

**INVESTIGAÇÃO DO CRESCIMENTO TOPOTAXIAL DE  
HEMATITA EM MAGNETITA**

---





## **FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**

*Reitora*

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cláudia Aparecida Marlière de Lima

*Vice-Reitor*

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

*Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação*

Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino

### **ESCOLA DE MINAS**

*Diretor*

Prof. Dr. Issamu Endo

*Vice-Diretor*

Prof. Dr. Hernani Mota de Lima

### **DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

*Chefe*

Prof. Edison Tazava



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

**CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 79**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Nº 416**

**INVESTIGAÇÃO DO CRESCIMENTO TOPOTAXIAL DE HEMATITA  
EM MAGNETITA**

**Flávia Braga de Oliveira**

*Orientador*

**Prof. Dr. Leonardo Martins Graça**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais

**OURO PRETO**

**2020**

---

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>  
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>  
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>  
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais  
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita  
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais  
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: [pgrad@degeo.ufop.br](mailto:pgrad@degeo.ufop.br)

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6

Depósito Legal na Biblioteca Nacional

Edição 1ª

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

O482i Oliveira, Flavia Braga de.

Investigação do crescimento topotaxial de hematita em magnetita.  
[manuscrito] / Flavia Braga de Oliveira. - 2020.

53 f.: il.: color., tab., mapa. (Série: Contribuições às Ciências da Terra Série M)

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Martins Graça.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.

Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais - Tprm.

ISSN: 85-230-0108-6.

1. Magnetita. 2. Hematita. 3. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD). I. Graça, Leonardo Martins. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 549:553.311

<http://www.sisbin.ufop.br>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
ESCOLA DE MINAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Flávia Braga de Oliveira**

*Investigação do Crescimento Topotaxial de Hematita em Magnetita*

**Membros da banca**

Prof. Dr. Leonardo Martins Graça (UFOP)  
Profª. Drª. Karla Balzuweit (UFMG)  
Prof. Dr. Gilberto Henrique Tavares Alvares da Silva (UFOP)

Versão final  
Aprovada em 12 de novembro de 2020.

De acordo  
Professor (a) Orientador (a) Prof. Dr. Leonardo Martins Graça.



Documento assinado eletronicamente por **Gláucia Nascimento Queiroga**, **COORDENADOR DO PROGRAMA ALFA**, em 20/11/2020, às 09:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Martins Graça**, **PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/11/2020, às 09:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0104609** e o código CRC **0DA43C9E**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.008800/2020-18

SEI nº 0104609

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000  
Telefone: 3135591600 - www.ufop.br



À São José e à São Jorge.



## Agradecimentos

---

Agradeço a Deus e aos meus santos de proteção pela conclusão de mais uma etapa e pelas graças alcançadas.

Aos meus pais, por todo amor, apoio e palavras de incentivo.

À Dona Cotinha (*in memoriam*), pelas orações, ensinamentos de vida e motivação.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Departamento de Geologia, pela oportunidade e toda infraestrutura.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Leonardo Graça, por todos os conhecimentos compartilhados, as inúmeras discussões, pela disposição, paciência, persistência e motivação. Muito obrigada!!

Minha gratidão ao Professor Dr. Gilberto Álvares da Silva pelo grande auxílio no desenvolvimento do trabalho, pela disponibilidade para as análises de EBSD, as muitas discussões e sugestões, os conhecimentos compartilhados e pela disposição sempre.

Ao Professor Dr. Flávio Cassino, pela aula sobre EBSD e matrizes de transformação.

Ao Laboratório de Gemologia e ao Marco Antônio da Silva, pelo suporte técnico na preparação das amostras.

Ao Nanolab (DEMET/UFOP), por disponibilizar os equipamentos para as análises de EBSD.

À Daiana Mendes de Oliveira Rossi, da secretaria de pós-graduação, por toda disponibilidade, agilidade e auxílio na resolução das questões burocráticas.



# Sumário

---

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xvii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xix</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxi</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Apresentação .....	1
1.2. Justificativas .....	2
1.3. Objetivos .....	2
1.4. Localização das Amostras e Vias de Acesso.....	2
<b>CAPÍTULO 2. CONTEXTO GEOLÓGICO</b> .....	<b>5</b>
2.1. Sequência Estratigráfica do QF.....	6
2.2. Geologia Estrutural do QF .....	7
<b>CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>9</b>
3.1. Propriedades da Magnetita .....	9
3.2. Propriedades da Hematita.....	11
3.3. A Transformação de Fase Magnetita-Hematita.....	14
3.3.1. Transformação de Magnetita para Hematita por Oxidação .....	15
3.3.1.1. Relações Topotaxiais entre Magnetita e Hematita.....	17
3.3.2. Transformação Magnetita-Hematita Não Redox .....	19
<b>CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1. A Técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) .....	23
4.1.1. Histórico do Desenvolvimento da Técnica de EBSD .....	23
4.1.2. Funcionamento do Sistema MEV-EBSD.....	24
4.2. Preparação das Amostras .....	28
4.3. Análises por EBSD .....	30
<b>CAPÍTULO 5. DEFINING THE HEMATITE TOPOTAXIAL CRYSTAL GROWTH IN MAGNETITE-HEMATITE PHASE TRANSFORMATION</b> .....	<b>31</b>
Abstract .....	31
5.1. Introduction .....	32
5.2. Materials and Methods .....	33
5.2.1. Sample Description and Preparation.....	33
5.2.2. EBSD Analyses.....	33
5.2.3. Transformation Matrices.....	34
5.3. Results .....	35

5.4. Discussions .....	41
5.5. Conclusions .....	44
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>53</b>

## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.1-</b> Localização do distrito de Rodrigo Silva e do afloramento onde as amostras foram coletadas. ....	3
<b>Figura 2.1-</b> Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero e localização do distrito de Rodrigo Silva. ....	5
<b>Figura 3.1-</b> Estrutura da magnetita, que é a estrutura de um espinélio inverso. ....	10
<b>Figura 3.2-</b> Estrutura da hematita: (a) cela unitária hexagonal e (b) cela unitária romboédrica. ....	12
<b>Figura 3.3-</b> Esquema simplificado, com vista lateral e de topo, de uma interface entre as estruturas CFC (magnetita) e HCP (hematita) durante a transformação de fase. ....	16
<b>Figura 3.4-</b> Fotomicrografia de magnetita euédrica (cinza rosado) com substituições de hematita (cinza claro) orientada cristalograficamente, textura em treliça. ....	18
<b>Figura 4.1-</b> Microscópio eletrônico de varredura: (a) visão externa e (b) composição interna. ....	25
<b>Figura 4.2-</b> Sistema MEV-EBSD simplificado. (a) Amostra inclinada em 70° com a horizontal dentro do MEV. (b) Simulação de um volume de interação na amostra. ....	26
<b>Figura 4.3-</b> Formação dos padrões de difração. (a) Representação esquemática da geração dos cones de difração e linhas de Kikuchi. (b) Imagem de um padrão de difração. ....	27
<b>Figura 4.4-</b> Agregado drúsico de cristais octaédricos de magnetita intercrescidos, do qual foram retirados os cristais estudados. ....	28
<b>Figura 4.5-</b> Sequência de cortes realizados nos cristais octaédricos de magnetita. ....	29
<b>Figure 5.1-</b> EBSD data from crystal A. ....	36
<b>Figure 5.2-</b> (a) IPF maps of the four detail areas, A-1 to A-4, of the region mapped on crystal A. (b) The corresponding pole figures. ....	38
<b>Figure 5.3-</b> EBSD data from crystal B. ....	39
<b>Figure 5.4-</b> (a) IPF maps of the detail area B-1 of the region mapped on crystal B. (b) The corresponding pole figures. ....	40
<b>Figure 5.5-</b> Growth model of hematite crystals in relation to the magnetite crystal. ....	43



## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 3.1-</b> Principais trabalhos sobre as relações topotaxiais entre magnetita e hematita e as respectivas relações. ....	19
<b>Tabela 3.2-</b> Reações químicas propostas para a transformação de magnetita para hematita. ....	21
<b>Table 5.1-</b> Areas investigated in detail in the regions mapped by EBSD on crystals A and B with their respective Euler angles. ....	35
<b>Table 5.2-</b> Detail areas investigated with their respective determinants. ....	41



## Resumo

---

O crescimento topotaxial é caracterizado quando os cristais de uma nova fase, produto de reações químicas no estado sólido, como a oxidação, se desenvolvem de forma orientada, influenciados pelas orientações cristalográficas da fase reagente. Na oxidação de magnetita para hematita, os cristais de hematita tendem a se desenvolver segundo algumas relações topotaxiais, que são descritas por relações de paralelismo entre planos cristalinos das duas fases. Para esses minerais, o paralelismo entre os planos octaédricos  $\{111\}$  da magnetita e o plano basal  $\{0001\}$  da hematita é a condição de orientação mais comum. A fim de se melhorar o entendimento sobre a transformação de fase magnetita-hematita e as relações topotaxiais envolvidas neste processo, foram estudados aqui cristais octaédricos de magnetita parcialmente transformados em hematita. Eles foram retirados de um agregado drúsico de cristais de magnetita intercrescidos proveniente do distrito de Rodrigo Silva, na cidade de Ouro Preto, porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero. Os cristais de magnetita foram seccionados paralelamente a um de seus planos octaédricos  $\{111\}$  e a superfície interna foi preparada para análises de difração de elétrons retroespalhados (EBSD), o que inclui polimento mecânico e polimento químico-mecânico com sílica coloidal. As áreas com evidências de transformação de fase foram selecionadas em microscópio óptico e posteriormente analisadas por EBSD. As figuras de polo, figuras de polo inversa e mapas de orientação evidenciaram uma nova condição de orientação entre os cristais de magnetita e hematita, em que planos octaédricos  $\{111\}$  da magnetita estão paralelos aos planos romboédricos  $\{10\bar{1}1\}$  da hematita, o que nunca foi descrito. Além disso, foi identificado o paralelismo entre planos octaédricos  $\{111\}$  da magnetita e basais  $\{0001\}$  da hematita, e entre planos dodecaédricos  $\{110\}$  da magnetita e prismáticos  $\{11\bar{2}0\}$  da hematita. Nesse contexto, é possível concluir que a transformação de fase ocorre nos planos octaédricos  $\{111\}$  da magnetita e que existem duas posições de crescimento possíveis para os cristais de hematita em relação a um plano  $\{111\}$ . O cristal de hematita pode se desenvolver com o seu plano basal (0001) paralelo ao plano (111) ou então, com o seu plano romboédrico ( $10\bar{1}1$ ) paralelo ao plano (111).

Palavras-chave: magnetita; hematita; difração de elétrons retroespalhados (EBSD).



## Abstract

---

Topotaxial growth is typified when the crystals of a new phase, the product of chemical reactions in the solid state, such as oxidation, develop in an oriented way, influenced by the crystallographic orientations of the reactive phase. In the oxidation from magnetite to hematite, hematite crystals tend to develop according to some topotaxial relationships, which are described by parallel relationships between crystalline planes of the two phases. For these minerals, the parallelism between the octahedral planes  $\{111\}$  of magnetite and the basal plane  $\{0001\}$  of hematite is the most common orientation condition. In order to improve the understanding of magnetite-hematite phase transformation and the topotaxial relationships involved in this process, octahedral crystals of magnetite partially transformed into hematite were studied. They were taken from a drusic aggregate of intergrown magnetite crystals that come from the district of Rodrigo Silva, in the city of Ouro Preto, southeastern portion of the Quadrilátero Ferrífero. The magnetite crystals were sectioned parallel to one of their octahedral planes  $\{111\}$  and the internal surface was prepared for backscattered electron diffraction (EBSD) analyses, which includes mechanical polishing and chemical-mechanical polishing with colloidal silica. The areas with evidence of phase transformation were selected under an optical microscope and subsequently analyzed by EBSD. The pole figures, inverse pole figures and orientation maps showed a new orientation condition between the crystals of magnetite and hematite, in which octahedral planes  $\{111\}$  of magnetite are parallel to the rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}$  of hematite, which has never been described. In addition, a parallelism was identified between octahedral planes  $\{111\}$  of magnetite and basal planes  $\{0001\}$  of hematite, and between dodecahedral planes  $\{110\}$  of magnetite and prismatic  $\{11\bar{2}0\}$  of hematite. Under these conditions, it is possible to conclude that magnetite-hematite phase transformation occurs in the octahedral planes  $\{111\}$  of the magnetite and that there are two possible growth positions for the hematite crystals in relation to one plane  $\{111\}$ . The hematite crystal can develop with its basal plane  $(0001)$  parallel to the plane  $(111)$  or else, with its rhombohedral plane  $(10\bar{1}1)$  parallel to the plane  $(111)$ .

Keywords: magnetite; hematite; electron-backscatter diffraction (EBSD).



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 – APRESENTAÇÃO

A transformação de magnetita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) para hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é muito comum nos sistemas geológicos e vem sendo investigada há muitas décadas (Gruner 1926, Gallagher *et al.* 1968, Morris 1980, Mücke & Cabral 2005, Barbosa & Lagoeiro 2010). A maior parte dos estudos aponta que essa conversão ocorre por meio de uma reação de oxidação, devido a uma diferença de estabilidade entre as duas fases em condições oxidantes (Egger & Feitknecht 1962, Colombo *et al.* 1964, Davis *et al.* 1968, Sidhu 1988, Mücke 2003, Mücke & Cabral 2005). Por outro lado, alguns autores acreditam que a maioria das transformações naturais de magnetita para hematita, e vice-versa, tenha acontecido através de uma reação não redox, principalmente em ambientes hidrotermais (Ohmoto 2003, Otake *et al.* 2007).

Muitos trabalhos sobre a oxidação de magnetita para hematita e também sobre a redução de hematita para magnetita mostram que essas transformações são acompanhadas por algumas relações de crescimento topotaxial (Becker *et al.* 1977, Bursill & Withers 1979, Heizmann *et al.* 1981, Barbosa & Lagoeiro 2010). A transformação de um sólido cristalino em outro geralmente ocorre associada a uma alteração da estrutura cristalina inicial, e a nova estrutura que evolui por meio da transformação normalmente apresenta orientações cristalográficas preferenciais, induzidas pela estrutura inicial. Esse tipo de relação de orientação entre as duas estruturas é denominado relação topotaxial (Heizmann *et al.* 1981). Na transformação de fase magnetita-hematita, a relação de orientação mais comum é o paralelismo entre os planos {111} da magnetita e {0001} da hematita (Nolze & Winkelmann 2014). Essa relação de orientação é favorecida pela similaridade cristalográfica entre os dois minerais (Gruner 1929, Davis *et al.* 1968, Lagoeiro 1998). A magnetita possui a estrutura de um espinélio inverso (Fleet 1981) e cela unitária cúbica de face centrada, em que os íons de oxigênio estão distribuídos em seis camadas, empilhadas ao longo das direções  $\langle 111 \rangle$ . A cela unitária da hematita também é composta por seis camadas de íons de oxigênio que estão dispostas ao longo do plano (0001), em um arranjo hexagonal compacto. Além disso, nas duas estruturas, as camadas de oxigênio são intercaladas por camadas de cátions de ferro (Lagoeiro 1998, Cornell & Schwertmann 2003).

Com o objetivo de investigar as relações de crescimento topotaxial derivadas da oxidação natural de magnetita para hematita, cristais octaédricos de magnetita parcialmente transformados em hematita foram seccionados e superfícies paralelas aos planos octaédricos {111} foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura associada à técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). A aplicação da técnica de EBSD se expandiu significativamente nos últimos anos e tem se mostrado uma ótima ferramenta no estudo das orientações cristalográficas, o que nos permitirá identificar quais

as relações de orientação existem entre os dois minerais estudados, bem como propor as posições de crescimento dos cristais de hematita em relação à magnetita.

## **1.2 – JUSTIFICATIVAS**

Magnetita e hematita são minerais de grande importância econômica por serem as principais fontes de ferro e alvos de interesse de várias áreas de aplicação, como a mineração, a metalurgia e a geofísica. O estudo da transformação de fase magnetita-hematita contribui não somente para a criação de novos modelos de crescimento dentro da Mineralogia, como também pode ser relevante nos processos de beneficiamento mineral e posteriores tratamentos térmicos a que esses minerais são submetidos. Com base nisso, o estudo aqui proposto apresenta um grande potencial, uma vez que é apresentada uma nova relação topotaxial entre magnetita e hematita, juntamente com um novo modelo de crescimento entre as fases.

## **1.3 – OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o conhecimento científico das relações de crescimento topotaxial entre magnetita e hematita, e assim, melhorar o entendimento do processo de transformação entre as duas fases.

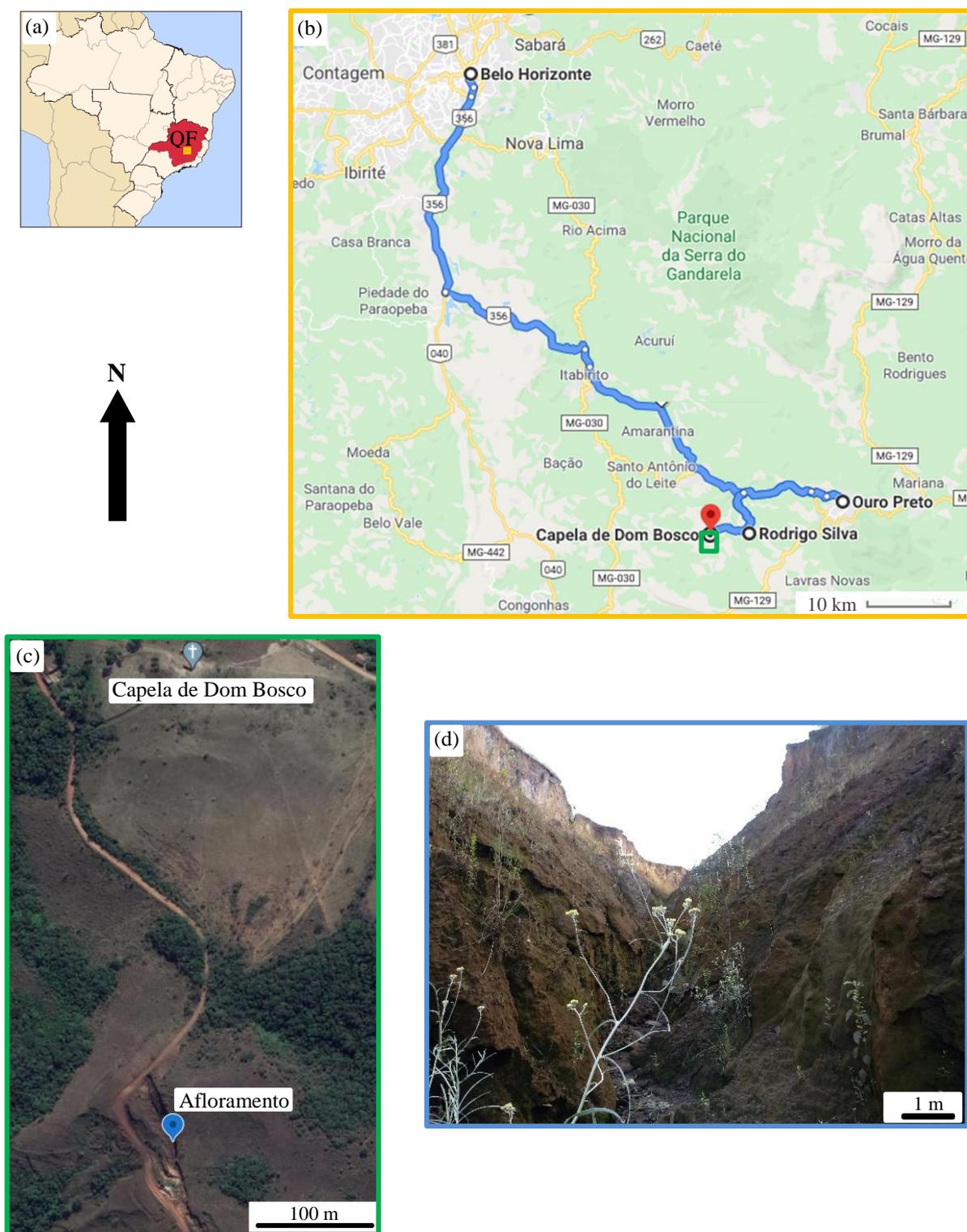
Como objetivos específicos podem-se citar:

- identificar as relações topotaxiais decorrentes da transformação natural de magnetita para hematita e propor a existência de uma nova relação topotaxial;
- a partir dessas relações, entender como os cristais de hematita se desenvolvem espacialmente em relação ao cristal de magnetita;
- propor um modelo de crescimento para os cristais de hematita em relação à magnetita.

## **1.4 – LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E VIAS DE ACESSO**

Os cristais de magnetita investigados são provenientes do distrito de Rodrigo Silva, que pertence ao município de Ouro Preto, localizado na região central de Minas Gerais, porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero (QF) (Figuras 1.1a e 1.1b). O distrito está localizado a 25 km de Ouro Preto e a aproximadamente 90 km da capital Belo Horizonte. A Figura 1.1b apresenta o mapa de localização do distrito e as vias de acesso. Partindo de Belo Horizonte, segue-se pela BR-356 com sentido a Ouro Preto e vira-se à direita no trevo de Bocaina e Rodrigo Silva, onde se prossegue à direita e depois pela Rua de Baixo até Rodrigo Silva. Partindo de Ouro Preto, segue-se pela BR-356 com sentido a Itabirito e vira-se à esquerda no trevo de Bocaina e Rodrigo Silva, onde se prossegue à direita e depois pela Rua de Baixo até o distrito. Em Rodrigo Silva, segue-se até a Capela de Dom Bosco. O afloramento onde as amostras foram coletadas situa-se em uma voçoroca (latitude 20°25'31" S e longitude 43°39'23" W), a aproximadamente 400 m, a sul, da capela (Figura 1.1c). A voçoroca possui em média 100 m de

comprimento, 20 m de largura e 8 m de profundidade. Na Figura 1.1d é possível observar a parte interna da mesma.



**Figura 1.1-** Localização do distrito de Rodrigo Silva e do afloramento onde as amostras foram coletadas. (a) Mapa do Brasil com a localização do estado de Minas Gerais e da região do QF. (b) Mapa com as vias de acesso ao distrito de Rodrigo Silva em relação à capital Belo Horizonte e à cidade de Ouro Preto. (c) Imagem de satélite com a localização do afloramento e da capela de Dom Bosco (Google Maps 2018). (d) Fotografia da parte interna do afloramento.

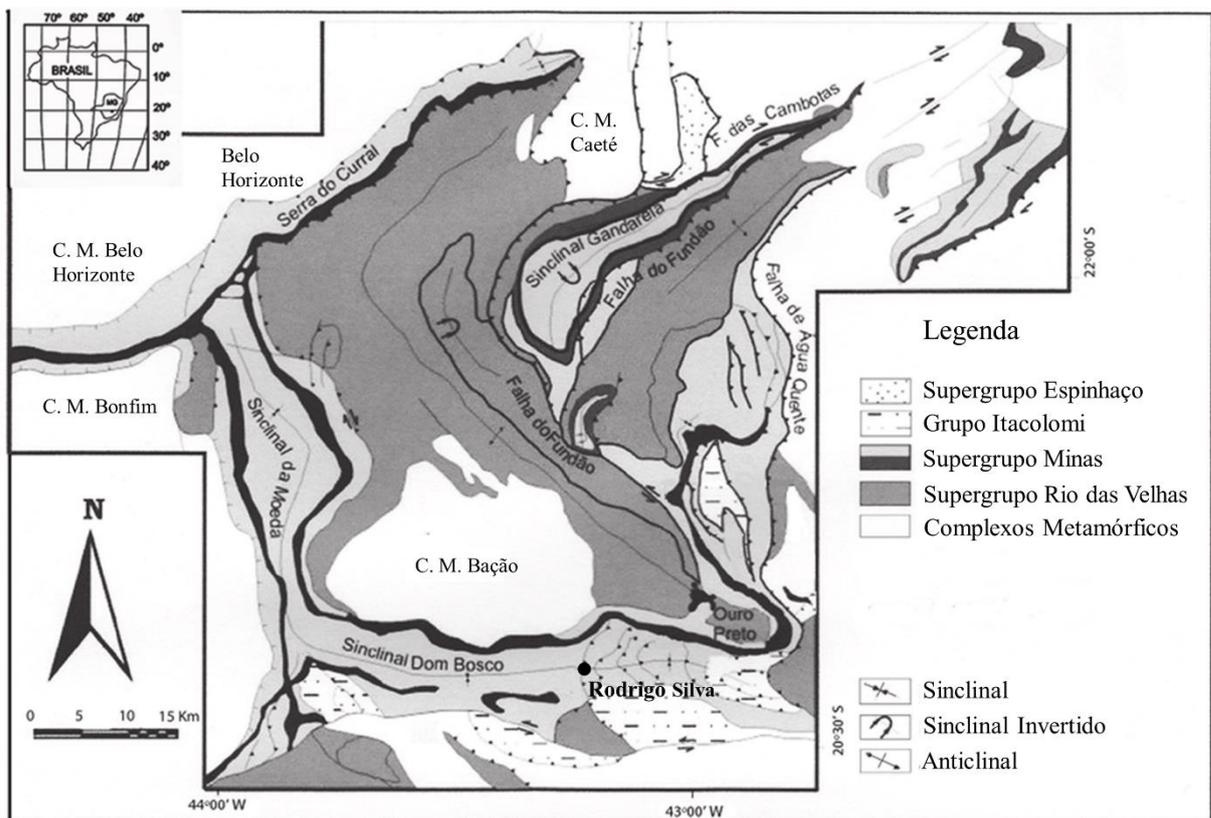


## CAPÍTULO 2

### CONTEXTO GEOLÓGICO

Os cristais octaédricos de magnetita estudados neste trabalho foram retirados de um agregado drúsico, proveniente do distrito de Rodrigo Silva, município de Ouro Preto, na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero (QF), região central de Minas Gerais. O agregado de magnetita é de origem hidrotermal e ocorre associado a formações ferríferas bandadas pertencentes à Formação Cauê, Grupo Itabira, Supergrupo Minas.

O QF é uma unidade geotectônica que aflora na porção sudeste do Cráton São Francisco (Almeida 1977). O nome "Quadrilátero" deve-se à morfologia quadrangular, formada pela disposição de sinclinais (Barbosa 2012), como é possível observar na Figura 2.1, e a denominação "Ferrífero", aos grandes pacotes de formação ferrífera bandada presentes principalmente nos topos das serras. O QF é uma das maiores províncias metalogenéticas do Brasil e possui depósitos de minério de ferro de classe mundial, sendo uma das principais regiões produtoras do mundo (Rosière *et al.* 2008). A região também contém importantes depósitos de ouro, manganês e alumínio, e ocorrências de pedras preciosas, como topázio imperial e esmeralda (Roeser & Roeser 2010). O QF é um grande alvo de estudos geológicos, tanto pela sua importância econômica, quanto pela sua complexidade estrutural e tectônica.



**Figura 2.1-** Mapa geológico simplificado do QF com a localização do distrito de Rodrigo Silva. Adaptado de Messias *et al.* (2012).

## 2.1 – SEQUÊNCIA ESTRATIGRÁFICA DO QF

A sequência estratigráfica do QF compreende quatro unidades litoestratigráficas principais: o embasamento granito-gnáissico de idade arqueana; o Supergrupo Rio das Velhas, constituído por um *greenstone belt*, também do Arqueano; o Supergrupo Minas, composto por rochas metassedimentares do Paleoproterozoico e o Grupo Itacolomi, também representado por rochas metassedimentares paleoproterozoicas (Dorr 1969, Alkmim & Marshak 1998).

O embasamento cristalino do QF é constituído predominantemente por gnaisses e migmatitos de composição tonalito-thronjémíto-granodiorítica (TTG), intrudidos por diques de leucogranitos e granitos fracamente foliados (Baltazar & Zucchetti 2007, Farina *et al.* 2016).

Recobrando o embasamento, encontra-se o Supergrupo Rio das Velhas, composto por uma sequência de rochas metavulcânicas e metassedimentares que caracterizam um *greenstone belt*. A base do Supergrupo Rio das Velhas é composta pelo Grupo Nova Lima, constituído por rochas metavulcânicas máficas-ultramáficas (basalto-komatiito), metassedimentares clásticas e químicas, vulcanoclásticas máficas e félsicas e rochas sedimentares retrabalhadas (Zucchetti *et al.* 2000). O topo do supergrupo compreende o Grupo Maquiné, subdividido nas formações Palmital (na base), constituída por quartzitos sericíticos e filitos, e Casa Forte (no topo), composta por quartzitos, filitos e metaconglomerados (Dorr 1969, Zucchetti *et al.* 2000).

Acima do Supergrupo Rio das Velhas, encontram-se as rochas paleoproterozoicas do Supergrupo Minas, através de uma inconformidade angular e erosional. A sequência metassedimentar que compõem o Supergrupo Minas é dividida da base para o topo em cinco grupos: Tamanduá, Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará (Dorr 1969).

O Grupo Tamanduá é constituído por metaconglomerados e o Grupo Caraça compreende as formações Moeda (na base), composta por quartzitos, e Batatal (no topo), constituída por filitos sericíticos, ferruginosos e carbonáticos (Alkmim & Marshak 1998, Villaça & Moura 1981, Pires *et al.* 1983). O Grupo Itabira é representado por rochas de sedimentação química, que se sobrepõem gradacionalmente à Formação Batatal (Dorr 1969). Na base, estão as formações ferríferas bandadas da Formação Cauê e no topo, a sequência carbonática da Formação Gandarela, constituída por dolomitos e mármore (Rosière & Chemale 2000; Spier *et al.* 2003).

Acima, o Grupo Piracicaba é composto por rochas metassedimentares de origem clástica, divididas em quatro formações da base para o topo: Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro (Dorr 1969). A Formação Cercadinho é constituída por filitos e quartzitos, e a Formação Fecho do Funil, por filitos e dolomitos (Dorr 1969, Endo 1997). Já a Formação Taboões, é formada principalmente por quartzitos finos e equigranulares (Simmons 1968). A Formação Barreiro, por sua vez, apresenta filitos carbonosos e grafitosos (Endo 1997). Compondo o topo do Supergrupo Minas, o Grupo Sabará se encontra em discordância erosiva com as rochas do Grupo Piracicaba. Ele constituído por grauvacas,

tufos, pelitos, metarenitos, conglomerados, diamictitos e rochas vulcanoclásticas (Renger *et al.* 1994, Almeida *et al.* 2005).

Recobrando o Supergrupo Minas em contato discordante angular e erosivo, o Grupo Itacolomi é caracterizado por metarenitos grossos, quartzitos arcoseanos e metaconglomerados polimíticos, que possuem clastos de formações ferríferas bandadas (Dorr 1969). As rochas desse grupo ocorrem predominantemente nas regiões sul e sudeste do QF (Alkmim 2004) e são tratadas por alguns autores como sendo uma sequência correlacionada ao Supergrupo Espinhaço (Dorr 1969, Barbosa 1968).

## 2.2 – GEOLOGIA ESTRUTURAL DO QF

A estruturação geológica do QF é caracterizada por domos arrasados do embasamento cristalino, que constituem os complexos metamórficos, circundados por megaestruturas, a maioria delas, sinclinais (Figura 2.1). Os principais complexos metamórficos são: o Complexo Belo Horizonte, na região noroeste do QF; o Complexo Bonfim, localizado na região oeste; o Complexo Caeté, na porção nordeste, e o Complexo Bação, na região centro-sul do QF. Dentre as megaestruturas, estão os sinclinais Moeda, Dom Bosco e Gandarela, além do Homoclinal da Serra do Curral e da Anticlinal de Mariana. Ao redor de todos os domos, no contato entre as rochas do embasamento e as supracrustais, existem zonas de cisalhamento.

O Homoclinal da Serra do Curral situa-se na porção norte do QF (Figura 2.1) e compreende, a leste, a Serra da Piedade, e a oeste, a Serra do Itatiaiuçu, conectando-se, a sul, ao Sinclinal Moeda. Ele possui mais de 100 km de extensão e é constituído predominantemente por rochas do Supergrupo Minas, que apresentam altos ângulos de mergulho, com sequência estratigráfica variando entre normal e invertida ao longo de toda serra (Dorr 1969, Endo 1997).

O Sinclinal Moeda compõe a borda oeste do QF (Figura 2.1) e se conecta, a norte, com o Homoclinal da Serra do Curral e, a sul, com o Sinclinal Dom Bosco (Dorr 1969). Com exceção do Grupo Sabará, o Sinclinal Moeda apresenta todas as unidades do Supergrupo Minas (Braga 2006). O flanco oeste possui estruturação N-S e os estratos estão em posição normal. Por outro lado, o flanco leste apresenta direção NW-SE na região norte e uma curvatura com convexidade voltada para oeste na porção sul, contornando o Complexo do Bação (Silva & Gomes 2001). Nesse flanco, a sequência estratigráfica geralmente encontra-se invertida (Braga 2006).

Na porção sul do QF, o Sinclinal Dom Bosco apresenta orientação E-W (Figura 2.1). Ele é constituído predominantemente por rochas do Supergrupo Minas, principalmente, dos grupos Piracicaba e Sabará (Almeida *et al.* 2005, Santos & Varajão 2004). O distrito de Rodrigo Silva, do qual provêm as amostras de magnetita, localiza-se no flanco sul do Sinclinal Dom Bosco, como indicado no mapa da Figura 2.1. A estrutura desse flanco é bastante complexa devido à presença de falhas de empurrão e de rasgamento. Na região leste, as falhas de empurrão ocasionaram o cavalgamento de rochas do Grupo Nova Lima sobre rochas do Grupo Itacolomi e do Supergrupo Minas, originando um imbricamento de

escamas tectônicas com movimentos de E para W (Dorr 1969, Endo 1997). Diferentemente, na maior parte do flanco norte, as camadas possuem mergulhos regulares de aproximadamente 40° para sul (Endo 1997).

A Anticlinal de Mariana localiza-se na região centro-sul do QF, onde seu plano axial orienta-se na direção NW-SE e seu eixo cai para SE. O flanco norte apresenta orientação NW-SE e as camadas mergulham para NE. Por outro lado, a orientação do flanco sul varia, em algumas porções ele apresenta direção NE-SW com mergulho para SE e em outras, direção NW-SE com mergulho para SW.

Na região centro-norte do QF encontra-se o Sinclinal Gandarela, orientado segundo a direção NE-SW (Figura 2.1). O seu flanco noroeste apresenta sequência estratigráfica normal e o seu flanco sudeste, sequência invertida, na qual as rochas do Supergrupo Rio das Velhas cavalgam aos metassedimentos do Supergrupo Minas (Costa 2007).

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Neste capítulo serão abordadas as principais características físicas, cristalográficas e ópticas dos minerais estudados, magnetita e hematita, assim como aspectos referentes à sua formação e ocorrências na natureza. Também será apresentada uma síntese de trabalhos que tratam das transformações entre magnetita e hematita, incluindo as relações de crescimento topotaxial já descritas.

#### 3.1 – PROPRIEDADES DA MAGNETITA

A magnetita é um óxido de ferro ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ ) de grande relevância econômica e histórica. Além de ser um importante minério de ferro, ela apresenta como característica principal, a susceptibilidade magnética. A magnetita foi o primeiro material magnético a ser descrito no mundo e contribuiu significativamente para a invenção da bússola moderna, o que auxiliou na expansão da navegação e do comércio (Wenk & Bulakh 2004, Universidade de Minnesota 2018).

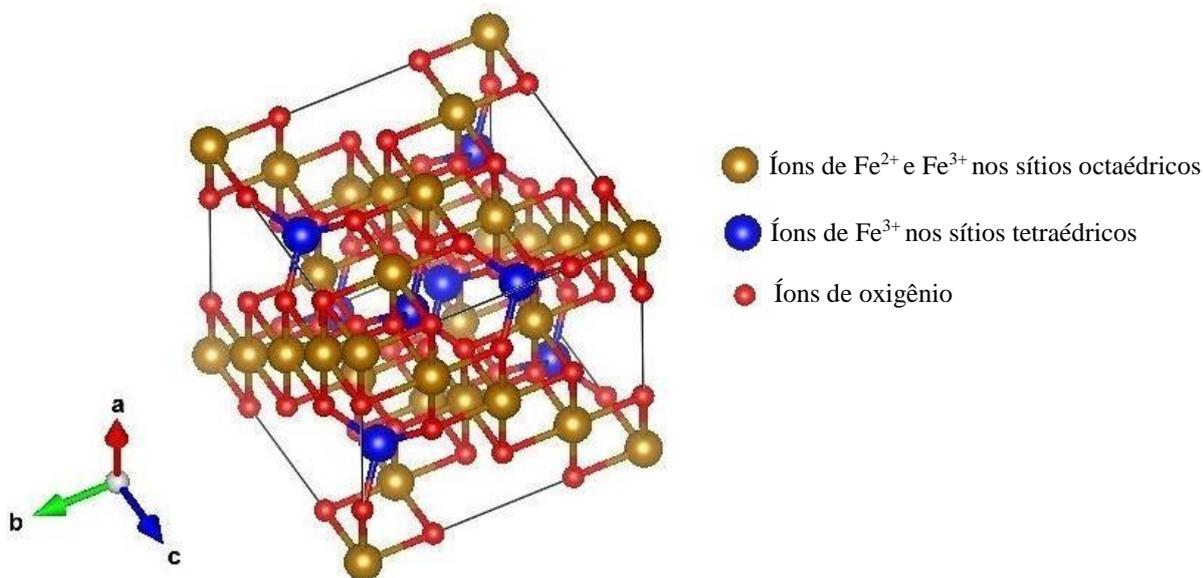
Com relação às suas propriedades físicas, a magnetita apresenta cor preta, brilho metálico a submetálico e traço preto. É um mineral opaco, com dureza entre 5,5 e 6,0, segundo a escala de Mohs, e densidade de 5,18 g/cm<sup>3</sup> (Dana & Hurlbut 1969, Wenk & Bulakh 2004). A magnetita não possui clivagem, mas pode apresentar fraturas irregulares e partições ao longo dos planos octaédricos {111} (Klein & Dutrow 2012). Quanto às propriedades ópticas, trata-se de um mineral isotrópico, que exibe cor cinza rosado em luz refletida e reflectância de 20,60%. A magnetita não apresenta birrefletância e nem reflexões internas (Pracejus 2008).

Dentro da classe dos óxidos, os minerais são agrupados em óxidos simples e óxidos múltiplos. A magnetita, que é um óxido de ferro múltiplo, pertence ao subgrupo do espinélio, grupo do oxiespinélio e supergrupo do espinélio. Os minerais desse subgrupo possuem a estrutura tipo espinélio e têm a fórmula geral  $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4$ , em que  $\text{X} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Y} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  (Klein & Dutrow 2012).

A estrutura do espinélio (Bragg 1915b, Nishikawa 1915) consiste em um empacotamento cúbico de face centrada (CFC) de átomos de oxigênio, com uma cela unitária contendo 8 unidades de fórmula, ou seja,  $\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{O}_{32}$ . Entre os átomos de oxigênio existem 96 interstícios, dentre os quais, 64 possuem coordenação tetraédrica e 32 possuem coordenação octaédrica. Somente 8 dos interstícios tetraédricos e 16 dos interstícios octaédricos são ocupados pelos cátions. Perpendicularmente aos eixos ternários  $\langle 111 \rangle$ , seis camadas de oxigênio se intercalam com as camadas dos cátions. Sendo que as camadas dos cátions também se alternam, camadas contendo apenas cátions de coordenação octaédrica se intercalam com camadas mistas, que possuem cátions de coordenação tetraédrica e octaédrica (Bowles *et al.* 2011). Além disso, existem dois tipos de estruturas no subgrupo do espinélio, a normal e a inversa. Na estrutura

do espinélio normal, os sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions X e os sítios octaédricos pelos cátions Y. No caso da estrutura do espinélio inverso, os sítios tetraédricos são preenchidos pelos cátions Y e os sítios octaédricos possuem quantidades iguais de cátions X e Y. Assim, a fórmula geral desse tipo de espinélio é dada por  $Y^{3+}(X^{2+}Y^{3+})O_4$  (Barth & Posnjak 1932, Bowles *et al.* 2011).

Nesse contexto, a magnetita tem a estrutura de um espinélio inverso (Figura 3.1), em que os cátions X e Y são o  $Fe^{2+}$  e o  $Fe^{3+}$ , respectivamente, e sua fórmula química pode ser representada por  $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ . Isso significa que os sítios octaédricos da magnetita têm proporções iguais de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , enquanto os sítios tetraédricos são ocupados apenas por íons de  $Fe^{3+}$  (Cornell & Schwertmann 2003). É comum, no entanto, que a magnetita apresente substituições isomórficas, como de Ti, Al, Cr, V, Mn, Ni, Co e Zn (Deer *et al.* 1992, Wenk & Bulakh 2004). Além disso, a magnetita pode formar uma solução sólida completa com a magnesioferrita ( $MgFe_2O_4$ ) (Deer *et al.* 1992), e acima de 600 °C, também é possível uma solução sólida completa com o ulvoespinélio ( $Fe_2TiO_4$ ) (Klein & Dutrow 2012).



**Figura 3.1-** Estrutura da magnetita, que é a estrutura de um espinélio inverso. Imagem gerada pelo *software* VESTA versão 3.4.4 (Momma & Izumi 2011) a partir do arquivo 1011032.cif (Bragg 1915a) disponível no *Crystallography Open Database* (2018).

A estrutura da magnetita pertence ao sistema cristalino isométrico, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e à classe cristalina hexaoctaédrica. A sua cela unitária é cúbica de face centrada e seu eixo *a* tem comprimento de 0,839 nm (Bragg 1915a, Fleet 1984). A magnetita é encontrada frequentemente como cristais octaédricos e como agregados granulares. Cristais dodecaédricos são raros (Wenk & Bulakh 2004).

A magnetita é um dos poucos minerais que apresentam magnetismo e, em temperatura ambiente, ela é classificada como ferrimagnética. Os íons de  $Fe^{2+}$ , que residem apenas nos sítios octaédricos, são os responsáveis por esse comportamento. Os íons de  $Fe^{3+}$ , por sua vez, não geram nenhum momento magnético, isso porque os íons de  $Fe^{3+}$  dos interstícios tetraédricos e octaédricos possuem direções

opostas do *spin* magnético (Oliveira *et al.* 2013). Além disso, dependendo da temperatura e da composição química, as suas propriedades magnéticas podem variar. Acima de 580 °C, a magnetita alcança a temperatura de Curie e deixa de ser ferrimagnética, ela perde o magnetismo permanente e passa a ser paramagnética (Cornell & Schwertmann 2003). Com relação à composição, quanto mais magnésio e manganês a magnetita contiver, menor será a sua susceptibilidade magnética e a sua temperatura de Curie (Wenk & Bulakh 2004).

Sobre a formação da magnetita, em um sistema alcalino aquoso, ela pode ocorrer de três formas: (1) por precipitação a partir de uma solução mista de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; (2) pela oxidação de uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$ , ou (3) pela interação de  $\text{Fe}^{2+}$  com ferridrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Cornell & Schwertmann 2003). Em soluções moderadamente alcalinas,  $\text{pH} > 8$ , a oxidação de soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  acontece via  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e geralmente produz magnetita (David & Welch 1956, Sidhu *et al.* 1977). Outra forma de obter a magnetita é por meio da redução de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  em alta temperatura, como por exemplo, na redução de hematita na presença de  $\text{H}_2$ .

Entre os óxidos, a magnetita é um dos minerais mais abundantes e onipresentes nas rochas ígneas e metamórficas. Nas rochas ígneas, ela ocorre comumente disseminada como um mineral acessório e, ocasionalmente, concentrada por segregação magmática, como no Complexo de Bushveld. A magnetita também pode ocorrer em quantidades consideráveis em muitos depósitos de escarnitos (Deer *et al.* 1992). Nas rochas sedimentares, a magnetita normalmente é encontrada como um mineral detrítico, mas também pode ter origem química, como nas formações ferríferas bandadas, que são rochas formadas por precipitação química e cuja estrutura consiste de bandas de óxido de ferro (magnetita e hematita) alternadas com bandas de *chert* (Klein & Dutrow 2012).

Os maiores depósitos mundiais de magnetita estão localizados nas cidades de Kiruna e Gällivare, no norte da Suécia. Também existem grandes depósitos na Noruega, na Romênia, nos Montes Urais, na Ucrânia, na África do Sul e no Canadá (Klein & Dutrow 2012). No Brasil, existem algumas ocorrências de magnetitos, que são rochas constituídas em sua maioria por magnetita, como por exemplo, em Campo Alegre de Lourdes, no norte da Bahia, e o Sill do Rio Jacaré, também na Bahia.

### 3.2 – PROPRIEDADES DA HEMATITA

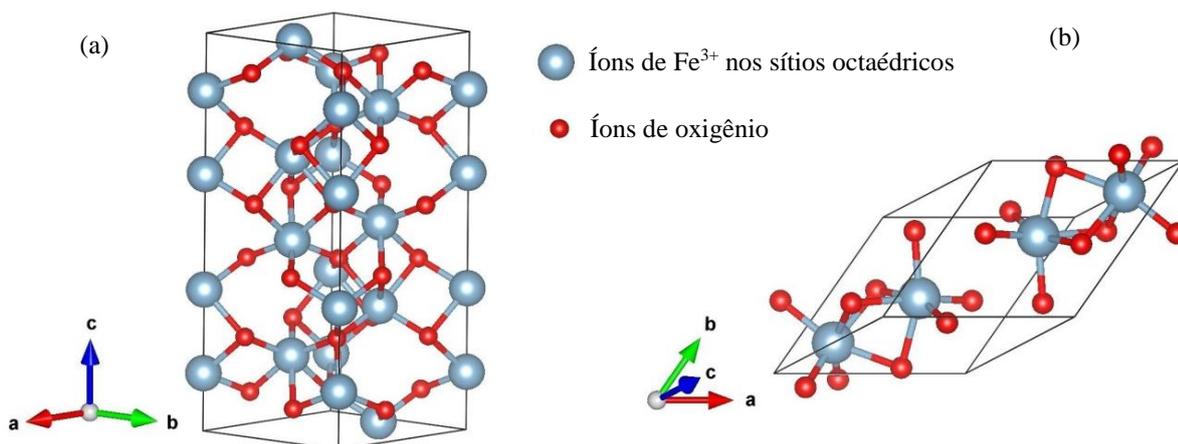
A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é a fonte de ferro mais abundante e economicamente importante do mundo. A cor vermelha acastanhada do seu traço é a sua principal característica e originou o seu nome. A palavra hematita provém do grego *haima*, que quer dizer sangue. Devido a essa característica, a hematita é um dos principais componentes da maioria dos pigmentos vermelhos, desde os utilizados na indústria de cosméticos até os das tintas automobilísticas (Universidade de Minnesota 2018).

Quanto às propriedades físicas, a cor da hematita pode variar entre preto, cinza aço e marrom-avermelhado, sendo que a cor do traço é sempre a mesma, vermelha acastanhada. O brilho varia entre metálico, submetálico e terroso. A hematita é um mineral opaco, com dureza entre 5 e 6, segundo a

escala de Mohs, e densidade de  $5,26 \text{ g/cm}^3$ . Ela não apresenta clivagem, mas são observadas partições nos planos basais  $\{0001\}$  e romboédricos  $\{10\bar{1}1\}$  (Deer *et al.* 1992). Quanto às propriedades ópticas, a hematita é anisotrópica, uniaxial negativa e apresenta cor cinza claro com tonalidade azulada em luz refletida. São observadas reflexões internas de cor vermelho-sangue e anisotropia cinza acastanhado. Além disso, ela apresenta birrefletância distinta e reflectância entre 26,00 e 29,64% (Pracejus 2008).

A hematita integra um grupo de minerais que possui o seu nome. O grupo da hematita inclui os óxidos simples romboédricos com fórmula geral  $X_2O_3$ , em que o X pode ser Al, Fe, V, Cr ou Ti (Klein & Dutrow 2012). A estrutura cristalina da hematita (Pauling & Hendricks 1925) consiste em seis camadas de íons de oxigênio alternadas com camadas de íons de  $Fe^{3+}$  (Figura 3.2), empilhadas perpendicularmente ao eixo ternário, que corresponde à direção  $[001]$ . Os íons de oxigênio estão dispostos paralelamente ao plano basal e arranjados em um empacotamento hexagonal compacto (HCP) levemente distorcido (Bowles *et al.* 2011). Nas camadas de cátions, os íons de  $Fe^{3+}$  ocupam dois terços dos sítios octaédricos disponíveis, de forma que, dois sítios preenchidos são seguidos por uma vacância no plano  $(001)$ , o que produz camadas de cátions do tipo “favo de mel”.

A estrutura da hematita pertence ao grupo espacial  $R\bar{3}c$  e à classe cristalina escalenoédrica hexagonal (Blake *et al.* 1966). A hematita possui cela unitária hexagonal (Figura 3.2a), na qual  $a = 0,5038 \text{ nm}$  e  $c = 1,3772 \text{ nm}$ , sendo que para cada cela unitária existem 6 unidades de fórmula. Também se pode caracterizar a hematita no sistema trigonal (ou romboédrico), em que a sua cela unitária (Figura 3.2b) possui 2 unidades de fórmula e apresenta os seguintes parâmetros:  $a = 0,5427 \text{ nm}$  e  $\alpha = 55,3^\circ$  (Blake *et al.* 1966, Cornell & Schwertmann 2003).



**Figura 3.2-** Estrutura da hematita: (a) cela unitária hexagonal e (b) cela unitária romboédrica. Imagens geradas pelo *software VESTA* versão 3.4.4 (Momma & Izumi 2011) a partir do arquivo 1010914.cif (Pauling & Hendricks 1925) disponível no *Crystallography Open Database* (2018).

Além da hematita, existem outros dois polimorfos naturais de  $Fe_2O_3$ : maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ ) e luogufengita ( $\varepsilon\text{-Fe}_2O_3$ ) (Xu *et al.* 2017). A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ ) possui cela unitária cúbica com a estrutura de um espinélio inverso. Ela se forma pelo intemperismo ou oxidação em baixa temperatura de minerais do supergrupo do espinélio que contêm ferro ferroso, como a magnetita. Geralmente, a

maghemita se apresenta como uma fase metaestável na transformação magnetita-hematita. Por outro lado, a luogufengita possui estrutura ortorrômbica e é um nanomineral que foi descoberto em escórias de basaltos no Complexo Vulcânico de Menan, em Idaho, nos Estados Unidos (Xu & Lee 2016, Xu *et al.* 2017).

Quanto à morfologia, a hematita geralmente se apresenta em cristais tabulares, com espessuras variáveis e que podem ser pseudo-hexagonais. Não tão raro, placas finas de hematita podem se organizar na forma de rosetas e gerar as chamadas “rosas de ferro”. Já a hematita com brilho metálico e em agregado lamelar, é denominada hematita especular ou especularita. Cristais romboédricos perfeitos de hematita são raros. Ela também pode se apresentar como um agregado botrioidal com estrutura radiada (Dana & Hurlbut 1969, Deer *et al.* 1992). É possível ainda, que a hematita apareça em cristais octaédricos, como um registro da transformação pseudomórfica da magnetita. Essa variedade de hematita é geralmente chamada de martita (Bates & Jackson 1987).

Sobre a composição química, o  $\text{Fe}^{3+}$  presente na estrutura da hematita pode ser parcialmente substituído pelo  $\text{Al}^{3+}$  e gerar uma solução sólida entre hematita e coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que são minerais isomorfos. Em um sistema com uma dada concentração de  $\text{Al}^{3+}$ , essa substituição é controlada principalmente pela temperatura. Quando a hematita é formada em temperaturas menores que  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , até  $1/6$  das posições ocupadas pelo  $\text{Fe}^{3+}$  podem ser substituídas. Já em temperaturas muito altas, entre  $900$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , parte do  $\text{Al}^{3+}$  é expulso da estrutura da hematita e se cristaliza como coríndon (Cornell & Schwertmann 2003). Também nessa faixa de temperatura, mais especificamente a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , a hematita pode formar uma solução sólida completa com a ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ) (Klein & Dutrow 2012).

Em temperatura ambiente, a hematita é caracterizada como antiferromagnética (Néel 1949), porém apresenta também um fraco ferromagnetismo (Néel 1953). Acima de  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , que é a temperatura de Curie, a hematita se torna paramagnética (Cornell & Schwertmann 2003). O mesmo acontece quando ela está em temperatura ambiente e em condições de pressão acima de  $55 - 63\text{ GPa}$  (Mao *et al.* 1977). Existe ainda, outro ajuste na estrutura magnética da hematita que acontece à aproximadamente  $-23\text{ }^\circ\text{C}$ , denominado de transição de Morin (Morin 1950). Nessa transição, ocorre uma rotação do eixo antiferromagnético para que ele fique alinhado perpendicularmente ao eixo  $c$ . O magnetismo remanescente natural é reduzido em intensidade e o componente ferromagnético permanece (Bowles *et al.* 2011).

Quanto à sua formação, a hematita pode se originar a partir de soluções salinas de  $\text{Fe}^{3+}$  em temperaturas próximas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , e também pela transformação de vários óxidos e hidróxidos de ferro, em estado sólido e em alta temperatura, inclusive pela oxidação da magnetita. É possível ainda, que a hematita se forme por decomposição térmica de sais e quelatos de ferro e a partir da ferridrita ( $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em meio aquoso, com pH 7 (Cornell & Schwertmann 2003).

A ocorrência da hematita é bastante ampla e ela está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Geralmente, a hematita aparece como mineral acessório de rochas ígneas feldspáticas provenientes de magmas pobres em FeO, tais como granitos, traquitos, sienitos e riolitos. A hematita também pode derivar de sublimações vulcânicas e vulcanismo submarino. Em rochas sedimentares, ela pode estar presente no cimento de arenitos e em oólitos. Grande parte das hematitas possui origem secundária, como pela alteração metassomática de silicatos ricos em ferro, ou em rochas metamorizadas regionalmente, em que podem ser originadas pela oxidação da siderita ou da magnetita. Além disso, a hematita pode se formar durante a recristalização tectônica e a milonitização de quartzitos ferruginosos, e durante a lixiviação e a recristalização de formações ferríferas bandadas (Bowles *et al.* 2011).

Enormes depósitos sedimentares de hematita estão nos Estados Unidos e fornecem grande parte do minério de ferro do mundo. Países como Austrália, Brasil, Canadá e África do Sul também possuem notáveis depósitos de minérios hematíticos de alto teor. No Brasil, as principais minas estão nas províncias minerais do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, e de Carajás, no Pará (Klein & Dutrow 2012).

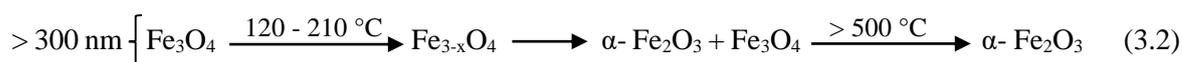
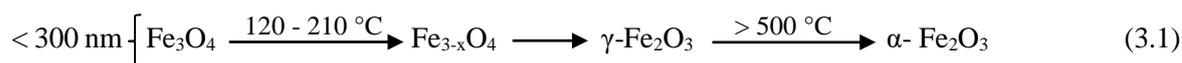
### **3.3 – A TRANSFORMAÇÃO DE FASE MAGNETITA-HEMATITA**

A transformação de magnetita para hematita, assim como a conversão de hematita para magnetita, é comumente observada nos sistemas geológicos. Existem dois processos pelos quais a magnetita pode se transformar em hematita, e vice-versa, de forma natural. O primeiro e mais conhecido é o processo de oxirredução. A magnetita se torna instável em altas pressões parciais de oxigênio e se transforma em hematita por oxidação. Os átomos de  $Fe^{2+}$  da magnetita oxidam para  $Fe^{3+}$  e se rearranjam juntamente aos átomos de oxigênio para formar a estrutura da hematita (Davis *et al.* 1968, Morris 1985, Mücke & Cabral 2005). Já a conversão de hematita para magnetita, ocorre através de uma reação de redução. Um terço dos átomos de  $Fe^{3+}$  da hematita reduzem para  $Fe^{2+}$  na presença de hidrogênio ou de matéria orgânica (Ohmoto 2003, Otake *et al.* 2007). Além disso, trabalhos prévios indicam que a transformação magnetita-hematita derivada de reações redox é uma transformação do tipo topotaxial, o que gera coincidências cristalográficas entre os dois minerais (Becker *et al.* 1977, Bursill & Withers 1979, Heizmann *et al.* 1981, Barbosa & Lagoeiro 2010, Nolze & Winkelmann 2014). Por outro lado, o segundo processo de transformação magnetita-hematita se baseia em reações não redox associadas a sistemas hidrotermais. Neste caso, a conversão de magnetita para hematita ocorre pela lixiviação dos átomos de  $Fe^{2+}$  da magnetita, enquanto a transformação de hematita para magnetita acontece pela adição de átomos de  $Fe^{2+}$  na estrutura da hematita (Canoon 1976, Ohmoto 2003, Otake *et al.* 2007, Zhao *et al.* 2019). Ambos os processos serão detalhados a seguir, porém como o foco do trabalho é a transformação de magnetita para hematita, essa conversão será o objeto de estudo principal.

### 3.3.1 – Transformação de Magnetita para Hematita por Oxidação

A oxidação da magnetita pode originar diretamente a hematita ou ter a formação da fase metaestável intermediária maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De modo geral, o processo de oxidação da magnetita depende principalmente da temperatura, tamanho do grão, grau de pureza e presença de água (Egger & Feitknecht 1962, Colombo *et al.* 1968, Sidhu 1988, McCarty *et al.* 2014).

Em experimentos a seco, a oxidação de partículas artificiais de magnetita pura, com dimensões entre 10 e 750 nm, ocorre de forma diferente dependendo do tamanho do grão. Em todas as amostras de magnetita, em temperaturas entre 120 e 210 °C, a primeira etapa da oxidação consiste em uma reação topotática monofásica, que resulta na formação da solução sólida intermediária  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , como pode ser observado nas reações (3.1) e (3.2). A partir desse ponto, as partículas de magnetita menores que 300 nm sempre se transformam na fase metaestável maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Apesar da maghemita ser metaestável em temperaturas abaixo de 220 °C, ela pode permanecer inalterada por períodos indeterminados. Com o aumento da temperatura, entre 500 e 600 °C, a maghemita se converte totalmente em hematita, como mostra a reação (3.1). No caso das partículas de magnetita maiores que 300 nm, a solução sólida intermediária  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  se transforma em uma mistura desproporcional entre magnetita e hematita, como mostra a reação (3.2). Para a reação se completar, é necessária uma temperatura de aproximadamente 500 °C, na qual a magnetita restante se oxida diretamente para hematita. Para ambas as faixas de tamanho, partículas maiores e menores que 300 nm, a oxidação ocorre pela difusão dos cátions de ferro através das vacâncias da estrutura do cristal, em direção à superfície (Egger & Feitknecht 1962, Feitknecht 1964, Gallagher *et al.* 1968, Feitknecht & Gallagher 1970).



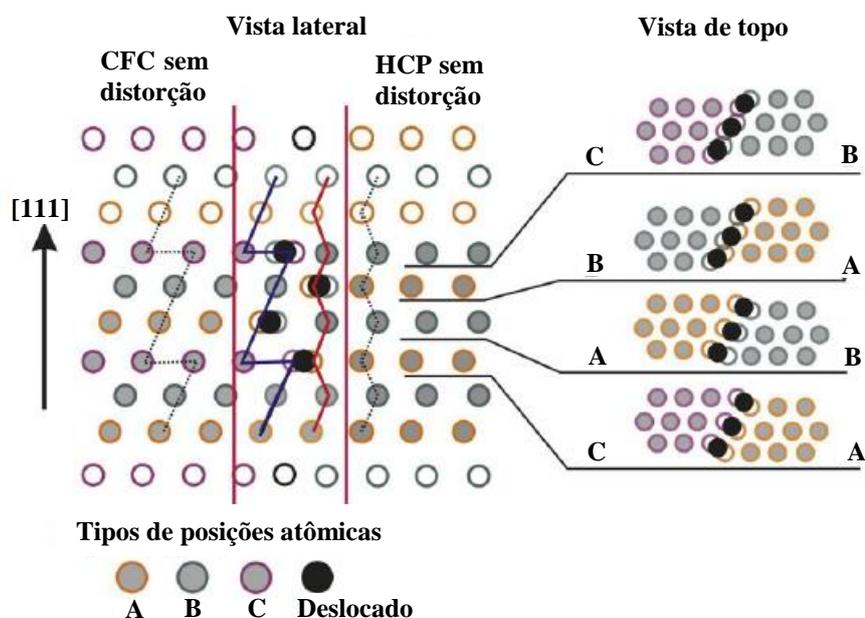
Sobre a velocidade de reação, nos cristais microscópicos, os caminhos de difusão são curtos e as taxas de reação são rápidas, de modo que a oxidação completa da magnetita é alcançada rapidamente. Já nos cristais macroscópicos, os caminhos de difusão são muito longos para que ocorra a transformação completa da magnetita, isso só ocorrerá se a temperatura for aumentada acima de 500 °C (Cornell & Schwertmann 2003).

Outro fator que pode interferir na oxidação de magnetita para hematita é o grau de pureza. Há indícios de que alguns elementos químicos presentes na magnetita, como Co, Ni, Zn, Cr, V, Cu, Mn e especialmente o Al, podem estabilizar a maghemita ou tornar mais lenta a sua oxidação para hematita (Gallagher *et al.* 1968, Sidhu 1988).

A magnetita também pode se oxidar para maghemita, e posteriormente para hematita, na presença de água ou em condições hidrotermais alcalinas. Nesses casos, a mudança para maghemita

também ocorre pela migração dos cátions para a superfície do cristal, através das vacâncias (Cornell & Schwertmann 2003). Transformações de magnetitas sintéticas realizadas em laboratório indicaram que em uma mesma temperatura, 180 °C, a oxidação para maghemita em condições hidrotermais é mais lenta que a oxidação a seco, em ar. Foi sugerido que isso ocorre porque o excesso de água reduz ou elimina as vacâncias, que auxiliam na difusão dos cátions. Um paradoxo é que a presença de água acelera a subsequente transformação de maghemita para hematita (Swaddle & Oltmann 1980).

A transformação estrutural de magnetita para hematita requer o rearranjo das camadas de oxigênio e dos cátions de ferro, uma vez que a rede cristalina passa de CFC para HCP. Como na magnetita o empilhamento das camadas de oxigênio é do tipo ABCABCABC e na hematita, do tipo ABABAB, a interface CFC/HCP entre as estruturas dos dois óxidos é formada por repetidas falhas de empilhamento, dos tipos A/C, A/B, B/A e C/B, como mostra a Figura 3.3. Durante a transformação, a tensão que surge na interface CFC/HCP é liberada pela transferência de átomos de oxigênio interfaciais, da rede CFC para as “corretas” posições na rede HCP. Concomitantemente ao deslocamento do plano de oxigênio, os átomos de ferro se rearranjam a partir da estrutura do espinélio inverso (na qual existem camadas de ferro de coordenação octaédrica intercaladas com camadas mistas, de coordenação octaédrica e tetraédrica) para a estrutura da hematita (em que as camadas de ferro são do tipo “favo de mel”) por um curto processo de difusão (Figura 3.3). Acredita-se que a camada de ferro de sítios octaédricos na magnetita se transforme diretamente na camada do tipo “favo de mel” da hematita, ao passo que, a camada mista se transforma primeiro em uma camada de sítios octaédricos, iguais às já existentes na magnetita, e só depois, na camada “favo de mel” (Genuzio *et al.* 2016).

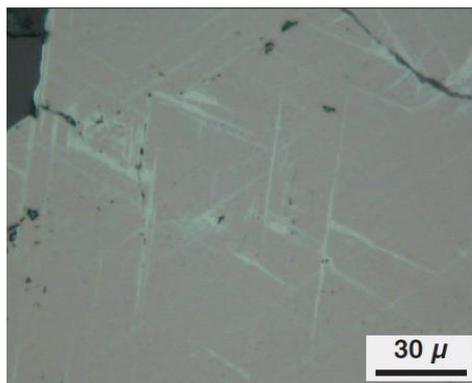


**Figura 3.3-** Esquema simplificado, com vista lateral e de topo, de uma interface entre as estruturas CFC (magnetita) e HCP (hematita) durante a transformação de fase. Os círculos preenchidos em preto representam átomos deslocados, que assumem uma posição intermediária na interface. Retirado de Genuzio *et al.* (2016).

### 3.3.1.1 – Relações Topotaxiais entre Magnetita e Hematita

A transformação de um sólido cristalino em outro muitas vezes é acompanhada por uma modificação da estrutura cristalina. A nova estrutura que evolui por meio da transformação geralmente apresenta orientações cristalográficas preferenciais, que são influenciadas pela estrutura original. As relações de paralelismo desenvolvidas entre os planos cristalinos das duas estruturas são chamadas de relações topotaxiais (Heizmann *et al.* 1981). O termo topotaxia (ou reação topotática) foi proposto por Lotgering (1959) para “todas as reações químicas no estado sólido que levam à formação de um material com orientações cristalográficas que são correlacionadas com as orientações cristalográficas do produto inicial”. Posteriormente, várias reações que ocorrem nos óxidos de ferro hidratados foram consideradas como topotáticas e a definição foi estendida para incluir transformações estruturais. Duas condições foram estabelecidas para determinar a topotaxia. A primeira estabelece a necessidade de uma similaridade estrutural entre o reagente e o produto, e a segunda determina que a maioria das posições atômicas deve permanecer fixa (Mackay 1960, Shannon & Rossi 1964). Além disso, a topotaxia se diferencia da epitaxia. A topotaxia refere-se à transformação ou conversão de um cristal reagente para uma nova fase orientada, enquanto a epitaxia é atribuída ao crescimento de uma segunda fase orientada com respeito ao substrato (Shannon & Rossi 1964).

Vários trabalhos têm relatado que a transformação entre magnetita e hematita por oxirredução envolve algumas relações topotaxiais (Becker *et al.* 1977, Bursill & Withers 1979, Heizmann *et al.* 1981, Barbosa & Lagoeiro 2010, Nolze & Winkelmann 2014). A relação de orientação mais conhecida e que nunca foi controversa, salvo alguns casos muito especiais, é o paralelismo entre os planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$  (subscrito Mag para magnetita) e  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  (subscrito Hem para hematita). Essa relação se deve, principalmente, à semelhança entre as camadas compactas de oxigênio nas redes cristalinas CFC e HCP. É importante lembrar que na estrutura da magnetita, as camadas de oxigênio estão dispostas ao longo dos planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$ , enquanto na estrutura da hematita, elas estão arranjadas paralelamente ao plano basal  $(0001)_{\text{Hem}}$ . Nesse contexto, é previsível que a oxidação da magnetita aconteça ao longo dos planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$  e que as camadas de oxigênio sejam usadas como base fundamental para explicar o intercrescimento de hematita e magnetita (Gruner 1929, Davis *et al.* 1968, Nolze & Winkelmann 2014). Em outras palavras, os planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$  se transformam nos planos basais  $\{0001\}_{\text{Hem}}$ . Ao microscópio óptico, o resultado desse crescimento orientado dos cristais de hematita é observado na forma da textura em treliça (Haggerty 1976, 1991), na qual lamelas de hematita se dispõem paralelamente aos planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$ , como é possível observar na Figura 3.4.



**Figura 3.4-** Fotomicrografia de magnetita euédrica (cinza rosado) com substituições de hematita (cinza claro) orientada cristalograficamente, textura em treliça. Retirado de Pracejus (2008).

As relações topotaxiais A, B, C e D descritas abaixo foram identificadas por Becker *et al.* (1977) durante a redução em baixa temperatura de hematita para magnetita. Faces (0001) de monocristais naturais de hematita foram reduzidas em laboratório, em temperaturas entre 200 e 400 °C, com uma mistura de CO/CO<sub>2</sub>.

$$A: (111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

$$B: (112)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

$$C: (113)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

$$D: (115)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

Entre as orientações C e D, a C é a mais importante, porém ambas são consideradas pouco relevantes quando comparadas à relação A, que é considerada a relação mais estável. Acredita-se que as orientações C e D só aparecem a partir de certo grau de avanço da reação e que a importância delas em relação às orientações A e B cresce consideravelmente com o avanço da transformação (Becker *et al.* 1977). As relações topotaxiais A, B e D também foram identificadas por Bursill & Withers (1979) em amostras de hematita naturalmente deformadas e com intercrescimentos de magnetita. Foram atribuídas interpretações estruturais para as relações topotaxiais A e B, e a relação D foi simplesmente explicada como uma relação secundária, derivada da geminação múltipla da magnetita.

Por outro lado, as relações topotaxiais E, F e G foram descritas por Heizmann *et al.* (1981) durante ciclos de redução e oxidação. Um cristal de hematita natural com duas grandes faces (0001) foi utilizado e o estudo foi realizado por termogravimetria, em uma temperatura de 1000 °C. Primeiramente, o monocristal de hematita foi reduzido e se transformou em dois conjuntos de vários cristalitos de magnetita, cujas orientações em relação à hematita foram estabelecidas pelas relações E e F. Depois desta primeira redução, os cristalitos de magnetita foram oxidados e retransformados em hematita. Este primeiro ciclo de redução/oxidação transformou o cristal de hematita em um conjunto de cristalitos de hematita contendo aproximadamente a mesma forma externa inicial. Além das relações E e F, a relação G também foi observada durante a etapa de oxidação, porém apenas as relações E e F se mantinham em altas temperaturas. Os sucessivos ciclos de oxidação e redução não produziram novas orientações, mas

as distribuições das orientações ampliaram significativamente. Isso quer dizer que a desorientação em relação às orientações ideais (E, F e G) cresce com o aumento do número dos ciclos de oxidação e redução, que corresponde a um aumento do número de defeitos entre os cristalitos.

$$E: (111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (101)_{\text{Mag}} \parallel (01\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

$$F: (111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (101)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$$

$$G: (111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$$

A transformação natural de magnetita para hematita em formações ferríferas bandadas foi investigada por Barbosa & Lagoeiro (2010). As amostras foram analisadas pela técnica de EBSD e as figuras de polo também indicaram a relação G. Todas as relações topotaxiais descritas acima estão organizadas na Tabela 3.1, de acordo com cada autor.

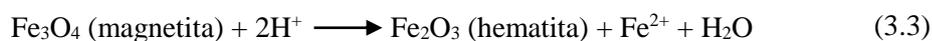
**Tabela 3.1-** Principais trabalhos sobre as relações topotaxiais entre magnetita e hematita e as respectivas relações.

Autor	Relações Topotaxiais
Becker <i>et al.</i> (1977)	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(112)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(113)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(115)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
Bursill & Withers (1979)	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(112)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(115)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
Heizmann <i>et al.</i> (1981)	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (101)_{\text{Mag}} \parallel (01\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (101)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$
	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$
Barbosa & Lagoeiro (2010)	$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ e } (110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$

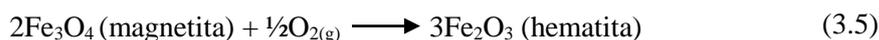
### 3.3.2 – Transformação Magnetita-Hematita Não Redox

A maioria dos pesquisadores acredita que a transformação de magnetita para hematita, e vice-versa, em sistemas naturais, requer sempre um agente oxidante ou um agente redutor e que elas ocorrem em ambientes específicos de oxirredução (Cannon 1976, Ohmoto 2003, Otake *et al.* 2007). No entanto, as reações não redox (3.3) e (3.4) são apresentadas por Ohmoto (2003) como os principais mecanismos para a transformação de magnetita para hematita e de hematita para magnetita, respectivamente, em muitos sistemas naturais não conservativos de ferro, especialmente ambientes hidrotermais com temperaturas de até 350 °C. Na reação (3.3), é possível observar que a conversão de magnetita para hematita ocorre pela lixiviação dos átomos de  $\text{Fe}^{2+}$ , e na reação (3.4), a transformação de hematita para

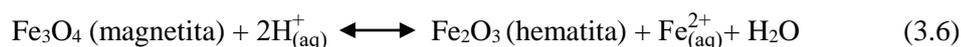
magnetita acontece pela simples adição de átomos de  $\text{Fe}^{2+}$ . As reações foram propostas com base em evidências de campo e experimentais.



Acredita-se que os mesmos fluidos hidrotermais que lixiviaram a sílica das formações ferríferas teriam também lixiviado os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita, convertendo-a em hematita. Além disso, a alta porosidade e a coexistência de pirita e hematita em minérios ricos em hematita, principalmente em Tom Price (no distrito de Hamersley, na Austrália), suportam a sugestão de que formações ferríferas bandadas ricas em magnetita se transformaram em minérios ricos em hematita pela lixiviação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Sobre a porosidade, considerando que o volume molar da magnetita seja de  $44,524 \text{ cm}^3$  e da hematita de  $30,274 \text{ cm}^3$ , a transformação de magnetita para hematita pela reação não redox (3.3) resulta em um decréscimo de volume de  $14,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$  de magnetita (que corresponde a 32% de decréscimo em volume). Essa porosidade incrementa significativamente a permeabilidade das rochas e facilita a sua reação com a água, o que promove a conversão de rochas ricas em *chert* e magnetita em minérios compostos essencialmente por hematita. Por outro lado, na reação (3.5), de oxidação de magnetita para hematita, o decréscimo no volume é de apenas  $0,89 \text{ cm}^3/\text{mol}$  de magnetita (isto é, 2% de decréscimo em volume). Quanto à coexistência de pirita e hematita, Ohmoto (2003) explica que se a transformação de magnetita para hematita tivesse ocorrido pela reação de oxidação (3.5), a pirita deveria ter sido completamente oxidada para hematita, porque as taxas de oxidação da pirita são muito mais rápidas do que as da magnetita.



Otake *et al.* (2007) também estudou a transformação de magnetita para hematita sem o acontecimento de uma reação de oxirredução. Foram realizados experimentos hidrotermais com soluções aquosas suavemente ácidas e ricas em  $\text{H}_2$ , em uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Demonstrou-se que as transformações de magnetita para hematita ocorrem rapidamente e sem a troca molecular de  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2$ , conforme a reação (3.6) abaixo. Os autores acreditam que essas substituições independentes de reações redox possam ter sido responsáveis pela formação de alguns óxidos de ferro no sistema natural, como por exemplo, minérios de hematita de alto grau derivados de formações ferríferas bandadas.



As reações químicas apresentadas nos dois processos de transformação de magnetita para hematita, por oxirredução e por reações não redox, estão sumarizadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2-** Reações químicas propostas para a transformação de magnetita para hematita.

Autor	Reações químicas
Feitknecht & Gallagher (1970)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{120 - 210 \text{ }^\circ\text{C}} \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ $\begin{array}{l} \nearrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \\ \searrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$
Ohmoto (2003) e Otake <i>et al.</i> (2007)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ \xrightleftharpoons{150 - 350 \text{ }^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$



# CAPÍTULO 4

## MATERIAIS E MÉTODOS

---

O presente capítulo descreve os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho, que inclui a seleção e preparação das amostras estudadas, as análises texturais realizadas por meio da técnica de difração de elétrons retroespalhados (*Electron-backscatter Diffraction* - EBSD) e o tratamento dos dados de EBSD. Além disso, apresenta-se o histórico da técnica de EBSD e o princípio de funcionamento da técnica.

### 4.1 – A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE ÉLETRONS RETROESPALHADOS (EBSD)

A técnica de EBSD associada à Microscopia Eletrônica de Varredura (sistema MEV-EBSD) fundamenta-se na difração de um feixe de elétrons de alta energia pela estrutura de um material cristalino. Alguns dos elétrons do feixe que incidem na amostra interagem com a mesma com perda de energia desprezível, chamados de elétrons retroespalhados, e podem ser difratados pelos planos cristalográficos de amostras cristalinas. Alguns dos elétrons difratados conseguem escapar da superfície da amostra e ao interagir com uma tela fosforescente, geram padrões denominados de padrões de Kikuchi, que podem ser capturados por uma câmera CCD. Esses padrões são indexados por um *software*, que os compara com padrões pré-calculados de várias fases minerais, e assim, consegue-se determinar as fases presentes e a orientação de cada cristal dentro da amostra (Morales *et al.* 2007). No âmbito da ciência dos materiais, da metalurgia e das geociências, o estudo das orientações cristalográficas e das microestruturas dos materiais cristalinos é de grande relevância e aplicabilidade. A técnica de difração de elétrons retroespalhados (*Electron-backscatter Diffraction* - EBSD) possibilita a completa obtenção desses dados, além de permitir a identificação das fases minerais, a obtenção do tamanho dos grãos e a caracterização das bordas dos grãos. É possível analisar desde amostras centimétricas com grãos milimétricos até amostras metálicas com grãos nanométricos (Maitland & Sitzman 2007).

#### 4.1.1 – Histórico do Desenvolvimento da Técnica de EBSD

Os primeiros trabalhos sobre padrões de Kikuchi foram publicados por Kikuchi (1928) e Nishikawa & Kikuchi (1928), que descreveram padrões de difração para mica e para calcita, respectivamente. Nishikawa & Kikuchi (1928) direcionaram um feixe de elétrons de 50 KeV para um plano de clivagem da calcita, com ângulo de incidência de 6°, e utilizaram placas fotográficas, colocadas perpendicularmente ao feixe, para registrar os padrões de difração. Os padrões obtidos foram descritos como linhas pretas e brancas organizadas em pares e formadas devido à dispersão múltipla e à reflexão seletiva (Maitland & Sitzman 2007, Schwartz *et al.* 2009, Mainprice 2012).

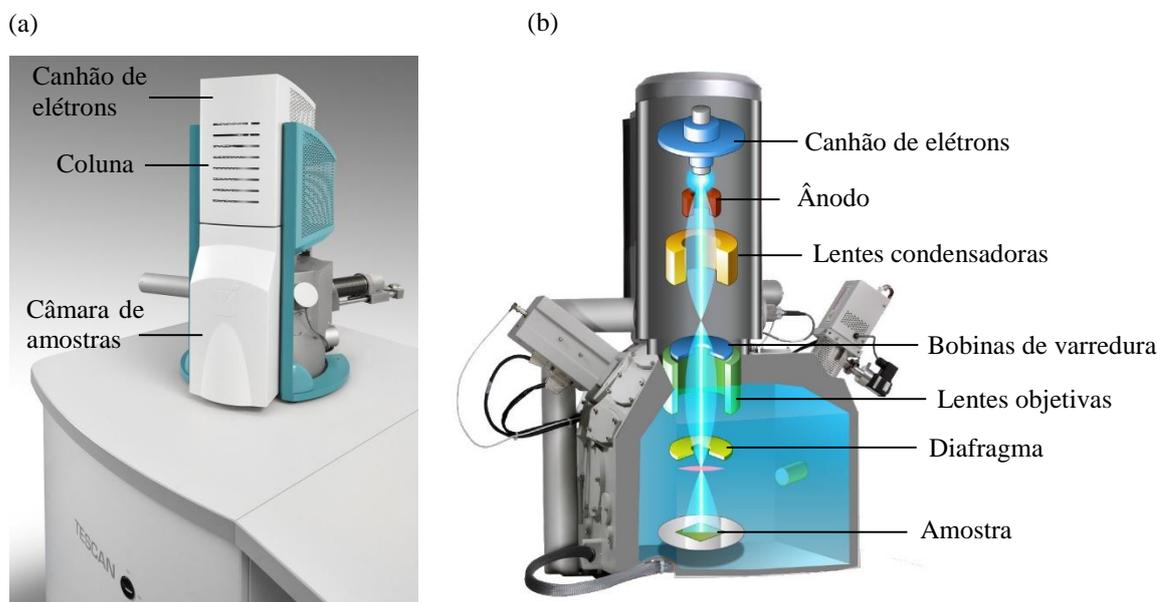
Posteriormente, a técnica foi amplamente discutida por Alam *et al.* (1954), e em 1965, o advento do primeiro Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) comercial promoveu um novo cenário para o estudo da difração de elétrons. Joy & Booker (1971) descobriram os padrões de *channeling* de elétrons em área selecionada (*selected area channeling patterns* – SACP) e Venables & Harland (1973) e Venables & Bin-Jaya (1977) fizeram alguns progressos no sentido de desenvolver a geometria necessária para o detector de EBSD dentro do MEV (Schwartz *et al.* 2009). Venables & Harland (1973) foram os primeiros a utilizar a tela de fósforo e a câmera de TV para registrar os padrões de elétrons retroespalhados (*electron backscatter pattern* – EBSP). Nos anos 80, Dingley (1984) conseguiu realizar a indexação dos EBSP's com o auxílio do computador. Em 1986, foi lançado o primeiro sistema de EBSD comercial pela Link Analytical, hoje a Oxford Instruments, utilizando o *software* e o *hardware* desenvolvido por Dingley (Maitland & Sitzman 2007).

Nos anos 90, outros grandes aprimoramentos da técnica foram alcançados. Em 1990, Niels Schmidt criou um *software* para indexar todos os sete sistemas cristalinos e fundou a HKL Technology. Em 1992, os colegas de Schmidt, Krieger-Lassen, Conradsen e Juul-Jensen, fizeram um dos mais importantes avanços na técnica de EBSD, que foi a utilização da transformada de Hough para a identificação automática das bandas de Kikuchi nos EBSP's (Maitland & Sitzman 2007). Outros três trabalhos, Wright & Adams (1992), Adams *et al.* (1993) e Kunze *et al.* (1993), apresentaram o EBSD da forma que conhecemos hoje. Eles introduziram um sistema composto por um MEV, controlado por um computador, com uma câmera de alta sensibilidade, um sistema para a aquisição *on-line* dos padrões de difração e um *software* de indexação automática (Mainprice 2012). Adams e Dingley fundaram a TexSEM Laboratory (TSL) em 1993, e a Oxford Instruments continuou a oferecer o seu próprio sistema EBSD, como ainda é atualmente. Em 1999, a EDAX adquiriu a TSL, e em 2005, a Oxford Instruments adquiriu a HKL Technology. Hoje, a EDAX e a Oxford estão entre as maiores fabricantes do sistema EBSD do mundo (Maitland & Sitzman 2007, Mainprice 2012). A americana Bruker cresceu significativamente nos últimos anos e também vem se destacando no desenvolvimento de novos *softwares* e detectores de EBSD, como o *software* *ESPRIT QUBE* e o recém-lançado detector e-Flash XS.

#### **4.1.2 – Funcionamento do Sistema MEV-EBSD**

O detector de EBSD normalmente funciona acoplado a um MEV. O MEV (Figura 4.1) é composto por: uma fonte de elétrons, geralmente chamado de canhão de elétrons; uma coluna através da qual o feixe de elétrons viaja e que possui uma série de lentes para colimar esse feixe; uma câmara de amostras, que fica na base do MEV e uma série de bombas para manter o sistema sob vácuo. Além disso, existe um computador que controla o microscópio. O canhão de elétrons mais simples utiliza um filamento de tungstênio, o qual é aquecido por uma corrente de filamento para emitir os elétrons. O canhão também acelera esses elétrons em direção a um ânodo, que possui um orifício central e permite que uma fração dos elétrons continue pela coluna, através das lentes, para produzir um feixe menor e

mais coeso (Goldstein *et al.* 2003). Já o detector de EBSD, consiste basicamente em uma tela fosforescente, na qual se formam os EBSP's, e uma câmera CCD, que captura a imagem dos EBSP's (Figura 4.2a). Além disso, são necessários um computador e um *software* para controlar o EBSD, coletar e analisar os padrões de Kikuchi.

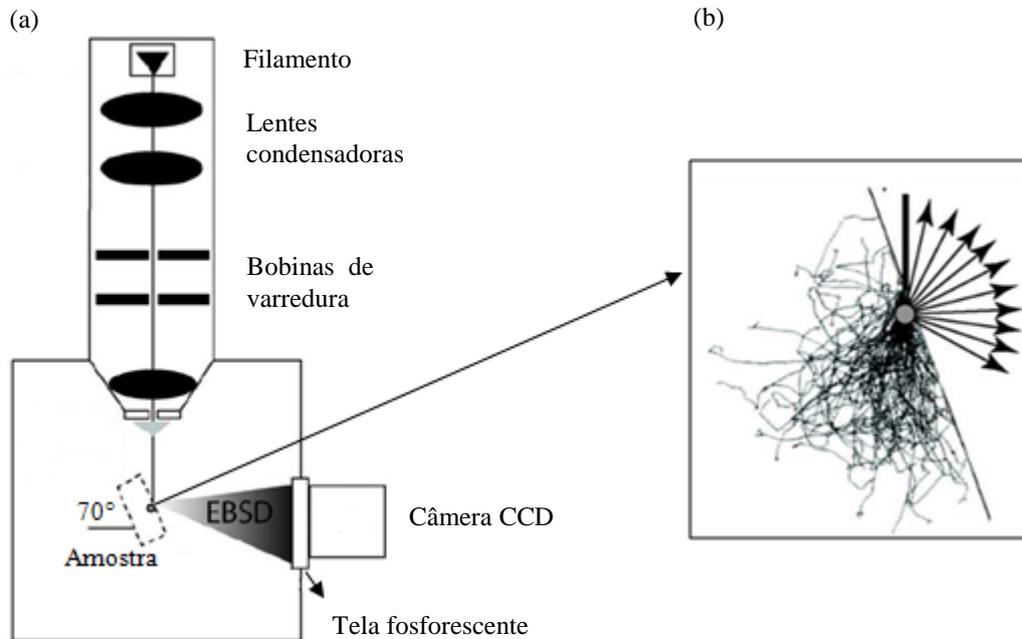


**Figura 4.1-** Microscópio eletrônico de varredura: (a) visão externa e (b) composição interna.

Para as análises de EBSD, as amostras são colocadas dentro da câmara do MEV com inclinação de  $70^\circ$  com a horizontal (Figura 4.2a). Antes de se iniciar a análise, é necessário selecionar a área de interesse na amostra, para que ela seja varrida pelo feixe de elétrons. Essa varredura é realizada de acordo com uma grade de pontos criada sobre a área selecionada, em que o usuário define o espaçamento entre os pontos de medição, chamado de *step size*. O feixe de elétrons fica estacionado em um ponto até a obtenção do padrão de difração, depois ele segue para o próximo ponto e assim por diante, até percorrer todos os pontos da grade e obter todos os padrões de difração (Morales *et al.* 2007). Ao interagir com a superfície da amostra, o feixe de elétrons produz um volume de interação algumas vezes denominado de pera de ionização, como representado na Figura 4.2b. Dentro desse volume, uma parte expressiva dos elétrons passa por um espalhamento elástico, que consiste em uma mudança na direção da trajetória dos mesmos sem perda de energia. A trajetória desses elétrons pode ser descrita como se fossem emitidos a partir de um único ponto, localizado dentro do volume de ionização (Figura 4.2b). Forma-se assim, um feixe divergente de elétrons partindo de uma fonte pontual, que ao atravessar os vários nanômetros até a superfície, é espalhado ou difratado pelos planos cristalográficos. A difração dos elétrons retroespalhados se baseia na Lei de Bragg e na natureza ondulatória dos elétrons, descrita na Equação 4.1, na qual  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos elétrons no conjunto de planos  $hkl$ ,  $n$  é um número inteiro (ordem da difração) e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons. Os elétrons que saem dessa fonte pontual difratam em todas as direções e somente aqueles que saem com o ângulo correto vão gerar interferência construtiva de acordo com os planos cristalinos da

amostra. As amostras são colocadas inclinadas dentro do MEV, porque quando a superfície analisada está fortemente inclinada, a possibilidade dos elétrons difratados conseguirem sair da amostra e serem detectados aumenta consideravelmente (Morales *et al.* 2007, Schwartz *et al.* 2009).

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Equação 4.1})$$

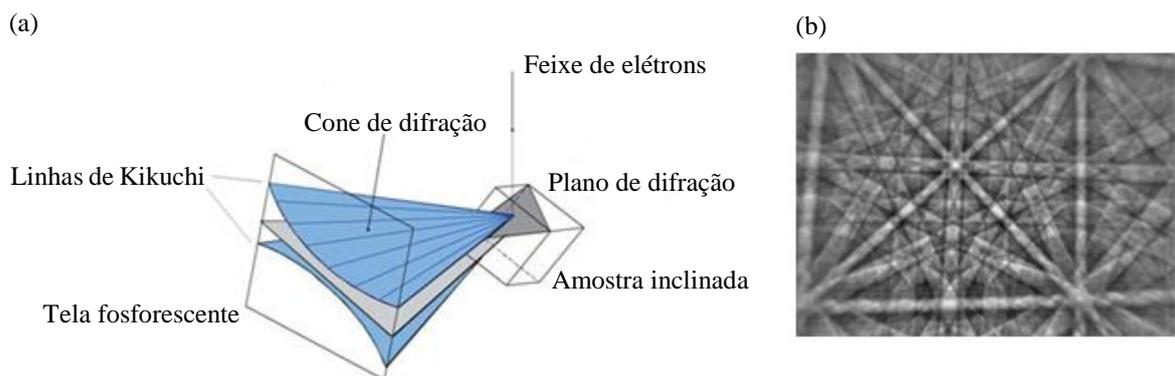


**Figura 4.2-** Sistema MEV-EBSD simplificado. (a) Amostra inclinada de 70° em relação à horizontal dentro da câmara do MEV. (b) Simulação de um volume de interação com as trajetórias dos elétrons dentro da amostra. Adaptado de Morales *et al.* (2007).

Os elétrons difratados produzem os cones de difração, ou cones de Kossel, que representam a trajetória tridimensional dos elétrons. Cada plano cristalino produz um par de cones e a intersecção desses cones com um plano define as linhas de Kikuchi, sendo que um par de linhas forma uma banda de Kikuchi (Figura 4.3a). No detector de EBSD, esse plano de projeção é a tela fosforescente (Figuras 4.2a e 4.3a). Um conjunto de bandas de Kikuchi determina o padrão de difração ou padrão de Kikuchi ou EBSP (Figura 4.3b), e as zonas cristalográficas são caracterizadas pelos pontos de intersecção entre as bandas de Kikuchi (Morales *et al.* 2007, Barbosa 2012, Schwartz *et al.* 2009). O plano através do centro dos cones de difração é a projeção geométrica do plano cristalino que difratou o feixe na amostra (Figura 4.3a). Dessa forma, a banda de Kikuchi formada possui a mesma orientação do plano cristalográfico que difratou o feixe e as relações geométricas entre as bandas são exatamente às mesmas observadas entre os planos do cristal. Por consequência, o EBSP gerado terá as mesmas características de simetria do cristal analisado (Schwartz *et al.* 2009).

As imagens dos EBSP's formadas pela incidência dos elétrons difratados na tela fosforescente são capturadas pela câmera CCD de alta sensibilidade, localizada na parte externa da câmara de amostras (Figura 4.2a). A imagem do padrão adquirida é transferida quase que instantaneamente para o monitor do computador que controla o detector de EBSD, o que permite a observação em tempo real. Um

*software* de indexação e armazenamento analisa o padrão de difração gerado e detecta uma série de bandas de Kikuchi usando uma transformada de Hough otimizada. Os EBSP's são identificados com base nas larguras das linhas de Kikuchi e nos ângulos entre as linhas, que são característicos de cada sistema cristalino. Normalmente, nos *softwares* especializados em amostras geológicas já existe um banco de dados com os parâmetros cristalográficos dos principais minerais. Previamente à análise, é necessário indicar no *software* de indexação quais fases minerais são esperadas para o material analisado. Se a ou as fases não estiverem presentes no banco de dados, a ou as mesmas precisam ser acrescentadas ao banco de dados do *software* usando um arquivo-CIF (*Crystallographic Information File*) com os dados cristalográficos da fase em estudo, disponível em bancos de dados como o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), ou *Mineralogy Database* ou COD (*Crystallography Open Database*) (Morales *et al.* 2007, Maitland & Sitzman 2007). Com base nisso, o *software* simula os padrões de Kikuchi das fases escolhidas no banco de dados, faz uma comparação com os padrões medidos e identifica a fase mineral, orientando espacialmente o retículo cristalino equivalente a cada ponto medido, com relação ao sistema de referência do MEV, que utiliza o espaço de Euler (Barbosa 2012).



**Figura 4.3-** Formação dos padrões de difração. (a) Representação esquemática da geração dos cones de difração e linhas de Kikuchi em relação a um plano cristalino. (b) Imagem de um padrão de difração ou EBSP. Retirado de Schwartz *et al.* (2009).

Depois que a área de estudo é varrida e os padrões de difração são indexados, as orientações cristalográficas obtidas podem ser representadas de acordo com o objetivo do trabalho, tanto em mapas de orientação, quanto em projeções estereográficas, como figuras de polo e figuras de polo inversa. Quando se julgar necessário, também é possível utilizar os *softwares* de tratamento dos mapas de orientação, eles possuem ferramentas capazes de corrigir matematicamente as soluções nulas (*zero solutions*), atribuindo a elas a mesma orientação dos pontos vizinhos. No entanto, esse tratamento deve ser usado para pequenas correções e requer cautela e bom senso por parte do usuário (Morales *et al.* 2007). Os *zero solutions* podem resultar de pontos onde nenhum padrão de Kikuchi é produzido, o que pode ocorrer devido à deformações na superfície da amostra ou à presença de um material não cristalino. Além disso, os *zero solutions* podem vir de pontos onde nenhuma solução de indexação foi encontrada

para o padrão de Kikuchi correspondente, o que pode acontecer devido à sobreposição de EBSP's em limites de grãos ou à presença de novas fases (Maitland & Sitzman 2007, Wright *et al.* 2015).

## 4.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais de magnetita analisados foram retirados de um agregado drúsico de cristais octaédricos de magnetita intercrescidos (Figura 4.4). Dois cristais euédricos de aproximadamente 1 cm de lado foram selecionados.



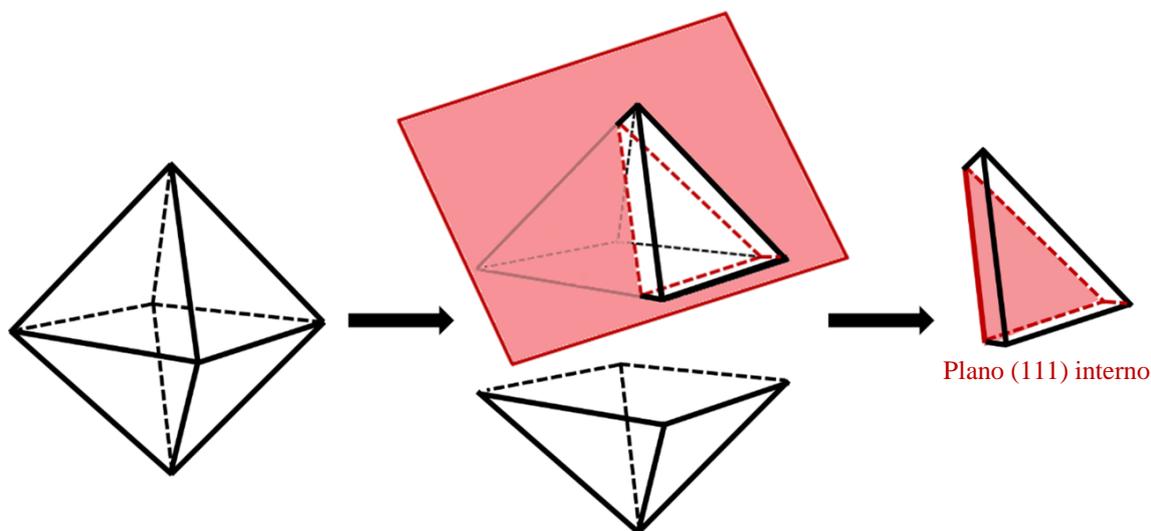
**Figura 4.4-** Agregado drúsico de cristais octaédricos de magnetita intercrescidos, do qual foram retirados os cristais estudados.

A preparação da superfície da amostra é um processo crítico para o sucesso e a qualidade dos padrões de difração obtidos a partir do EBSD. Isso porque os elétrons retroespalhados que são difratados no material cristalino e que formam os padrões de difração vêm da subsuperfície da amostra, geralmente dos primeiros 20 nm ou menos. Todos os procedimentos utilizados são de extrema importância para que não exista nenhum tipo de contaminação ou irregularidade na superfície analisada. Esses processos incluem: corte, embutimento, desbaste mecânico, polimento mecânico e polimento químico-mecânico das amostras. No presente trabalho, essas etapas foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Na etapa de corte, os cristais de magnetita selecionados foram seccionados paralelamente a um dos planos octaédricos  $\{111\}$ , que correspondem às faces do octaedro. Primeiramente, eles foram cortados ao meio e depois, uma das metades dos cristais foi cortada paralelamente a uma das superfícies octaédricas  $\{111\}$ , sendo que o plano interno foi utilizado para análise, como ilustrado na Figura 4.5. As superfícies obtidas não refletem minuciosamente o plano cristalográfico (111), porém funcionam como boas aproximações.

Após o corte, as amostras foram embutidas a frio em resina EPOXI, misturada com endurecedor e pó condutor, na proporção 1 : 0,3 : 1,5, respectivamente. O endurecedor e o pó condutor são incorporados na resina e a mistura formada é colocada cuidadosamente por cima da amostra, com a

superfície de interesse voltada para baixo, dentro de um molde. O tempo de cura é de aproximadamente 24 horas, em temperatura ambiente.



**Figura 4.5-** Sequência de cortes realizada nos cristais octaédricos de magnetita.

Com os embutimentos finalizados, as superfícies das amostras passaram pelo desbaste mecânico, que tem por finalidade retirar um possível excesso de resina da superfície da amostra e também por remover prováveis irregularidades geradas durante o corte. Neste caso, o desbaste foi feito com carvão de silício nas granulometrias 320 #, 500 # e 3000 #.

O polimento mecânico é uma continuidade do desbaste mecânico e tem como objetivo reduzir a profundidade dos riscos presentes na superfície da amostra, e se possível, extingui-los totalmente. Aqui, esse polimento foi realizado com pasta de diamante nas granulometrias 9  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,25  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ .

A última etapa da preparação de amostras para análises de EBSD consiste no polimento químico-mecânico, feito geralmente com sílica coloidal, que é uma solução de polimento final, adequada para materiais ferrosos e não ferrosos, além de ser atualmente a melhor alternativa para amostras geológicas. Nesse polimento, o tempo de execução é bastante variável, de minutos a várias horas, dependendo do material. No presente trabalho, as amostras foram polidas com sílica coloidal Buheler® durante 10 horas, aproximadamente.

A sílica coloidal possui características específicas que fazem com que ela atue tanto como um dispersor de partículas em suspensão, quanto como um agente de ataque químico da superfície que está sendo polida. Assim, ocorre simultaneamente uma repulsão das partículas suspensas e um ataque eletroquímico em uma delgada superfície da amostra. Essa fina camada atacada é removida pelo próprio pano em que a sílica coloidal é depositada, sendo removidas também, as deformações superficiais, invisíveis a olho nu (Barbosa 2009).

### 4.3 – ANÁLISES POR EBSD

Após o polimento, as superfícies (111) dos cristais de magnetita A e B foram analisadas ao microscópio petrográfico, do tipo Leica DMLP, sob luz refletida, com o objetivo de selecionar e demarcar as áreas com transformação de fase, para posterior análise de EBSD (fotomicrografias de ambas as superfícies estão no Apêndice A). No caso, foram escolhidas as áreas com maior quantidade de grãos de hematita e com poucas irregularidades, como fraturas e poros.

Com as áreas selecionadas, iniciaram-se as análises de EBSD. Os padrões de difração foram adquiridos por um detector de EBSD *Oxford Nordlys Max<sup>2</sup>*, que se encontra acoplado a um MEV *TESCAN VEGA 3*, no Nanolab do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto. Utilizou-se o pacote de programas *Channel 5* para indexar, armazenar e tratar os dados obtidos pelo EBSD. As análises foram conduzidas com as seguintes condições de trabalho: 20 kV de aceleração de voltagem, 21 mm de distância de trabalho, 350 nm de *spot size* do feixe, 0,5 µm de *step size* e 1,5° de desvio médio angular (MAD).

Os dados foram tratados no programa *Tango (Channel 5)*. O primeiro passo foi reduzir os pontos mal indexados ou não indexados (*zero solutions*). Essa redução é feita por uma correção de pico de medidas não indexadas individuais relativas aos pontos adjacentes. Na sequência, realizou-se uma série de três extrapolações de padrões indexados com sucesso para as medidas adjacentes não indexadas. Depois que os dados foram tratados, figuras de polo, figuras de polo inversa, mapas de fases e mapas de orientação cristalográfica foram gerados pelo *software ATEX - Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction* (Beausir & Fundenberger 2017). No presente trabalho, os mapas de orientação se baseiam no componente da figura de polo inversa (IPF), que possibilita identificar qual plano cristalográfico do mineral está paralelo à superfície de corte, ou seja, qual plano do cristal está contido na superfície de análise. Isso é feito por correlações de cores entre o mapa de figura de polo inversa e a sua legenda, na qual cada cor é associada um plano cristalográfico do mineral. As figuras de polo, por sua vez, permitem mostrar a orientação de qualquer plano ou eixo cristalográfico que se deseje estudar referente a uma fase determinada. Neste caso, as figuras de polo foram geradas com base nos mapas de orientação, assim, as cores presentes nas figuras de polo equivalem às cores presentes nos mapas de figura de polo inversa.

## CAPÍTULO 5

# DEFINING THE HEMATITE TOPOTAXIAL CRYSTAL GROWTH IN MAGNETITE-HEMATITE PHASE TRANSFORMATION<sup>1</sup>

---

### ABSTRACT

Magnetite and hematite iron oxides are minerals of great economic and scientific importance. The oxidation of magnetite to hematite is characterized as a topotaxial reaction in which the crystallographic orientations of the hematite crystals are determined by the orientation of the magnetite crystals. Thus, the transformation between these minerals is described by specific orientation relationships, called topotaxial relationships. This study presents electron-backscatter diffraction analyses conducted on natural octahedral crystals of magnetite partially transformed into hematite. Inverse pole figure maps and pole figures were used to establish the topotaxial relationships between these phases. Transformation matrices were also applied to Euler angles to assess the diffraction patterns obtained and confirm the identified relationships. A new orientation condition resulting from the magnetite–hematite transformation was characterized, defined by the parallelism between the octahedral planes  $\{111\}$  of magnetite and rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}$  of hematite. Moreover, there was a coincidence between one of the octahedral planes of magnetite and the basal  $\{0001\}$  plane of hematite, and between dodecahedral planes  $\{110\}$  of magnetite and prismatic planes  $\{11\bar{2}0\}$  of hematite. All these three orientation conditions are necessary and define a growth model for hematite crystals from a magnetite crystal. A new topotaxial relationship is also proposed:  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$ .

Keywords: magnetite; hematite; topotaxial growth; electron-backscatter diffraction; rhombohedral planes.

<sup>1</sup>Article published in Journal of Applied Crystallography (2020), 53, 896-903.

Flávia Braga de Oliveira<sup>a</sup>, Gilberto Álvares da Silva<sup>b</sup> and Leonardo Martins Graça<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, 35400-00, Brazil, <sup>b</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, 35400-00, Brazil.

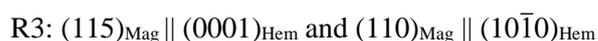
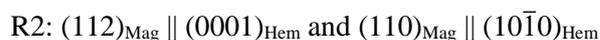
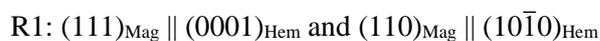
## 5.1 – INTRODUCTION

Magnetite and hematite are the most important and common iron oxides of the Earth's surface, being the main source of iron and found in a wide range of rocks and geological environments. Magnetite-hematite phase transformation is commonly observed in natural systems and has been continuously studied to understand the phase-transformation mechanisms and the genesis of world iron ore deposits (Mücke & Cabral 2005, Barbosa & Lagoeiro 2010, MacCarty *et al.* 2014, Genuzio *et al.* 2016).

Most studies relate the magnetite-hematite transformation to a difference in the stability of the phases when they are under oxidizing conditions. Because it contains ferrous and ferric ions, magnetite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) becomes unstable at high oxygen pressures and oxidizes to hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ ), which only contains ferric ions (Davis *et al.* 1968, Lagoeiro 1998, Mücke 2003, Morris 2003, Otake *et al.* 2007). Magnetite, a multiple oxide, has an inverse spinel structure and a face-centered cubic (f.c.c.) unit cell, consisting of 32 oxygen ions distributed in six layers stacked over  $\langle 111 \rangle$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions are located between layers of oxygen and occupy tetrahedral and octahedral sites (Bragg 1915a, Fleet 1981, Cornell & Schwertmann 2003). For hematite, a simple oxide, the trigonal unit cell is also composed of six layers of oxygen ions but disposed of along [0001] (Blake *et al.* 1966).  $\text{Fe}^{3+}$  ions occupy octahedral sites and there is a vacancy in the (0001) plane for every two occupied sites (Cornell & Schwertmann, 2003). Although the two phases have different sequences of atomic stacking, ABCABC in the f.c.c. structure of magnetite and ABAB in the hexagonal close-packed (h.c.p.) structure of hematite, the distribution in the layers of oxygen atoms is very similar (Davis *et al.* 1968, Nolze & Winkelmann 2014). A topotaxy has been characterized when this structural similarity allows the oriented growth of hematite about magnetite, as in oxidation (Gruner 1926, 1929, Cöelfen & Antonietti 2008, Müller 2013).

Becker *et al.* (1977) reduced natural single crystals of hematite at low temperature (473 to 673 K) in the laboratory and identified three topotaxial relationships, R1, R2 and R3, as confirmed by Bursill & Withers (1979) who studied natural hematite samples with magnetite intergrowths.

Heizmann *et al.* (1981) subjected a hematite crystal to cycles of reduction and oxidation, conducted by thermogravimetry at a temperature of 1273 K, and found the topotaxial relationships R4, R5 and R6. Barbosa & Lagoeiro (2010) also described the R6 relationship for the growth of new hematite crystals derived from the magnetite-hematite phase transformation in samples of banded iron formations that were regionally deformed. The topotaxial relationships R1, R2, R3, R4, R5 and R6 between hematite (Hem) and magnetite (Mag) are characterized by the parallelism between two atomic plane pairs:



R4:  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(101)_{\text{Mag}} \parallel (01\bar{1}0)_{\text{Hem}}$

R5:  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(101)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Hem}}$

R6:  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$

In order to investigate the magnetite-hematite phase transformation and to determine the crystallographic relationships between these phases, electron-backscatter diffraction (EBSD) analyses were performed in octahedral magnetite crystals partially transformed into hematite. The relationships involved in this transformation were characterized by the results of phase maps, pole figures and inverse pole figures (IPFs). In addition, transformation matrices were applied to the Euler angles to ensure the accuracy of the results. Among those topotaxial relationships characterized, a previously undescribed one was found and proved graphically and mathematically.

## 5.2 – MATERIALS AND METHODS

### 5.2.1 – Sample Description and Preparation

The magnetite–hematite phase transformation was studied in two partially transformed octahedral magnetite crystals (called A and B) derived from a drusic aggregate composed of several intergrown octahedral magnetite crystals. The aggregate has a hydrothermal genesis and is commonly found associated with iron-formation rocks of the Iron Quadrangle in the Minas Gerais state, southeast Brazil.

Surfaces parallel to the octahedral planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  of the magnetite crystals were investigated using the EBSD technique. The sections were embedded in epoxy resin and then polished with diamond paste of smaller and smaller particle sizes, from 9 to 0.1  $\mu\text{m}$ . The last step was chemo-mechanical polishing on colloidal silica with 50 nm particle size.

### 5.2.2 – EBSD Analyses

Regions with evidence of magnetite-hematite transformation were identified and selected under a polarizing microscope. The diffraction patterns were acquired by an Oxford Nordlys Max<sup>2</sup> EBSD pattern detector, coupled with a TESCAN VEGA 3 scanning electron microscope. The following working conditions were used: accelerating voltage 20 kV, working distance 21 mm, spot size 350 nm, step size 0.5  $\mu\text{m}$  and mean angular deviation 1.5°. The diffraction patterns were automatically indexed in the *Flamenco* program and processed in *Tango*, both part of the *Channel 5* package from Oxford Instruments.

After processing of the diffraction data, pole figures, IPFs, phase maps and crystallographic orientation maps were generated using the software *ATEX* (Beausir & Fundenberger, 2017). The orientation maps are based on the IPF component in which the orientation of the crystal is given at each point relative to the acquisition surface. For the pole figures, the planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{110\}_{\text{Mag}}$  were

plotted for the magnetite and the planes  $\{0001\}_{\text{Hem}}$ ,  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  were plotted for the hematite.

### 5.2.3 – Transformation Matrices

From the Euler angles obtained by indexing diffraction patterns, the transformation matrices were used to verify the convention adopted in crystal orientation (Britton *et al.* 2016) and to confirm mathematically the topotaxial relationships involved in the magnetite-hematite transformation. The Bunge convention (Bunge 1965, 1982) defines the orientation of the crystal relative to the sample reference system from an orientation matrix F, resulting from the multiplication of three transformation matrices:

$$F = R_{Z(\varphi_2)}R_{X(\Phi)}R_{Z(\varphi_1)}.$$

These matrices represent three ordered rotations, each of which occurs around a characteristic axis and is described by an Euler angle. Angle  $\varphi_1$  is the first angle of rotation and occurs around the Z axis,  $\Phi$  represents the second angle of rotation and is performed about the X axis, and  $\varphi_2$  is the third angle of rotation and also occurs around the Z axis. In this context, the respective transformation matrices are shown below:

$$R_{Z(\varphi_1)} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_{X(\Phi)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Phi & \sin\Phi \\ 0 & -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix}$$

$$R_{Z(\varphi_2)} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

In the region analyzed by EBSD in crystal A, four areas were studied in detail. In each area, the Euler angles for magnetite and hematite crystals were collected (Table 5.1) using the *ATEX* software, and these data were employed for the calculation of the orientation matrices F. The same procedure was performed for one area of interest in the mapped region in crystal B.

**Table 5.1-** Areas investigated in detail in the regions mapped by EBSD on crystals A and B with their respective Euler angles.

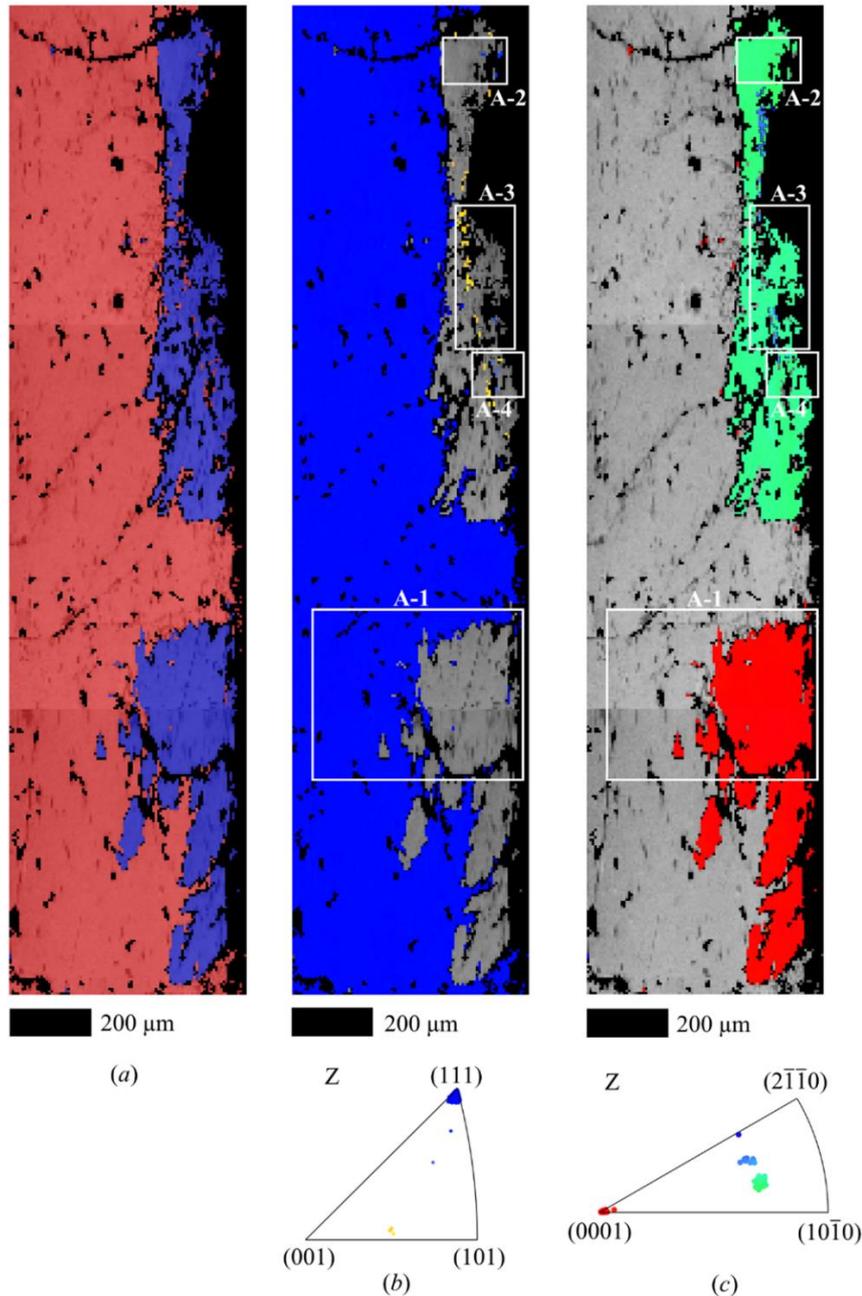
Crystal area	Phase	Euler angles ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ) ( $^\circ$ )
A-1	Magnetite (blue)	178.10°, 53.23°, 46.44°
A-1	Hematite (red)	22.63°, 1.69°, 118.02°
A-2	Magnetite (blue)	298.88°, 47.39°, 36.95°
A-2	Hematite (green)	177.81°, 109.35°, 40.08°
A-3	Magnetite (yellow)	316.97°, 22.94°, 5.49°
A-3	Hematite (blue)	179.34°, 110.18°, 71.86°
A-4	Magnetite (blue)	55.89°, 39.72°, 58.74°
A-4	Hematite (blue)	179.03°, 110.35°, 70.96°
B-1	Magnetite (blue)	116.18°, 47.02°, 45.15°
B-1	Hematite (green)	179.69°, 66.71°, 25.50°
B-1	Hematite (red)	112.10°, 169.46°, 86.38°

### 5.3 – RESULTS

The crystallographic orientations of the magnetite and hematite phases were obtained from electron-diffraction data collected in the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  sections of the partially transformed magnetite crystals A and B. In crystal A, the phase map obtained in the investigated region shows the concentration of hematite grains in two areas, one at the top and one at the bottom (Figure 5.1a). These areas are along the right edge of the map, which is also one of the boundaries of the analyzed section. Furthermore, magnetite relicts can be found in hematite grains, especially those in the upper portion of the map (Figure 5.1a).

From the IPF component, the crystallographic orientation of the magnetite and hematite phases in crystal A was defined. The magnetite IPF map and its IPF stereographic triangle projection demonstrate that there are four different orientations for crystals of this phase, as found in areas A-1 to A-4 (Figure 5.1b). Most of the magnetite crystal A is oriented with  $\langle 111 \rangle \parallel Z$  (including the area A-1), as the section being studied is one of the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  planes. The magnetite relicts surrounded by the hematite product of transformation have a crystallographic orientation close to  $\langle 111 \rangle \parallel Z$  in areas A-2 and A-4, but in A-3 there are crystals with a completely different orientation (Figure 5.1b). Therefore, there are relicts of other magnetite crystals in crystal A.

For the hematite phase, the IPF map and its IPF stereographic triangle projection indicate that its crystals, derived from magnetite oxidation, have four distinct orientations and three of them are in the areas A-1 to A-4 (Figure 5.1c). Orientation  $[0001] \parallel Z$  has been determined for A-1, while the direction parallel to the Z axis has not been identified for areas A-2, A-3 and A-4. Therefore, a parallelism was identified between the  $(111)_{\text{Mag}}$  and  $(0001)_{\text{Hem}}$  planes at A-1. This crystallographic relationship characterizes the magnetite-hematite transformation (Gruner 1929, Lagoeiro 1998).



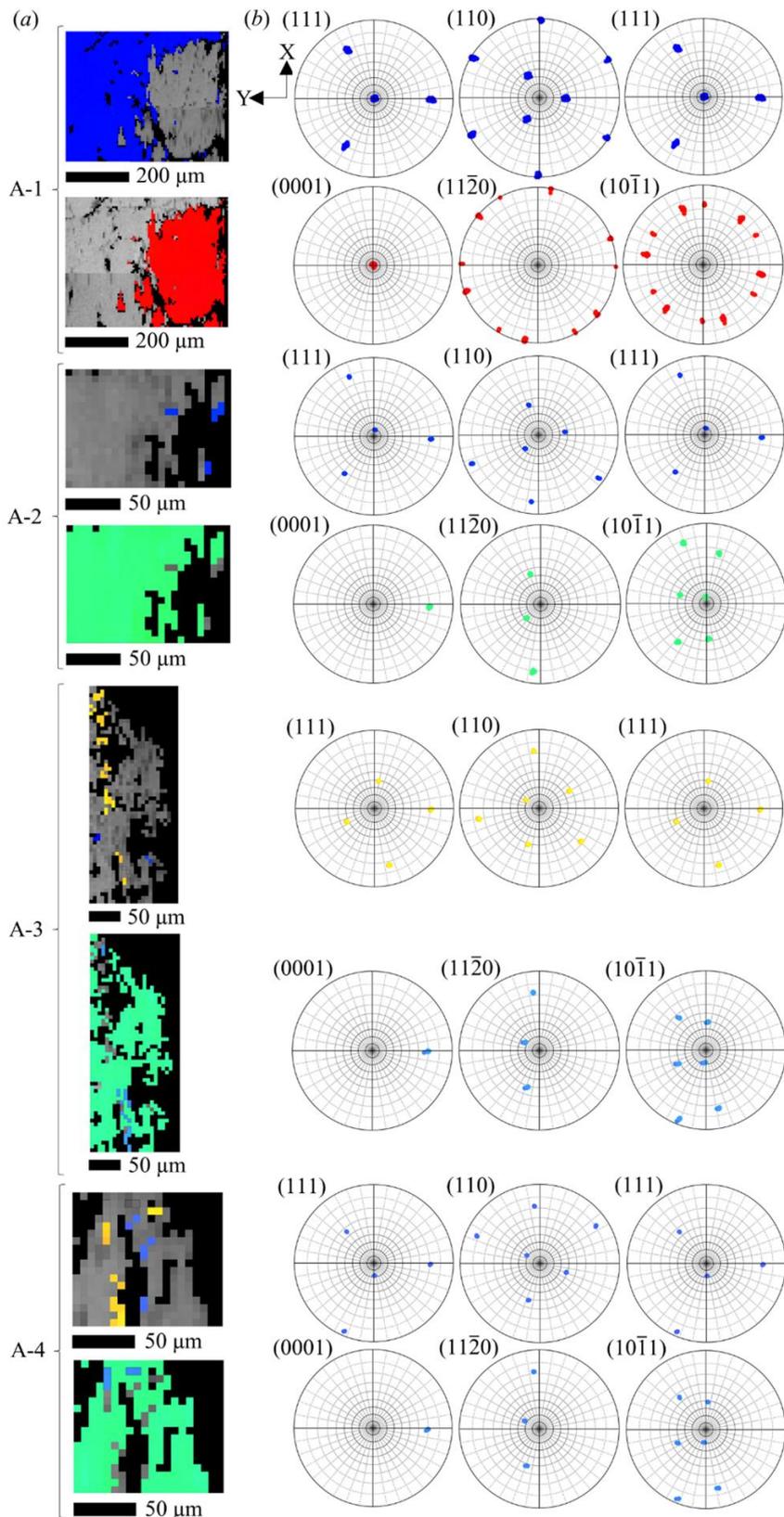
**Figure 5.1-** EBSD data from crystal A. (a) Phase map (red magnetite and blue hematite). (b) IPF map and IPF stereographic projection of magnetite, showing four different orientations and the four detail areas, A-1 to A-4. (c) IPF map and IPF stereographic projection of hematite, showing four distinct orientations and the four detail areas (A-1 to A-4).

The IPFs indicate no relationship of parallelism between  $(111)_{\text{Mag}}$  and  $(0001)_{\text{Hem}}$  in areas A-2, A-3 and A-4, as can be seen from Figures 5.1b and 5.1c. For this reason, all areas were studied in detail with the support of pole figures and transformation matrices with Euler angles (Figure 5.2).

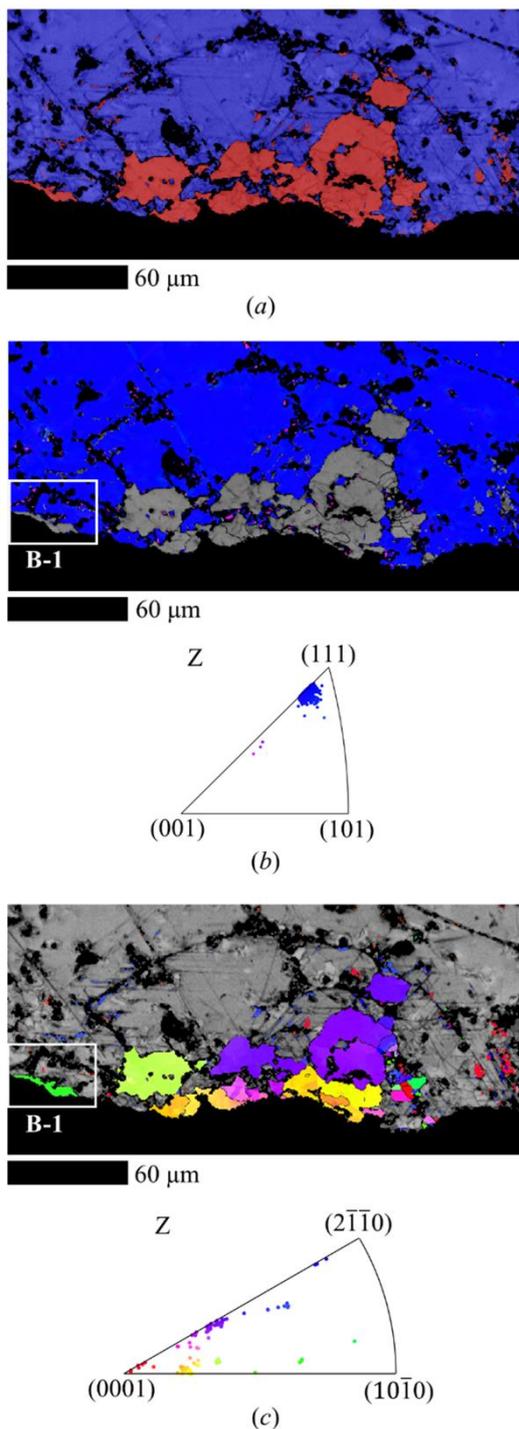
Area A-1 contains magnetite (blue) and hematite (red) (Figure 5.2a). From the pole figures (Figure 5.2b), it is possible to confirm the relationship of parallelism between one of the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  planes and the  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  plane, once the poles of these planes are coincident, considering the magnetite coordinate system. Moreover, it is possible to observe that some poles of the planes  $\{110\}_{\text{Mag}}$  and  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  are in close positions, and the same applies to some poles of the planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and

$\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$ . On the other hand, the area A-2 contains magnetite (blue) and hematite (green) (Figure 5.2a). In this case, in addition to the parallelism between the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  planes, the pole figures also reveal the coincidence between the  $\{110\}_{\text{Mag}}$  and  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  planes, and between the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  planes (Figure 5.2b). In area A-3, magnetite (yellow) and hematite (blue) (Figure 5.2a), the pole figures again show the relationship of parallelism between the planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{0001\}_{\text{Hem}}$ ,  $\{110\}_{\text{Mag}}$  and  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$ , and  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  (Figure 5.2b). Finally, the area A-4 contains magnetite (blue) and hematite (blue) (Figure 5.2a). As in the previous two cases, it is possible to observe the coincidence between the poles of the planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{0001\}_{\text{Hem}}$ ,  $\{110\}_{\text{Mag}}$  and  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$ , and  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  (Figure 5.2b).

In crystal B, the phase map of the analyzed region shows that hematite grains are concentrated at the edge of the specimen and have varying sizes and morphologies. Also, there are magnetite portions surrounded by hematite grains (Figure 5.3a). The magnetite IPF map and the corresponding IPF stereographic triangle projection reveal a preferred orientation close to  $\langle 111 \rangle \parallel Z$  (Figure 5.3b). However, for hematite, the IPF map and the IPF stereographic triangle projection indicate several different orientations (Figure 5.3c). The pole figures of both phases were analyzed and it was notable that the hematite crystal in area B-1 of the IPF map presents some well defined relationships of parallelism with the magnetite (blue).

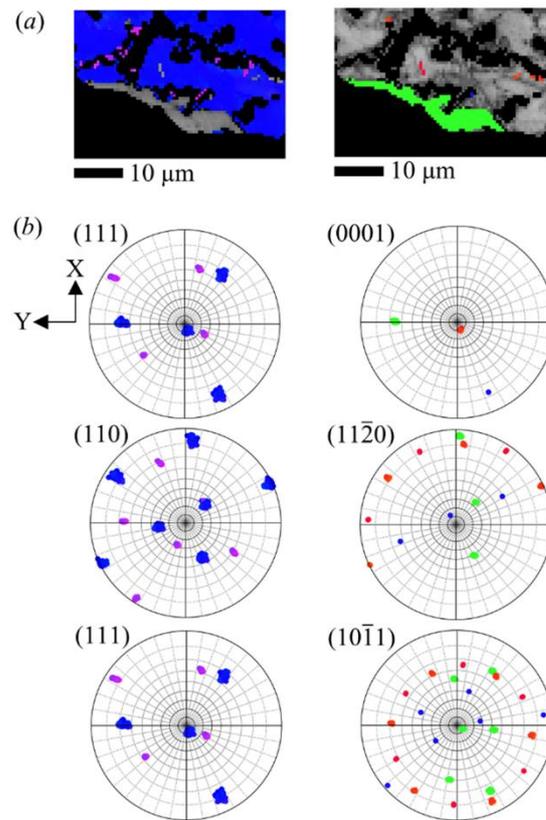


**Figure 5.2-** (a) IPF maps of the four detail areas, A-1 to A-4, of the region mapped on crystal A. Two maps are presented for each area, the upper one for magnetite and the lower one for hematite. (b) The corresponding pole figures. In area A-3 just the poles of magnetite (yellow) and hematite (blue) are presented, whereas in A-4 just the poles of magnetite (blue) and hematite (blue) are shown.



**Figure 5.3-** EBSD data from crystal B. (a) Phase map (blue magnetite and red hematite). (b) IPF map and IPF stereographic projection of magnetite, and the detail area B-1. (c) IPF map and IPF stereographic projection of hematite, and the detail area B-1.

The IPF maps of magnetite and hematite in the detail area B-1 are presented in Figure 5.4a and the corresponding pole figures are shown in Figure 5.4b. It is possible to observe relationships of parallelism between magnetite (blue) and hematite (green), and between magnetite (blue) and hematite (red). Poles of the planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{0001\}_{\text{Hem}}$ , and  $\{110\}_{\text{Mag}}$  and  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$ , are coincident. Also, as characterized in crystal A, the parallelism between the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  planes was identified (Figure 5.4b).



**Figure 5.4-** (a) IPF maps of the detail area B-1 of the region mapped on crystal B. The map on the left is for magnetite and the map on the right is for hematite. (b) The corresponding pole figures.

The convention used to determine the orientation of the crystals was checked in order to validate the data obtained and confirm the established relationships of parallelism, in particular  $\{111\}_{\text{Mag}} \parallel \{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$ . The orientation matrix  $F$  and the corresponding determinant of the magnetite and hematite phases were determined in each detail area in both crystals, A and B, all of which are equal to 1 (Table 5.2).

**Table 5.2-** Detail areas investigated with their respective determinants.

Crystal area	Phase	Determinant
A-1	Magnetite (blue)	1.000
A-1	Hematite (red)	1.000
A-2	Magnetite (blue)	1.000
A-2	Hematite (green)	1.000
A-3	Magnetite (yellow)	1.000
A-3	Hematite (blue)	1.000
A-4	Magnetite (blue)	1.000
A-4	Hematite (blue)	1.000
B-1	Magnetite (blue)	1.000
B-1	Hematite (green)	1.000
B-1	Hematite (red)	1.000

## 5.4 – DISCUSSIONS

This work has focused on studying the crystallographic relationships involved in the natural transformation of magnetite to hematite, and the results for crystals A and B revealed the existence of a new relationship between the two minerals. In crystal A, the four areas examined, A-1, A-2, A-3 and A-4, present three relationships of parallelism,  $\{111\}_{\text{Mag}} \parallel \{0001\}_{\text{Hem}}$ ,  $\{110\}_{\text{Mag}} \parallel \{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  and  $\{111\}_{\text{Mag}} \parallel \{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$ , the latter not previously described. These three relationships have also been identified for area B-1 in crystal B. In addition, they were confirmed by calculating the determinant of orientation matrix F, corroborating the orientations obtained by EBSD.

In these cases, we observe that the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  planes that do not coincide with the  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  planes are parallel to the rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$ . This indicates that new hematite crystals grow with their basal planes  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  parallel to one of the octahedral planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and their rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  parallel to the other octahedral planes of magnetite. The pole figures also indicate that there are two possible growth positions of a hematite crystal relative to the corresponding octahedral plane of the magnetite crystal, as shown in Figure 5.5. In the first possibility (Figure 5.5a), the hematite crystal grows with its  $(0001)_{\text{Hem}}$  plane parallel to the  $(111)_{\text{Mag}}$  plane, both in orange, and with its rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  parallel to the other octahedral planes of magnetite:  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$ , in magenta;  $(\bar{1}11)_{\text{Mag}} \parallel (01\bar{1}\bar{1})_{\text{Hem}}$ , in green; and  $(1\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (1\bar{1}0\bar{1})_{\text{Hem}}$ , in yellow. In the second possibility (Figure 5.5b), the hematite crystal grows with its rhombohedral planes  $(10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$  and  $(\bar{1}01\bar{1})_{\text{Hem}}$  parallel to the  $(111)_{\text{Mag}}$  plane, in orange, its  $(0001)_{\text{Hem}}$  plane parallel to the  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}}$  plane, in magenta, and its other rhombohedral planes parallel to the other octahedral planes of magnetite:  $(\bar{1}11)_{\text{Mag}} \parallel (0\bar{1}11)_{\text{Hem}}$ , in green; and  $(1\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (\bar{1}101)_{\text{Hem}}$ , in yellow. However, these two possibilities cannot occur simultaneously in the same plane  $(111)_{\text{Mag}}$  of the same magnetite crystal, that is, two

hematite crystals with different orientations cannot grow at the same time from the same plane  $(111)_{\text{Mag}}$  of the same magnetite crystal. On the other hand, from both the thermodynamic point of view and the kinetics of the oxidation reaction, it is possible to form two hematite crystals of different orientations from different octahedral faces of the same magnetite crystal, which is believed to be controlled by the physical-chemical properties ( $\text{PO}_2$  and temperature) of the phase transformation system. Thus, from this interpretation, a new topotaxial relationship is defined for magnetite-hematite phase transformation:

$$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ and } (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}.$$

From Figure 5.5, it is also possible to observe that in the growth positions presented prismatic planes  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  develop parallel to dodecahedral planes  $\{110\}_{\text{Mag}}$ . Thus, the R6 topotaxial relationship identified by Heizmann *et al.* (1981) and Barbosa & Lagoeiro (2010) is also present. But the R6 structural relationship alone is not able to accurately define the spatial position of a new hematite crystal once the plane correlations  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$  allow the possibility for new hematite grains to be rotated around  $[000l]_{\text{Hem}}$  directions. Therefore, it is necessary to define one more orientation condition between the phases, as the condition described above,  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$ . Considering this new condition, a new hematite crystal generated from a  $\{111\}_{\text{Mag}}$  plane has no freedom of rotation, which more precisely determines its real spatial position. This fact also shows that the new proposed topotaxial relationship cannot be treated as a consequence of the R6 relationship.

During the magnetite oxidation reaction, small distortions in its structure can be generated by the introduction of oxygen atoms and by the changes in atomic positions, derived from the rearrangement of the iron cations and the restacking of the oxygen layers, from f.c.c. to h.c.p. These distortions allow the perfect fit between the magnetite and hematite structures during the natural phase transformation. In this context, it is possible to say that the angular difference between the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  planes observed in ideal octahedral and rhombohedral crystals of magnetite and hematite, respectively, does not occur in a real situation and so does not compromise the establishment of the new topotaxial relationship  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$ .

The relicts of other magnetite crystals in crystal A can be explained by the fact that it was extracted from an aggregate of intergrown crystals. Our results demonstrate that the magnetite crystal (blue) from area A-2 is turning into hematite (green). Moreover, the magnetite crystal (yellow) from area A-3 and the magnetite crystal (blue) from area A-4 are probably turning into the hematite (blue) present in these areas, once both magnetite crystals show relationships of parallelism with this hematite.



controlled by the influence of the foliation and by the presence of relicts of magnetite. On the other hand, the magnetite samples studied here are single crystals of magnetite formed by hydrothermal processes which do not show signs of deformation. In this context, the parallelism between the  $\{111\}_{\text{Mag}}$  and  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  planes characterizes a new topotaxy in the oxidation of magnetite to hematite defined by EBSD.

## 5.5 – CONCLUSIONS

The EBSD data collected from partially transformed octahedral magnetite crystals, which are derived from a drusic aggregate composed of several intergrown octahedral magnetite crystals, were used to assess the topotaxial relationships on the phase transformation from magnetite to hematite by oxidation. From crystallographic orientation representations, such as pole figures and IPFs, in accordance with EBSD observations, a new topotaxial relationship derived from the natural magnetite-hematite transformation was characterized:

$$(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}} \text{ and } (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}.$$

At the same time, the well known topotaxial relationship  $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  and  $(110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$  was also established.

Unlike the previous topotaxial relationship found in magnetite-hematite phase transformation, the new one defines more precisely the crystal growth paths for hematite on an octahedral plane of the magnetite crystal, which can be stated as (i) the hematite crystal can develop with its basal plane  $(0001)_{\text{Hem}}$  parallel to the octahedral plane  $(111)_{\text{Mag}}$  and with its rhombohedral plane  $(10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$  parallel to the octahedral plane  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}}$ , or (ii) the hematite crystal can grow with its rhombohedral plane  $(10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$  parallel to the octahedral plane  $(111)_{\text{Mag}}$  and its basal plane  $(0001)_{\text{Hem}}$  parallel to the octahedral plane  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}}$ .

From this, it is possible to say that the same magnetite crystal can originate two hematite crystals of different orientations from different octahedral faces at the same time. Hence, the hematite topotaxial crystal growth in magnetite-hematite phase transformation is now defined.

On this basis, the hematite crystals develop with their basal plane  $\{0001\}_{\text{Hem}}$  parallel to one of the octahedral planes  $\{111\}_{\text{Mag}}$ , and their rhombohedral planes  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  parallel to the other  $\{\bar{1}\bar{1}1\}_{\text{Mag}}$  planes. In this context, prismatic planes  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  grow parallel to dodecahedral planes  $\{110\}_{\text{Mag}}$ .

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÃO

---

O presente trabalho teve como objetivo o aperfeiçoamento do conhecimento científico a respeito das relações de crescimento topotaxial derivadas da transformação natural de magnetita para hematita. Para isso, teve-se como foco também a demonstração de uma nova relação topotaxial entre essas fases e a proposição de um modelo de crescimento entre os dois minerais, a fim de se entender como os cristais de hematita se desenvolvem a partir do cristal de magnetita. Nesse contexto, cristais octaédricos de magnetita parcialmente transformados em hematita, por oxidação, foram analisados através da técnica de difração de elétrons retroespalhados e a partir dos mapas de orientação, figuras de polo inversa e figuras de polo, foi possível identificar duas relações topotaxiais entre magnetita e hematita, sendo que a primeira nunca foi descrita anteriormente:

- $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Mag}} \parallel (10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$
- $(111)_{\text{Mag}} \parallel (0001)_{\text{Hem}}$  e  $(110)_{\text{Mag}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Hem}}$ .

Considerando essas relações, é possível concluir que a transformação de fase ocorre ao longo dos planos octaédricos  $\{111\}_{\text{Mag}}$  da magnetita e que os cristais de hematita podem se desenvolver em duas posições diferentes, considerando um dos planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$  como o plano de crescimento. Na primeira possibilidade, o plano basal  $(0001)_{\text{Hem}}$  da hematita cresce paralelamente ao plano  $(111)_{\text{Mag}}$  da magnetita, e os planos romboédricos  $\{10\bar{1}1\}_{\text{Hem}}$  crescem paralelamente aos outros planos  $\{111\}_{\text{Mag}}$ . Já na segunda possibilidade, o plano romboédrico  $(10\bar{1}1)_{\text{Hem}}$  da hematita se desenvolve paralelamente ao plano  $(111)_{\text{Mag}}$  da magnetita, e o plano basal  $(0001)_{\text{Hem}}$  paralelamente a outro plano  $\{111\}_{\text{Mag}}$ . Além disso, nessas duas situações, planos prismáticos  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Hem}}$  da hematita crescem paralelos aos planos dodecaédricos  $\{110\}_{\text{Mag}}$  da magnetita.



## Referências

---

- Adams B. L., Wright S. I., Kunze K. 1993. Orientation imaging: The emergence of a new microscopy. *Metallurgical Transactions A*, **24**(4):819-831.
- Alam M. N., Blackman M., Pashley D. W. 1954. High-angle Kikuchi patterns. *Proceedings of the Royal Society A*, **221**(1145):224-242.
- Alkmim F. F. & Marshak S. 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, **90**:29-58.
- Alkmim F. F. 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações Almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C. D. R., Brito-Neves B. B. (ed.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, 17-35.
- Almeida F. F. M. 1977. O Cráton do Rio São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**(4):349-364.
- Almeida L. G., Castro P. T. A., Endo I., Fonseca M. A. 2005. O Grupo Sabará no sinclinal Dom Bosco, Quadrilátero Ferrífero: uma revisão estratigráfica. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(2):177-186.
- Baltazar O. F. & Zucchetti M. 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews*, **32**(3-4):471-499.
- Barbosa A. L. M. 1968. Contribuições recentes à geologia do Quadrilátero Ferrífero. SBG-MG, reimpressão (1985): UFMG, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 44.
- Barbosa P. F. & Lagoeiro L. 2010. Crystallographic texture of the magnetite-hematite transformation: Evidence for topotactic relationships in natural samples from Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *American Mineralogist*, **95**(1):118-125.
- Barbosa P. F. 2009. *Caracterização microestrutural e textural de agregados de magnetita do Quadrilátero Ferrífero*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 81 p.
- Barbosa P. F. 2012. *Investigação dos processos formadores de bandamento composicional em formações ferríferas do Quadrilátero Ferrífero*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Tese de Doutorado, 181 p.
- Barth T. F. & Posnjak E. 1932. Spinel structures: with and without variate atom equipoints. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **82**(1-6):325-341.
- Bates R. L. & Jackson J. A. 1987. *Glossary of Geology*. Alexandria, American Geological Institute. 788 p.
- Beausir B. & Funderberger J. -J. 2017. Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX – software. [www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu), Université de Lorraine, Metz, France.
- Becker P., Heizmann J. J., Baro R. 1977. Relations topotaxiques entre des cristaux naturels d'hématite et le magnétite qui en est issue par réduction à basse température. *Journal of Applied Crystallography*, **10**(2): 77-78.
- Blake R. L., Hessevick R. E., Zoltai T., Finger L. W. 1966. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist*, **51**(1-2):123-129.
- Bowles J. F. W., Howie R. A., Vaughan D. J., Zussman J. 2011. *Rock-Forming Minerals: Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides*. London, Geological Society of London. 920 p.
- Braga S. C. M. 2006. *Modelagem estrutural e geofísica da porção centro-norte do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, MG*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 113 p.
- Bragg W. H. 1915a. The structure of magnetite and the spinels. *Nature*, **95**:561-561.
- Bragg W. H. 1915b. The structure of the spinel group of crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **30**(176):305-315.

Oliveira, F. B., 2020 Investigação do Crescimento Topotaxial de Hematita em Magnetita.

- Britton T. B., Jiang J., Guo Y., Vilalta-Clemente A., Wallis D., Hansen L. N., Winkelmann A., Wilkinson, A. J. 2016. Tutorial: Crystal orientations and EBSD - Or which way is up? *Materials Characterization*, **117**:113-126.
- Bunge H. -J. 1965. Zur darstellung allgemeiner texturen. *Zeitschrift fur Metallkunde*, **56**(12):872-874.
- Bunge H. -J. 1982. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. London, Butterworth & Co. 593 p.
- Bursill L. A. & Withers R. L. 1979. On the multiple orientation relationships between hematite and magnetite. *Journal of Applied Crystallography*, **12**(3):287-294.
- Cannon W. F. 1976. Hard iron ore of the Marquette Range, Michigan. *Economic Geology*, **71**(6):1012-1028.
- Cöelfen H. & Antonietti M. 2008. *Mesocrystals and nonclassical crystallization*. Chichester, John Wiley & Sons. 281 p.
- Colombo U., Fagherazzi G., Gazzarrini F., Lanzavecchia G., Sironi G. 1964. Mechanisms in the first stage of oxidation of magnetites. *Nature*, **202**(4928):175-176.
- Colombo U., Fagherazzi G., Gazzarrini F., Lanzavecchia G., Sironi G. 1968. Mechanism of low temperature oxidation of magnetites. *Nature*, **219**(5158):1036-1037.
- Cornell R. M. & Schwertmann U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim, WILEY - VHC Verlag GmbH & Co. KGaA. 664 p.
- Costa R. T. 2007. *Análise de dados de cargabilidade, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética na Mina do Brucutu, MG*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 132 p.
- Crystallography Open Database 2018. Disponível em: [www.crystallography.net/cod/](http://www.crystallography.net/cod/). Acesso em: 01 de set de 2018.
- Dana J. D. & Hurlbut J. 1969. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico. 666 p.
- David I. & Welch A. J. E. 1956. The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of gamma ferric oxide. *Transactions of the Faraday Society*, **52**:1642-1650.
- Davis B. L., Rapp G., Walawender M. J. 1968. Fabric and structural characteristics of the martitization process. *American Journal of Science*, **266**(6):482-496.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. New York, Longman. 696 p.
- Dingley D. J. 1984. On-line determination of crystal orientation and texture determination in an SEM. *Proceedings of the Royal Microscopical Society*, **19**:74-75.
- Dorr J. V. N. II 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **641**(A):1-110.
- Egger K. & Feitknecht W. 1962. Über die Oxydation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Verfolgung des Reaktionsablaufes an künstlichen Formen von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Helvetica Chimica Acta*, **45**(6):2042-2057.
- Endo I. 1997. *Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no interior da placa Sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 237 p.
- Farina F., Albert C., Dopico C. M., Gil C. A., Moreira H., Hippert J. P., Cutts K., Alkmim F. F., Lana C. 2016. The Archean-Paleoproterozoic evolution of the Quadrilátero Ferrífero (Brasil): Current models and open questions. *Journal of South American Earth Sciences*, **68**:4-21.
- Feitknecht W. & Gallagher K. J. 1970. Mechanisms for the oxidation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Nature*, **228**(5271):548-549.
- Feitknecht W. 1964. Einfluss der Teilchengrösse auf den Mechanismus von Festkörperreaktionen. *Pure and Applied Chemistry*, **9**(3):423-440.
- Fleet M. E. 1981. The structure of magnetite. *Acta Crystallographica Section B*, **37**(4):917-920.
- Fleet M. E. 1984. The structure of magnetite: two annealed natural magnetites, Fe<sub>3.005</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>4</sub>. *Acta Crystallographica Section C*, **40**(9):1491-1493.

- Gallagher K. J., Feitknecht W., Mannweiler U. 1968. Mechanism of oxidation of magnetite to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nature*, **217**(5134):1118-1121.
- Genuzio F., Sala A., Schmidt T., Menzel D., Freund H. J. 2016. Phase transformations in thin iron oxide films: Spectromicroscopic study of velocity and shape of the reaction fronts. *Surface Science*, **648**:177-187.
- Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, Springer. 689 p.
- Google Maps 2018. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/dir/Rodrigo+Silva,+Ouro+Preto+-+MG/>. Acesso em 20 de ago de 2018.
- Gruner J. W. 1926. Magnetite-martite-hematite. *Economic Geology*, **21**(4):375-393.
- Gruner J. W. 1929. Structural reasons for oriented intergrowths in some minerals. *American Mineralogist*, **14**(6):227-237.
- Haggerty S. E. 1976. Oxidation of opaque mineral oxides in basalts. In: D. I. Rumble (ed.) *Oxide Minerals*. Washington, Mineralogical Society of America, Hg-1-Hg-100.
- Haggerty S. E. 1991. Oxide textures - a mini atlas. In: D. H. Lindsley (ed.) *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. New York, Mineralogical Society of America, 129-219.
- Heizmann J. J., Becker P., Baro R. 1981. The influence of crystallite orientations on the chemical reactivity of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Applied Crystallography*, **14**(4):270-273.
- Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/inicio>.
- Joy D. C. & Booker G. R. 1971. Simultaneous display of micrograph and selected-area channelling pattern using the scanning electron microscope. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **4**(11):837.
- Kikuchi S. 1928. Diffraction of cathode rays by mica. *Proc. Imp. Acad. Jap.*, **4**(6):271-274.
- Klein C. & Dutrow B. 2012. *Manual de ciência dos minerais*. Porto Alegre, Bookman. 706 p.
- Kunze K., Wright S. I., Adams B. L., Dingley D. J. 1993. Advances in automatic EBSD single orientation measurements. *Texture, Stress, and Microstructures*, **20**(1-4):41-54.
- Lagoeiro L. E. 1998. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**(3):415-423.
- Lotgering F. K. 1959. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures - I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **9**(2):113-123.
- Mackay A. L. 1960. Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides. In: J. H. Boer (ed.) *Reactivity of Solids, Proc., Fourth Intern. Symp. Reactivity of Solids*. Amsterdam, Elsevier, 571-583.
- Mainprice D. 2012. A personal and practical guide to the history, installation and future of the Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) system. Disponível em: [http://www.gm.univ-montp2.fr/PERSO/mainprice/W\\_data/EMAS\\_documents\\_2012/Mainprice\\_EMAS\\_EBSD\\_Paper\\_2012\\_revised.pdf](http://www.gm.univ-montp2.fr/PERSO/mainprice/W_data/EMAS_documents_2012/Mainprice_EMAS_EBSD_Paper_2012_revised.pdf). Acesso em 25 de jul de 2018.
- Maitland T. & Sitzman S. 2007. Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples. In: W. Zhou & Z. L. Wang (ed.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology – Techniques and Applications*. New York, Springer, 41-75.
- Mao H. K., Virgo D., Bell P. M. 1977. High-pressure <sup>57</sup>Fe Mössbauer data on the phase and magnetic transitions of magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory Year Book*, **76**:522-525.
- McCarty K. F., Monti M., Nie S., Siegel D. A., Starodub E., El Gabaly F., McDaniel A. H., Shavorskiy A., Tyliczszak T., Bluhm H., Bartelt N. C., De la Figuera J. 2014. Oxidation of magnetite (100) to hematite observed by in situ spectroscopy and microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(34):19768-19777.
- Messias M. C. T. B., Leite M. G. P., Meira-Neto J. A. A., Kozovits A. R. 2012. Fitossociologia de campos rupestres quartzíticos e ferruginosos no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Acta Botanica Brasilica*, **26**(1):230-242.
- Mineralogy Database. Disponível em: <http://www.webmineral.com/>.

Oliveira, F. B., 2020 Investigação do Crescimento Topotaxial de Hematita em Magnetita.

- Momma K. & Izumi F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6):1272-1276.
- Morales L. F. G., Hinrichs R., Fernandes L. A. 2007. A técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e sua aplicação no estudo de rochas deformadas. *Revista Pesquisas em Geociências*, **34**(1):19-34.
- Morin F. J. 1950. Magnetic susceptibility of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with added titanium. *Physical Review*, **78**(6):819-820.
- Morris R. C. 1980. A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron-formation in the Hamersley iron province of Western Australia. *Economic Geology*, **75**(2):184-209.
- Morris R. C. 1985. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes - a conceptual model. In: K.H. Wolf (ed.). *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposit - Regional Studies and Specific Deposits*. Amsterdam, Elsevier, 73-235.
- Morris R. C. 2003. Iron ore genesis and post-ore metasomatism at Mount Tom Price. *Applied Earth Science*, **112**(1):56-67.
- Mücke A. & Cabral A. R. 2005. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Chemie der Erde-Geochemistry*, **65**(3):271-278.
- Mücke A. 2003. General and comparative considerations of whole-rock and mineral compositions of Precambrian iron-formations and their implications. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, **179**(2):175-219.
- Müller U. 2013. *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. Oxford, Oxford University Press. 331 p.
- Néel M. L. 1949. Essai d'interprétation des propriétés magnétiques du sesquióxide de fer rhomboédrique. *Annales de Physique*, **12**(4):249-268.
- Néel M. L. 1953. Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. *Reviews of Modern Physics*, **25**(1):58-63.
- Nishikawa S. & Kikuchi S. 1928. The diffraction of cathode rays by calcite. *Proceedings of the Imperial Academy Japan*, **4**(8):475-477.
- Nishikawa S. 1915. Structure of some crystals of spinel group. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society*, **8**(7):199-209.
- Nolze G. & Winkelmann A. 2014. Exploring structural similarities between crystal phases using EBSD pattern comparison. *Crystal Research and Technology*, **49**(7):490-501.
- Ohmoto H. 2003. Nonredox transformations of magnetite-hematite in hydrothermal systems. *Economic Geology*, **98**(1):157-161.
- Oliveira L. C. A., Fabris J. D., Pereira M. C. 2013. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, **36**(1):123-130.
- Otake T., Wesolowski D. J., Anovitz L. M., Allard L. F., Ohmoto H. 2007. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H<sub>2</sub>-rich hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **257**(1-2):60-70.
- Pauling L. & Hendricks S. B. 1925. The crystal structures of hematite and corundum. *Journal of the American Chemical Society*, **47**(3):781-790.
- Pires F. R. M., Freitas C. O., Palermo N., Sarcia M. N. G. 1983. Geologia e gênese dos depósitos de topázio do Distrito de Ouro Preto - Minas Gerais. In: Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 2, Belo Horizonte, *Anais*, **3**:283-296.
- Pracejus B. 2008. *The Ore Minerals Under the Microscope - An Optical Guide*. Amsterdam, Elsevier. 875 p.
- Renger F. E., Noce C. M., Romano A. W., Machado N. 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma. de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Revista Geonomos*, **2**(1):1-11.
- Roeser H. M. P. & Roeser P. A. 2010. O Quadrilátero Ferrífero-MG, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Revista Geonomos*, **18**(1):33-37.

- Rosière C. A. & Chemale Jr F. 2000. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. *Revista Geonomos*, **8**(2):27-43.
- Rosière C. A., Spier C. A., Rios F. J., Suckau V. E. 2008. The itabiritos of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron ore deposits: an overview. *Society of Economic Geologists Reviews*, **15**:223-254.
- Santos M. D. C & Varajão A. F. D. C. 2004. Sedimentation and pedogenic features in a clay deposit in Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **76**(1):147-159.
- Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P. 2009. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. New York, Springer. 403 p.
- Shannon R. D. & Rossi R. C. 1964. Definition of Topotaxy. *Nature*, **202**(4936):1000-1001.
- Sidhu P. S. 1988. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. *Clays and Clay Minerals*, **36**(1):31-38.
- Sidhu P. S., Gilkes R. J., Posner A. M. 1977. Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **39**(11):1953-1958.
- Silva R. G. & Gomes C. J. S. 2001. Análise da deformação na porção centro-sul do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, **1**: 1-23, [http://www.degeo.ufop.br/geobr/art\\_completos.htm](http://www.degeo.ufop.br/geobr/art_completos.htm).
- Simmons G. C. 1968. Geology and iron deposits of the western Serra do Curral, Minas Gerais, Brazil. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **341**(G):1-57.
- Spier C. A., Oliveira S. M. B., Rosiere C. A. 2003. Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico Iron Mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Mineralium Deposita*, **38**(6):751-774.
- Swaddle T. W. & Oltmann P. 1980. Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems. *Canadian Journal of Chemistry*, **58**(17):1763-1772.
- Universidade de Minnesota 2018. Disponível em: <https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/>. Acesso em 26 de jul de 2018.
- Venables J. A. & Bin-Jaya R. 1977. Accurate microcrystallography using electron back-scattering patterns. *Philosophical Magazine*, **35**(5):1317-1332.
- Venables J. A. & Harland C. J. 1973. Electron back-scattering patterns - A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope. *Philosophical Magazine*, **27**(5):1193-1200.
- Villaça J. N. & Moura L. A. M. 1981. Uranium in the Precambrian Moeda Formation, Minas Gerais, Brazil. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **1161**(T):1-14.
- Wenk H. -R. & Bulakh A. 2004. *Minerals: Their Constitution and Origin*. Cambridge, Cambridge University Press. 646 p.
- Wright S. I. & Adams B. L. 1992. Automatic analysis of electron backscatter diffraction patterns. *Metallurgical Transactions A*, **23**(3):759-767.
- Wright S. I., Nowell M. M., Lindeman S. P., Camus P. P., De Graef M., Jackson M. A. 2015. Introduction and comparison of new EBSD post-processing methodologies. *Ultramicroscopy*, **159**:81-94.
- Xu H. & Lee S. 2016. Luogufengite, IMA 2016-005. *Mineralogical Magazine*, **80**:691-697.
- Xu H., Lee S., Xu H. 2017. Luogufengite: A new nano-mineral of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph with giant coercive field. *American Mineralogist*, **102**(4):711-719.
- Zhao J., Brugger J., Pring A. 2019. Mechanism and kinetics of hydrothermal replacement of magnetite by hematite. *Geoscience Frontiers*, **10**(1):29-41.
- Zucchetti M., Lobato L. M., Baltazar O. F. 2000. Volcanic and volcanoclastic features in Archean rocks and their tectonic environments, Rio das Velhas Greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, MG - Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30**(3):388-392.

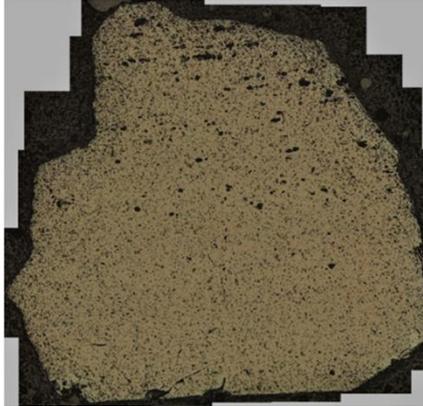


## Apêndice

---

### APÊNDICE A – FOTOMICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (111) DOS CRISTAIS DE MAGNETITA A E B

Cristal A



1,9 mm

Cristal B



1,5 mm