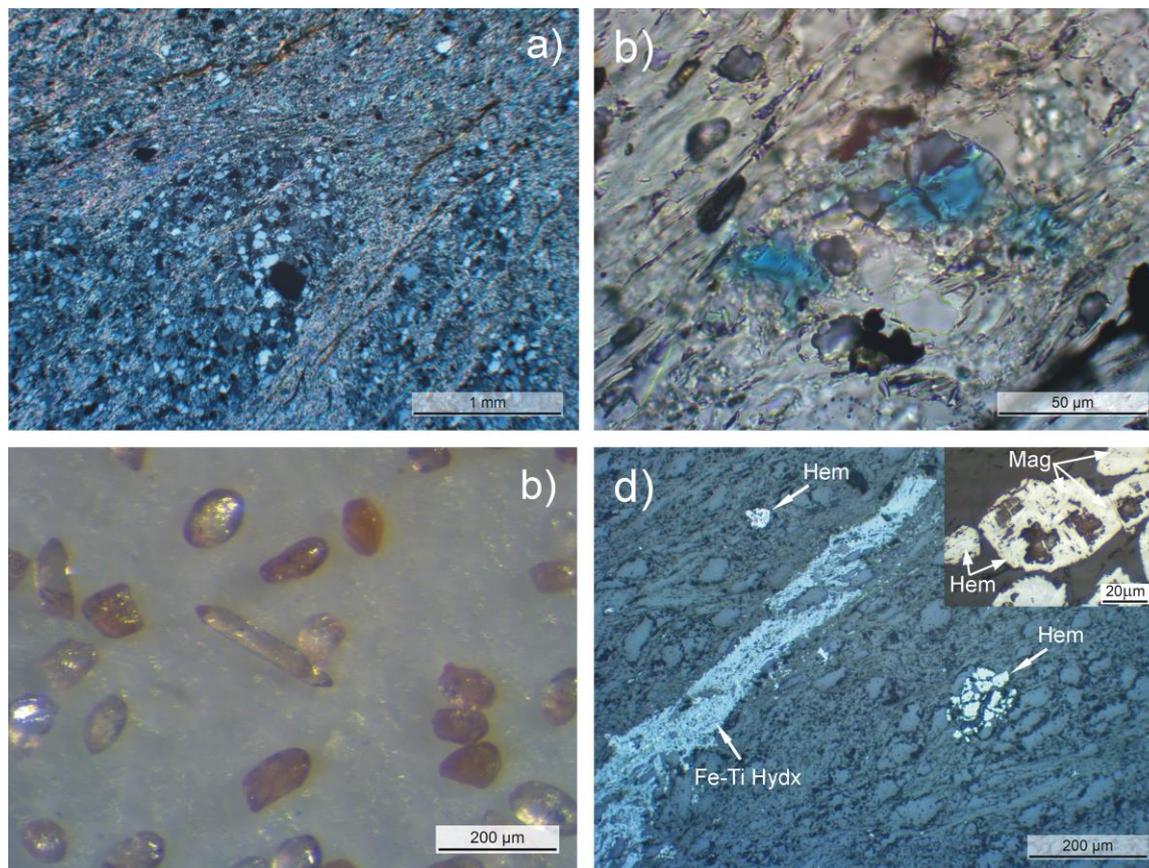


Fig. 3. Fotomicrografias dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo: a) textura grano-lepidoblástica (rica em quartzo e moscovite), com desenvolvimento de estruturas C-S bem delineadas por moscovite, na amostra SM 36B=AM 1; b) fosfatos da série lazulite-scorzalite e opacos distribuídos de forma disseminada pelos espaços intersticiais da amostra M 13; c) zircões detríticos da amostra SM 36B=AM 1. A idade dos materiais vulcânicos primordiais foi obtida num zircão prismático alongado idêntico ao que se encontra no centro da imagem; d) agregado de fragmentos angulosos de magnetite (Mag) e hidróxidos de ferro e titânio (Fe-Ti Hyd) dispostos ao longo da xistossidade, na amostra SM 36B=AM 1; e) Pormenor de cristais de hematite (Hem), contendo pequenos núcleos de magnetite (Mag), na amostra SM 36B=AM 1.

Fig. 3. Photomicrographs of volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo: a) grano-lepidoblastic texture (rich in quartz and muscovite), showing C-S structures delineated by muscovite, in sample SM 36B=AM 1; b) phosphates of lazulite-scorzalite series and opaque minerals disseminated in the interstitial spaces of sample M13; c) detrital zircons of the sample SM 36B=AM 1. The primordial volcanogenic materials age was determined in an elongated prismatic zircon identical to that at the center of the image; d) aggregate of angular fragments of magnetite (Mag) and iron and titanium hydroxides (Fe-Ti Hyd) along schistosity, in sample SM 36B=AM 1; e) detail of hematite crystals (Hem), containing discrete magnetite cores (Mag), in sample SM 36B=AM 1.

## 5. Resultados e discussão

O contraste mineralógico, textural e granulométrico existente entre as camadas metassedimentares estudadas e os quartzitos ferríferos, bem como o registo de diversos episódios vulcânicos/vulcano-sedimentares na ZCI durante o Ordovício Inferior, sugere que estes materiais possam corresponder a depósitos de cinzas do tipo distal, com baixa taxa de sedimentação, que terão sofrido processos de meteorização, erosão e transporte, envolvendo a incorporação de componentes terrígenos na sua génese (McPhie *et al.*, 2010). De facto, a dominância de quartzo e minerais pesados mais resistentes nos depósitos metassedimentares vulcanogénicos, em conjunto com a sua matriz argilosa, agora transformada em moscovite, é típica de sedimentos detríticos muito evoluídos. A projeção destas rochas no diagrama  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  de Herron (1988) indica que as amostras com maior grau de maturidade geoquímica, mais ricas em  $\text{SiO}_2$  e mais pobres em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  (SM 8B e SM 36), correspondem a “litoarenitos” e “sublitoarenitos”, enquanto as amostras com maior quantidade de moscovite e menor quantidade de quartzo (SM 13 e SM 36B=AM 1) são naturalmente mais ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  e mais pobres em  $\text{SiO}_2$ , posicionando-se no campo dos vaques (Tabela 1 e Fig. 4).

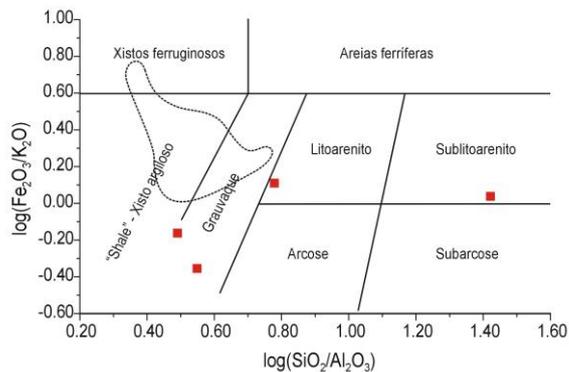


Fig. 4. Projeção dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo no diagrama  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  para classificação de rochas sedimentares detríticas, de Herron (1988). O limite definido pela linha tracejada corresponde à área de projeção dos metassedimentos da Zona Centro Ibérica (Villaseca *et al.*, 2014).

Fig. 4. Volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo plotted in the clastic rocks classification  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  diagram of Herron (1988). The domain enclosed by the dashed line corresponds to the compositions of the Central Iberian metasediments (Villaseca *et al.*, 2014).

Tabela 1. Composições químicas de elementos maiores (% peso), elementos menores (ppm) e REE (ppm) de depósitos metassedimentares vulcanogénicos do sinclínio de Moncorvo, nordeste de Portugal.

Table 1. Whole-rock chemical analyses in wt%, trace elements in ppm and REE in ppm of volcanogenic metasedimentary deposits of Moncorvo synclinal, northeastern Portugal.

	SM 8B	SM 13	SM 36	SM 36B = AM 1
SiO <sub>2</sub>	90,39	56,99	72,36	64,12
TiO <sub>2</sub>	0,26	0,93	0,67	0,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	18,87	12,05	18,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	0,94	2,99	4,41	2,69
MnO	0,05	0,00	0,06	0,03
MgO	0,06	0,12	0,11	0,23
CaO	0,08	0,18	0,23	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,54	0,13	0,21
K <sub>2</sub> O	0,86	4,35	3,43	6,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,64	10,17	3,04	2,17
LOI	1,14	4,25	2,51	3,54
Total	98,96	99,39	99,00	98,25
ASI	2,69	3,19	2,77	2,49
Ga	5	44	19	23
Cr	36	80	52	55
V	9	119	71	90
Nb	5	23	14	15
Zn	16	117	47	21
Sn	1	6	3	4
Ni	*	6	10	6
Co	14	17	8	7
Zr	240	375	350	238
Cu	42	617	38	38
Y	13	109	35	51
Sr	1094	3578	750	1027
Pb	18	101	24	16
Ba	354	2673	1813	1803
Rb	41	248	135	206
Cs	3	16	7	12
U	2	26	7	6
Th	6	17	12	12
Hf	6	9	9	6
Ta	0	2	1	1
Sc	1	20	8	11
La	13,8	52,9	37,2	39,5
Ce	31,9	120,7	84,3	85,6
Pr	3,6	13,7	9,2	9,6
Nd	13,5	55,0	35,0	36,7
Sm	2,5	10,9	6,3	6,9
Eu	0,5	3,0	1,5	1,7
Gd	2,2	10,5	5,1	6,1
Tb	0,3	1,7	0,8	1,0
Dy	1,9	10,8	4,3	5,7
Ho	0,4	2,0	0,8	1,0
Er	1,2	7,3	2,7	3,7
Tm	0,2	1,4	0,5	0,7
Yb	1,2	9,0	3,1	4,1
Lu	0,2	1,6	0,5	0,7
La	13,8	52,9	37,2	39,5
Ce	31,9	120,7	84,3	85,6
Pr	3,6	13,7	9,2	9,6
Nd	13,5	55,0	35,0	36,7

LOI- Perda ao rubro; ASI= Al/[2(Ca - 1.67P) + Na + K];

\*- valores abaixo do limite de deteção.

Por outro lado, verifica-se que os depósitos metassedimentares vulcanogénicos do sinclínio de Moncorvo apresentam um maior grau de maturidade sedimentológica do que as rochas metassedimentares neoproterozoicas da ZCI, as quais se projetam principalmente no domínio dos xistos argilosos “shales” (Fig. 4; Villaseca *et al.*, 2014). A fim de reconhecer o contexto geotectónico e paleogeográfico em que se depositaram os sedimentos vulcanogénicos, utilizou-se o diagrama discriminante  $\log(K_2O/Na_2O)-SiO_2$  proposto por Roser e Korsch (1986) (Fig. 5a).

Teoricamente os diferentes ambientes tectónicos caracterizam-se por apresentarem processos sedimentares distintos, com diferentes assinaturas geoquímicas, mas a sua interpretação é geralmente complexa, dependendo de diversos factores que condicionam a génese das rochas sedimentares: a natureza dos

protólitos, a intensidade e grau do seu estado de meteorização, a reciclagem dos materiais e a diagénese (Meireles, 2013).

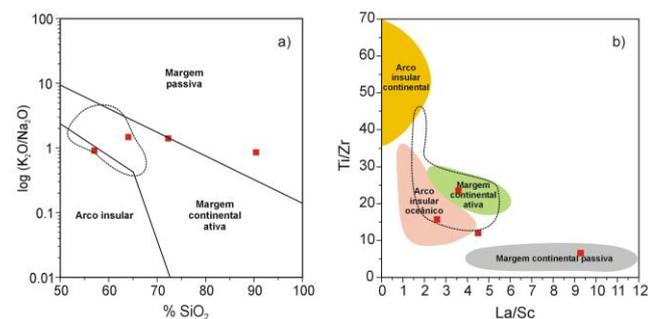


Fig. 5. Projecção dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo nos diagramas discriminantes: a)  $\log(K_2O/Na_2O)-SiO_2$  (Roser e Korsch, 1986); b)  $Ti/Zr-La/Sc$  (Bathia and Crook, 1986). O limite definido pela linha tracejada corresponde à área de projecção dos metassedimentos da Zona Centro Ibérica (Villaseca *et al.*, 2014).

Fig. 5. Trace element tectonic setting discrimination diagrams for the volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo: a)  $\log(K_2O/Na_2O)-SiO_2$  (Roser and Korsch, 1986); b)  $Ti/Zr-La/Sc$  (Bathia and Crook, 1986). The dashed lines delimit the compositions of the Central Iberian metasediments (Villaseca *et al.*, 2014).

Os dados litogeoquímicos de elementos maiores obtidos neste trabalho indicam que os sedimentos vulcanogénicos se terão depositado perto de uma margem continental ativa, com exceção da amostra SM 8B, que devido à sua maior riqueza em quartzo, se posiciona num ambiente de margem passiva (Fig. 5a). De acordo com Bathia e Crook (1986), os ambientes de margem continental passiva incluem bacias sedimentares localizadas nos bordos dos continentes, bem como bacias sedimentares associadas a “rifts” marginais em crosta continental espessa. Atendendo à mobilidade acentuada de elementos como o potássio e sódio em ambientes diagenéticos e metamórficos de baixo grau, recorreu-se também à geoquímica de elementos tendencialmente imóveis (como o Ti, Zr, La e Sc) para a caracterização do contexto tectónico em que ocorreu a sedimentação, verificando-se que as amostras se distribuem preferencialmente entre ambientes de margem continental ativa e de arco insular continental, tal como foi observado por Villaseca *et al.* (2014) para rochas metassedimentares neoproterozoicas da ZCI (Fig. 5b). Através da geoquímica elementar e isotópica Rb-Sr e Sm-Nd procurou-se reconhecer quais os mecanismos e protólitos envolvidos na génese do depósito vulcanogénico primordial. Contudo, este reconhecimento estará sempre condicionado pelo facto de os depósitos metassedimentares vulcanogénicos estudados terem sido posteriormente afetados por processos metamórficos de baixo grau e hidrotermais/metassomáticos relacionados com a Orogenia Varisca, implicando uma leitura cautelosa dos dados obtidos, nomeadamente dos valores de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  iniciais, devido à sensibilidade deste sistema isotópico a variações do ambiente geoquímico (*e.g.* Verma *et al.*, 2005).

O diagrama  $Al/3-K=f(Al/3-Na)$  (La Roche, 1968) permite avaliar o grau de maturidade química e mineralógica dos sedimentos e a sua natureza protolítica, ígnea ou sedimentar (Ribeiro, 1998). A projecção dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo neste diagrama evidencia a sua natureza sedimentar, posicionando-se nos campos de composição quartzo-íltica e  $K>Na$  (Fig. 6a). Por outro lado, a projecção destas rochas no diagrama  $Q=f(P)$  de La Roche (1966) ocorre fundamentalmente entre o polo representativo do quartzo e a composição íltica (Fig. 6b).

Tabela 2. Dados isotópicos U-Pb de zircão e monazite de depósitos metassedimentares vulcanogénicos do sinclínrio de Moncorvo, nordeste de Portugal.

Table 2. U-Pb data of zircon and monazite from volcanogenic metasedimentary deposits of Moncorvo synclinal, northeastern Portugal.

Fração	Caraterísticas <sup>1</sup>	Peso <sup>2</sup> (µg)	Pb <sup>3</sup> (ppm)	U <sup>3</sup> (ppm)	Th/U <sup>4</sup>	Pbc <sup>5</sup> (ppm)	Pbcm <sup>5</sup> (pg)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb <sup>6</sup>	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U <sup>7</sup>	2σ (abs)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U <sup>7</sup>	2σ (abs)	ρ <sup>8</sup>	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ (abs)	Idade <sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U <sup>7</sup>	2σ (Ma)	Idade <sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U <sup>7</sup>	2σ (Ma)	Idade <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <sup>7</sup>	2σ (Ma)	D <sup>9</sup> (%)
AM 1 204/60 AM 1	Z SP 1GR CA	1,0	24	213	0,38	0,00	0,71	2133	0,9813	0,0067	0,11218	0,00079	0,75	0,06344	0,00031	685,4	4,6	694,3	3,4	723,2	10,4	5,5
204/57 AM 1 204/62 AM 1	Z LP 1GR CA	1,0	21	193	0,48	0,00	1,36	934	0,8695	0,1146	0,10338	0,01361	1,00	0,06100	0,00068	634,2	79,0	635,3	60,4	639,3	23,9	0,8
204/59 AM 1 204/61 AM 1	Z LP 1GR CA	2,0	11	113	0,36	0,00	0,81	1695	0,7824	0,0072	0,09541	0,00079	0,90	0,05947	0,00024	587,5	4,6	586,8	4,1	584,4	8,8	-0,5
204/58 AM 1	Z LP 1GR CA	1,0	30	350	0,23	0,00	0,92	2131	0,7138	0,0044	0,08854	0,00047	0,80	0,05847	0,00021	546,9	2,8	547,0	2,6	547,4	8,0	0,1
204/S44 AM 1 204/S.7	MON 1GR	2,0	51	669	0,22	0,00	0,83	3940	0,6114	0,0047	0,07796	0,00063	0,84	0,05688	0,00025	483,9	3,8	484,4	2,9	486,8	9,6	0,6
AM 1 204/S44 AM 1 204/S.7	MON 1GR	1,0	228	227	36,42	4,00	6,02	232	0,7369	0,0110	0,09060	0,00039	0,40	0,05899	0,00081	559,1	2,3	560,6	6,4	566,8	29,6	1,4
AM 1 204/S.7	MON 1GR	2,0	1481	9513	7,59	2,60	7,22	8460	0,3718	0,0011	0,05114	0,00013	0,95	0,05273	0,00005	321,5	0,8	321,0	0,8	317,3	2,1	-1,4

<sup>1</sup> Z – zircão; MON – monazite; SP – cristal com prismas curtos (comprimento/largura ≈ 2 – 4); LP – cristal com prismas alongados (comprimento/largura > 4); 1GR – Um grão; CA – abrasão química; salvo indicações em contrário, todos os zircões são incolores e límpidos.

<sup>2</sup> Chumbo total.

<sup>2,3,5</sup> Pesos e concentrações determinados com erros inferiores a 10 %, exceto para as frações com peso igual ou inferior a 1 µg (correspondente ao limite de deteção da balança).

<sup>4</sup> Razão modelo Th/U inferida a partir da razão <sup>206</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb e da idade da amostra.

<sup>5</sup> Chumbo comum total da amostra (inicial + existente no branco).

<sup>6</sup> Valor corrigido em função da fracionamento e da razão existente no branco.

<sup>7</sup> Valor corrigido em função da fracionamento, "spike", branco e chumbo comum inicial; o erro foi calculado por propagação das principais fontes de incerteza; o chumbo comum inicial foi corrigido usando o modelo de Stacey & Kramers (1975).

<sup>8</sup> (Rho) - Erro no fator de correlação.

<sup>9</sup> Grau de discordância.

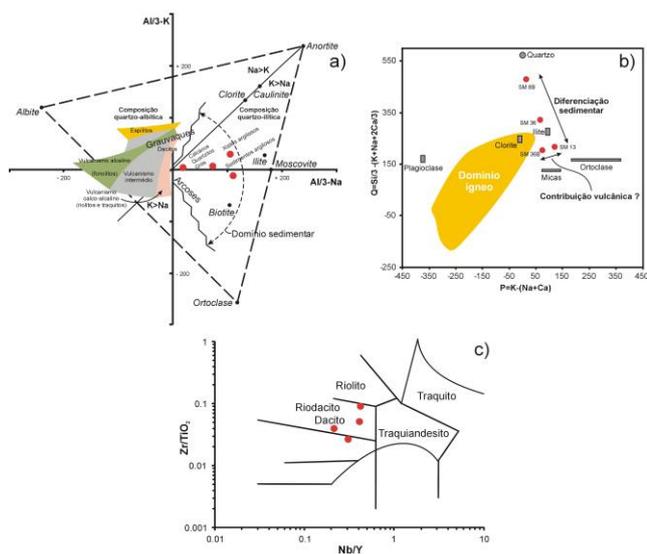


Fig. 6. Projeção dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo nos diagramas: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K = f(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na) (La Roche, 1968); b) Q = f(P) (La Roche, 1966); c) Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de Winchester e Floyd (1977).

Fig. 6. Compositions of volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo in the diagrams: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K = f(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na) (La Roche, 1968); b) Q = f(P) (La Roche, 1966); c) Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y (Winchester and Floyd, 1977).

No entanto, é possível identificar duas tendências de variação: a) entre os polos silicioso e potássico, formada pelas amostras SM 8B, SM 36 e SM 36B=AM 1, refletindo o resultado de uma evolução sedimentar; b) uma tendência calco-sódica, aproximadamente perpendicular à descrita em a). Embora seja muito ténue, esta tendência é definida pelas amostras com maior quantidade de moscovite e menor quantidade de quartzo (SM 13 e SM 36B=AM 1), podendo evidenciar o resultado de uma contribuição vulcânica. Tendo em consideração que o diagrama

Zr/TiO<sub>2</sub>-Nb/Y de Winchester e Floyd (1977) foi estabelecido para rochas vulcânicas, a sua utilização para metassedimentos muito distais, com contribuição vulcanogénica, deverá ser sempre encarada com reserva.

No entanto, a projeção dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo neste diagrama mostra que há uma afinidade com rochas de composição riódacítica e dacítica (Fig. 6c), embora sejam pobres em CaO (< 0,23 %) e Na<sub>2</sub>O (< 0,54 %). Apresentam também elevados teores de elementos incompatíveis do tipo LILE (Ba, Rb, K, Sr) e HFSE (Th, Ta, Zr, Hf, Y) e os seus perfis multielementares são subparalelos aos de rochas do Grupo do Douro (Fig. 7a). Contudo, os depósitos metassedimentares vulcanogénicos são muito mais enriquecidos em P e Sr do que essas rochas metassedimentares (Fig. 7a).

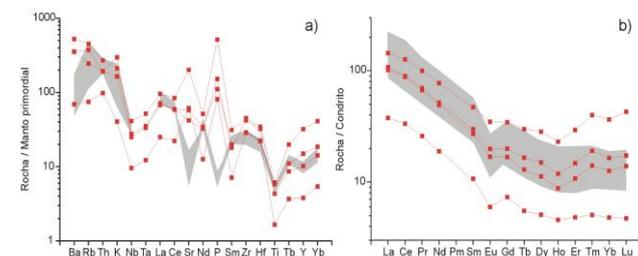


Fig. 7. a) Diagrama multielementar dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo, normalizado para o manto primordial (Taylor e McLennan, 1985). Metassedimentos do Grupo do Douro (Teixeira *et al.*, 2012) representados na área sombreada; b) Diagrama de REE, normalizado para a média dos condritos (Taylor e McLennan, 1985). Metassedimentos do Grupo do Douro (Teixeira *et al.*, 2012) e do N-CIZ (Villaseca *et al.*, 2014) representados na área sombreada.

Fig. 7. a) Trace element concentrations of volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo normalized to the composition of primordial mantle (Taylor and McLennan, 1985). Douro Group metasediments (Teixeira *et al.*, 2012) represented in the shaded area; b) Chondrite-normalized REE abundances of volcanogenic sedimentary deposits from Moncorvo (Taylor and McLennan, 1985). Douro Group metasediments (Teixeira *et al.*, 2012) and N-CIZ (Villaseca *et al.*, 2014) represented in the shaded area.

Tabela 3. Dados isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd de depósitos metassedimentares vulcanogénicos do sinclínório de Moncorvo, nordeste de Portugal.

Table 3. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic whole-rock data of volcanogenic metasedimentary deposits from Moncorvo synclinal, northeastern Portugal.

Sample	Rb	Sr	Rb/Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error 2 $\sigma$	( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) <sub>i</sub>	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Error 2 $\sigma$	( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) <sub>i</sub>	$\epsilon\text{Nd}_t$	T <sub>DM</sub>
	(ppm)	(ppm)				(abs)		(ppm)	(ppm)			(abs)			(Ga)
SM 13	248	3578	0,069	0,200	0,712941	0,000019	0,71156	10,9	55,0	0,119	0,511876	0,000018	0,51150	-10,0	1,89
SM 36	135	750	0,180	0,520	0,716627	0,000030	0,71304	6,3	35,0	0,108	0,511817	0,000015	0,51147	-10,5	1,77
SM 36B = AM 1	206	1027	0,201	0,581	0,716339	0,000019	0,71233	6,9	36,7	0,114	0,511818	0,000014	0,51146	-10,8	1,87

Os valores de ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>i</sub> e  $\epsilon\text{Nd}_t$  foram calculados para a idade de 484,5 Ma, obtida por ID-TIMS. A idade T<sub>DM</sub> foi calculada com base nos valores de De Paolo (1981).

Estes elementos foram muito provavelmente introduzidos durante a génese dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos e/ou no decurso dos processos metassomáticos/hidrotermais tardios que afectaram a Formação Marão (e.g. Oliveira, 2015).

Os teores de REE são moderados ( $\Sigma\text{REE} \approx 73,4$  a  $300,5$ ), embora predominem as LREE. Os perfis de REE apresentam um fracionamento moderado das LREE em relação às HREE ( $\text{La}_N/\text{Lu}_N = 3,37$  a  $7,96$ ) e uma discreta anomalia negativa de Eu. No que diz respeito às LREE e MREE, há um subparalelismo entre os perfis de REE dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos e das rochas metassedimentares neoproterozoicas do norte da ZCI (metassedimentos N-CIZ definidos por Villaseca *et al.*, 2014) onde também se incluem os metassedimentos do Grupo do Douro (Fig. 7b). Contudo, no que se refere às HREE, verifica-se que algumas amostras dos depósitos metassedimentares vulcanogénicos apresentam um enriquecimento em HREE ( $\text{Gd}_N/\text{Lu}_N = 0,81$  a  $1,21$ ) que as afasta dos perfis pouco fracionados típicos dos metassedimentos neoproterozoicos N-CIZ (Fig. 7b), facto que poderá estar relacionado com uma maior abundância de zircão nos primeiros, em virtude de os teores Zr serem elevados ( $237,8$  a  $374,7$ , Tabela 1). Os dados isotópicos Rb/Sr e Sm/Nd foram determinados em três amostras de depósitos metassedimentares vulcanogénicos, tendo sido obtidos valores de ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>484,5</sub> e  $\epsilon\text{Nd}_{484,5}$  variáveis entre  $0,71156$  e  $0,71304$  e entre  $-10,8$  e  $-10,0$ , respetivamente (Tabela 3).

Embora correspondam a depósitos metassedimentares vulcanogénicos, a sua composição geoquímica, nomeadamente o valor da razão  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ , variável entre  $0,33$  e  $1,77$ , aponta para um protólito de natureza metagráuática ou metaígnea (Jung e Pfänder, 2007). Este facto também é apoiado pelos seus perfis de terras raras (Fig. 7b) e valores ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>i</sub> e  $\epsilon\text{Nd}_t$  que são compatíveis com uma génese a partir da fusão parcial de materiais metassedimentares supracrustais do norte da ZCI (Grupo do Douro ou, de uma forma mais abrangente, “N-CIZ metassediments” de Villaseca *et al.* (2014) (Fig. 8).

A ocorrência de depósitos metassedimentares vulcanogénicos na atual região do sinclínório de Moncorvo está de acordo com o modelo geodinâmico proposto por Rubio-Ordóñez *et al.* (2012) e Villaseca *et al.* (2014) para a ZCI durante o Ediacárico e Paleozoico inferior. Com efeito, ao arco magmático formado numa margem continental ativa, estaria associada uma bacia do tipo “back-arc” onde se teriam depositado os sedimentos correspondentes ao Grupo do Douro (Rubio-Ordóñez *et al.*, 2012). Assim, o regime extensivo preponderante nessa bacia teria permitido a instalação de rochas hipabissais, vulcânicas e vulcano-sedimentares, formadas a partir da fusão parcial desses materiais crustais (Díez Montes *et al.*, 2010; Villaseca *et al.*, 2014). Contudo, este cenário tectónico deve ser encarado com prudência, uma vez que o modelo de “rifting” continental também já foi considerado na explicação destes eventos (e.g. Fernández Suárez *et al.*, 2000). Além disso, é importante salientar que o envolvimento de processos de meteorização,

erosão e ressedimentação deverá sempre ser considerado na formação destes depósitos, uma vez que a sua geoquímica elementar e isotópica foi condicionada pela sua ocorrência. As datações U-Pb obtidas por ID-TIMS mostram que o depósito metassedimentar vulcanogénico apresenta uma elevada percentagem de zircões detriticos com núcleos herdados (Tabela 2, Fig. 3c).

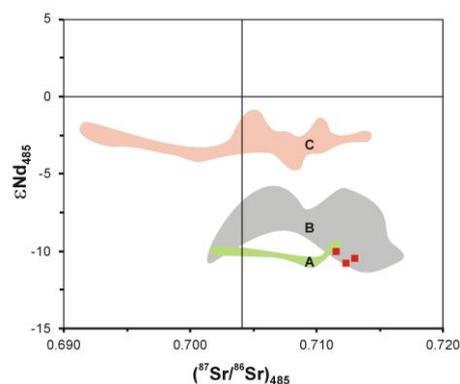


Fig. 8. Composição isotópica Sr-Nd dos depósitos sedimentares vulcanogénicos. Campos recalculados para 485 Ma. A- Xenólitos de granulitos metapelíticos da crosta inferior (Villaseca *et al.*, 1999); B- Metassedimentos do Grupo do Douro (Teixeira *et al.*, 2012) e do N-CIZ (Villaseca *et al.*, 1998, 2014); C- Metassedimentos do Grupo das Beiras (Beetsma, 1995; Tassinari *et al.*, 1996) e do S-CIZ (Villaseca *et al.*, 2014).

Fig. 8. Sr-Nd isotopic composition of volcanogenic sedimentary deposits of Moncorvo (calculated at 485 Ma). Fields of isotopic composition from: A- xenoliths of metapelitic granulites (Villaseca *et al.*, 1999); B- Douro Group (Teixeira *et al.*, 2012 and N-CIZ metasediments (Villaseca *et al.*, 1998, 2014); C- Beiras Group (Beetsma, 1995; Tassinari *et al.*, 1996) and S-CIZ metasediments (Villaseca *et al.*, 2014).

De facto, as idades obtidas em vários cristais selecionados, com base no seu hábito prismático alongado, bem como numa monazite, estão compreendidas entre  $547$  e  $685$  Ma, sugerindo proximidade ao sistema magmático Cadomiano, que se desenvolveu ao longo da margem norte gondwânica entre  $700$  e  $545$  Ma (Pereira *et al.*, 2012). Contudo, num dos prismas de zircão foi obtida uma idade na concórdia de  $484,5 \pm 3,0$  Ma (Fig. 9). Atendendo ao facto de o depósito metassedimentar vulcanogénico se encontrar intercalado no Membro Malhada da Formação Marão (Sá, 2005; Sá *et al.*, 2005), de Idade Floiano superior-Dapingiano ( $471$ - $467$  Ma), a idade de  $484,5 \pm 3,0$  Ma será representativa de um evento magmático anterior, muito provavelmente relacionado com os episódios vulcânicos/vulcano-sedimentares que se encontram bem preservados na Formação Olló de Sapo e na Formação Vale de Bojas (com idades U-Pb compreendidas entre  $488 \pm 6$  Ma e  $472 \pm 12$  Ma; e.g. Díez Montes *et al.*, 2010; Teixeira *et al.*, 2013), ou em filões hipabissais que intersectam os metassedimentos do Grupo do Douro, com idade de  $478,0 \pm 1,7$  (e.g. Coke *et al.*, 2011).

Desta forma, o zircão analisado terá forçosamente um carácter detritico, tendo sido incorporado nos depósitos metassedimentares vulcanogénicos de Moncorvo após um processo de meteorização, erosão, transporte e sedimentação de

rochas vulcânicas/hipabissais com as características referidas anteriormente. Por outro lado, a idade U-Pb obtida num cristal de monazite (317,3 Ma) é claramente mais jovem, podendo datar o evento metamórfico varisco, responsável pelo reequilíbrio isotópico desse mineral (Tabela 2).

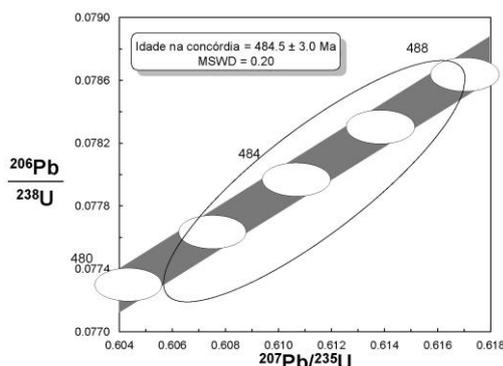


Fig. 9. Diagrama concórdia de um prisma de zircão de um nível sedimentar vulcanogénico de Moncorvo (amostra SM 36B = AM 1) (erro =  $2\sigma$ ).

Fig. 9. Concordia diagram for U-Pb data of a zircon from a volcanogenic sedimentary level of Moncorvo (sample SM 36B = AM 1) (error =  $2\sigma$ ).

## 6. Conclusões

No sinclínio de Moncorvo há evidências de depósitos metassedimentares vulcanogénicos intercalados nos quartzitos ferríferos do Membro Malhada da Formação Marão. A sua formação foi condicionada por processos metamórficos e metassomáticos/hidrotermais, que modificaram substancialmente a mineralogia e textura originais. Porém, os dados petrográficos e geoquímicos obtidos sugerem uma correspondência a depósitos do tipo distal, que teriam incorporado diversos componentes terrígenos, nomeadamente os resultantes da erosão de rochas vulcânicas/hipabissais de afinidade riodacítica, com idade anterior ao Floiano superior-Dapingiano (471-467 Ma).

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade COMPETE e por fundos nacionais através da FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito dos projetos CEMUC (UID/EMS/00285/2013) e Geobiotec (UID/GEO/04035/2013). Este trabalho é ainda um contributo para o projeto GGL2012-39471/BTE do MINECO e para o projeto IGCP-653 (IUGS-UNESCO). Emílio E. M. C. Urbano é bolseiro de doutoramento pela CAPES. Os autores agradecem os comentários dos dois revisores anónimos, que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

## Bibliografia

Bathia, M. R., Crook, K. A. W., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**: 181-193.

Beetsma, J. J., 1995. *The late Proterozoic/Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian Massif, N Portugal*. Tese de doutoramento (não publicada), Vrije Universiteit Amsterdam, 223.

Bergström, S. M., Huff, W. D., Kolata, D. R., Bauert, H., 1995. Nomenclature, stratigraphy, chemical fingerprinting, and areal distribution of some Middle Ordovician K-bentonites in Baltoscandia. *Geologiska Föreningens Stockholm Förhandlingar*, **117**: 1-13.

Cocks, L. R., M., Torsvik, T., H., 2005. Baltica from the late Precambrian to mid Palaeozoic: the gain and loss of a terranes's identity. *Earth-Science Reviews*, **72**: 39-66.

Cocks, L. R. M., Torsvik, T. H., 2011. The Palaeozoic geography of Laurentia and western Laurussia: a stable craton with mobile margins. *Earth-Science Reviews*, **106**: 1-51.

Coke, C. J. M., Teixeira, R. J. S., Gomes, M. E. P., Corfu, F., Rubio Ordóñez, A., 2011. Early Ordovician volcanism in Eucisia and Mateus areas, Central Iberian Zone, northern Portugal. *Goldschmidt Conference Abstracts, Mineralogical Magazine*, 685.

De Paolo D. J. 1981. Trace element and isotopic effects of combined wall rock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, **53**: 189-202.

Dias, R. M. S., 1986. *Estudo de um sector do autóctone de Trás-os-Montes Oriental a ENE de Torre de Moncorvo*. Dissertação apresentada no âmbito das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 153.

Díez Fernández, R., Castiñeiras, P., Gómez Barreiro, J., 2012. Age constrains on Lower Paleozoic convection system: magmatic events in the NW Iberian Gondwana margin. *Gondwana Research*, **21**: 1066-1079.

Díez Montes, A., 2007. *La Geología del Dominio Olla de Sapo en las comarcas de Sanabria y Terra do Bolo*. Tese de doutoramento, Universidad de Salamanca. A Coruña: Instituto Universitario de Geología Isidro Parga Pondal, Área de Xeoloxía e Minería do Seminario de Estudos Galegos, Serie Nova Terra, **34**: 494.

Díez Montes, A., Martínez Catalán, J.R., Bellido Mulas, F., 2010. Role of the Olla de Sapo massive felsic volcanism of NW Iberia in the Early Ordovician dynamics of northern Gondwana. *Gondwana Research*, **17**: 363-376.

d'Orey, F. L. C., 1999. The Detrital Origin of the Moncorvo Ordovician Ironstones. *Ciências da Terra (UNL)*, **13**: 131-140.

Fernández Suárez, J., Gutiérrez Alonso, G., Jenner, G. A., Tubrett, M. N., 2000. New ideas on the Proterozoic-Early Paleozoic evolution of NW Iberia. Insights from U-Pb detrital zircon ages. *Precambrian Research*, **102**: 185-206.

Ferreira da Silva, A., Almeida Ribeiro, J., Ribeiro, M. L., 1989. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000 – Notícia Explicativa da folha 11-C – Torre de Moncorvo. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Figueiras, J., Mateus, A., Rodrigues, P., Oliveira, M., Ribeiro, P., Meira, J., Sobreiro, S., 2015. Fases fosfatadas nos minérios de ferro de Moncorvo; consequências na caracterização do recurso mineral e na sua avaliação económica. In: LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Ed.), *Livro de Resumos do X Congresso Ibérico de Geoquímica/XVIII Semana de Geoquímica*. Lisboa, Alfragide, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 76-79.

García de Madinabeitia, S., Sánchez Lorda M. E., Gil Ibarguchi J. I., 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta*, **625** (2): 117-130.

Gutiérrez-Alonso, G., Fernández-Suárez, J., Gutiérrez-Marco, J.C., Corfu, F., Murphy, J. B., Suárez, M., 2007. U-Pb depositional age for the upper Barrios Formation (Armorican Quartzites facies) in the Catabrian zone of Iberia: Implications for stratigraphic correlation and paleogeography. *Geological Society of America, Special Paper*, **423**: 287-296.

Gutiérrez-Marco, J. C., Sá, A. A., García-Bellido, D., Rábano, I., Sarmiento, G. N., 2015. Tremadocian (Lower Ordovician) sedimentary record from the Iberian peninsula (Spain and Portugal) – A reappraisal with new data. In: Gülli, E., Piller, W.E. (Eds.), *2<sup>nd</sup> International Congress on Stratigraphy, STRATI – Abstracts*, Institute of Earth Sciences, Department of Geology and Palaeontology, University of Graz, Austria, 147.

Herron, M. M., 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology*, **58**: 820-829.

Huff, W. D., Bergström, S. M., Kolata, D. R., 2010. Ordovician explosive volcanism. *The Geological Society of America, Special Paper* 466, 13-28.

Huff, W. D., Kolata, D. R., Bergström, S. M., Zhang, Y.-S., 1996. Large magnitude Middle Ordovician volcanic ash falls in North America and Europe: Dimensions, emplacement and post-emplacement

- characteristics: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **73**: 285-301, doi: 10.1016/0377-0273(96)0025-X.
- Hunziker, J. C., Frey, M., Clauer, N., Dallmeyer, R. D., Friedrichsen, H., Flehmg, W., Hochstrasser, K., Roggwiler, P., Schwander, H., 1986. The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**: 157-180.
- Jung, S., Pfänder, J. A., 2007. Source composition and melting temperatures of orogenic granitoids: constrains from CaO/Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and accessory mineral saturation thermometry. *European Journal of Mineralogy*, **19**: 859-870.
- La Roche, M. H., 1966. Sur l'usage du concept d'association minérale dans l'étude chimique des roches: modèles chimiques statistiques, représentations graphiques, classification chimico-minéralogique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série D*, **262**: 1665-1668.
- La Roche, M. H., 1968. Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires: un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série D*, **267**: 39-42.
- Linnemann, U., Gerdes, A., Dorst, K., Buschmann, B., 2007. The continuum between Cadomian orogenesis and opening of the Rheic Ocean: Constraints from LA-ICP-MS U–Pb zircon dating and analysis of plate-tectonic setting (Saxo-Thuringian zone, northeastern Bohemian Massif, Germany). In: Linnemann, U., Nance, R.D., Kraft, P., Zulauf, G. (Eds.), *The Evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian–Cadomian Active Margin to Alleghenian–Variscan Collision*. *GSA Special Papers*, **423**: 61-96.
- Linnemann, U., Herbosch, A., Liégeois, J.-P., Pin, C., Gärtner, A., Hofmann, A., 2012. The Cambrian to Devonian odyssey of the Brabant Massif within Avalonia: a review with new zircon ages, geochemistry, Sm–Nd isotopes, stratigraphy and palaeogeography. *Earth-Science Reviews*, **112**: 126-154.
- Mateus, A., Figueiras, J., Oliveira, M., Ribeiro, P., Meira, J., Sobreiro, S., Rodrigues, P. 2015. Novas perspectivas sobre os minérios de ferro de Moncorvo. In: LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Ed.), *Livro de Resumos do X Congresso Ibérico de Geoquímica/XVIII Semana de Geoquímica*. Lisboa, Alfragide, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 104-107.
- Mattinson, J. M., 2005. Zircon U-Pb chemical abrasion ('CA-TIMS') method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircons ages. *Chemical Geology*, **220**: 47-66.
- McPhie, J., Doyle, M., Allen, R. 2010. *Volcanic textures: a guide to the interpretation of textures in volcanic rocks*. Hobart: ARC Centre of Excellence in Ore Deposits, University of Tasmania.
- Meireles, C. A. P., 2013. *Litoestratigrafia do Paleozóico do sector a nordeste de Bragança (Trás-os-Montes)*. Tese de doutoramento, Universidade do Porto, 2011. A Coruña: Instituto Universitario de Geología Isidro Parga Pondal, Serie Nova Terra, **42**: 471.
- Moreira, N., Dias, R., Coke, C., 2010. Partição da deformação Varisca na região de Peso da Régua (autóctone da ZCD) e influência dos cisalhamentos esquerdos WNW-ESE. e-Terra – Revista Electrónica de Ciências da Terra, 13 (3), Resumos do VIII Congresso Nacional de Geologia, 4.
- Oliveira, M. F. B., 2015. *Controlos lito-estratigráficos, mineralógicos, geoquímicos da jazida de ferro da Carvalhosa (Serra do Reboreda, Moncorvo)*. Relatório de estágio, Mestrado em Geologia Económica, Especialização em Prospecção Mineral, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia. 203.
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W., Tindle, A. G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology* **25**: 956-983.
- Pereira, M. F., Linnemann, U., Hofmann, M., Chichorro, M., Solá, A. R., Medina, J., Silva, J. B., 2012. The provenance of Late Ediacaran and Early Ordovician siliciclastic rocks Southwest Central Iberian Zone: Constraints from detrital zircon data on northern Gondwana margin evolution during the late Neoproterozoic. *Precambrian Research*, **192-195**: 166-189.
- Ribeiro, M. A., 1998. *Estudo litogeoquímico das formações metassedimentares encaixantes de mineralizações em Trás-os-Montes Ocidental. Implicações metalogénicas*. Tese de Doutoramento (não publicada), Departamento de Geologia - Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 231.
- Ribeiro, S. M., Machado, N., Medina, J., Azevedo, M.R., Santos, J. F., 2006. Análises isotópicas de Estrôncio e Neodímio em padrões geoquímicos por Espectrometria de Massa de Ionização Térmica (TIMS). In: F. Mirão, A. Balbino (Eds.), *VII Congresso Nacional de Geologia - Livro de resumos*, vol. I., Estremoz, Pólo de Estremoz da Universidade de Évora, 229-232.
- Rose, W. I., Chesner, C. A., 1987. Dispersal of ash in the great Toba eruption, 75 ka: *Geology*, **15**: 913-917, doi: 10.1130/0091-7613(1987)15<913:DOAITG>2.0.CO;2.
- Roser, B. P., Korsch, R. J. 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology*, **67**: 119-139.
- Rubio-Ordóñez, A., Valverde-Vaquero, P., Corretgé, L. G., Cuesta-Fernández, A., Gallestegui, G., Fernández-González, M., Gerdes, A., 2012. An Early Ordovician tonalitic–granodioritic belt along the Schistose-Greywacke Domain of the Central Iberian Zone (Iberian Massif, Variscan Belt). *Geological Magazine*, **149**(05): 927-939.
- Sá, A. A., 2005. *Bioestratigrafia do Ordovício do nordeste de Portugal*. Tese de doutoramento (não publicada), Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 571.
- Sá, A. A., Meireles, C., Coke, C., Gutiérrez-Marco, J. C., 2005. Unidades litoestratigráficas do Ordovício da região de Trás-os-Montes (Zona Centro-Ibérica, Portugal). *Comunicações Geológicas* **92**: 31-74.
- Stacey, J. S., Kramers, J. D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, **34**: 207-226.
- Tassinari, C. C. G., Medina, J., Pinto, M. S., 1995. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology and isotope geochemistry of Central Iberian metasedimentary rocks (Portugal). *Geologie en Mijnbouw*, **75**: 69-79.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- Teixeira, R. J. S., Coke, C., Gomes, M. E. P., Corfu, F., Dias, R., 2013. ID-TIMS U-Pb Ages of Tremadocian-Floian ash-fall tuff beds from Marão and Eucísia areas, northern Portugal. *William Smith Meeting, Abstract Book*, 152-154.
- Teixeira, R. J. S., Neiva, A. M. R., Gomes, M. E. P., Corfu, F., Cuesta, A., Croudace, I. W., 2012. The role of fractional crystallization in the genesis of early syn-D3, tin-bearing mineralized Variscan two-mica granites from the Carrazeda de Ansiães, northern Portugal. *Lithos* **153**: 177-191.
- Verdel, C., Niemi, N., van der Pluijm, B. A., 2011 Variations in the Illite to Muscovite Transition Related to Metamorphic Conditions and Detrital Muscovite Content: Insight from the Paleozoic Passive Margin of the Southwestern United States. *Journal of Geology*, **119**: 419-437.
- Verma, S. P., Torres-Alvarado, I. S., Satir, M., Dobson, P. 2005. Hydrothermal alteration effects in geochemistry and Sr, Nd, Pb, and O isotopes of magmas from the Los Azufres geothermal field (Mexico): A statistical approach. *Geochemical Journal*, **39**: 141-163.
- Villaseca, C., Barbero, L., Rogers, G. 1998. Crystal origin of Hercynian peraluminous granitic batholiths of Central Spain: petrological, geochemical and isotopic (Sr, Nd) constraints. *Lithos*, **43**: 55-79.
- Villaseca, C., Downes, H., Pin, C., Barbero, L. 1999. Nature and composition of the coger continental crust in central Spain and the granulite-granite linkage: inferences from granulitic xenoliths. *Journal of Petrology*, **40**(10): 1465-1496.
- Villaseca, C., Merino, E., Oyarzun, R., Orejana, D., Pérez-Soba, C., Chicharro, E., 2014. Contrasting chemical and isotopic signatures from Neoproterozoic metasediments in the Central-Iberian Zone of pre-Variscan Europe (Spain): Implications for terrane analysis and Early Ordovician magmatic belts. *Precambrian Research*, **245**, 131-145.
- Weil, A. B., G. Gutiérrez-Alonso, G., Johnston, S. T., Pastor-Galán, D., 2012. Kinematic constraints on buckling a lithospheric-scale orocline along the northern margin of Gondwana: A geologic synthesis. *Tectonophysics*, **582**: 25-49.
- Winchester, J. A., Floyd, P. A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, **20**: 325-343.