

# CARACTERIZAÇÃO DE CASSITERITA PELA CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE Sn, Fe, Mn, Nb E Ta E ESPECTROSCOPIA RAMAN

## CHARACTERIZATION OF CASSITERITE BY THE CORRELATION BETWEEN THE CONTENTS OF Sn, Fe, Mn, Nb AND Ta AND RAMAN SPECTROSCOPY

**Pedro Changuir Sarapeck Silva Pinto**

Aluno de Graduação da Geologia 5º período, UFRJ

Período PIBIC: Setembro de 2023 a Julho de 2024

changuir.pessoal@gmail.com

**Reiner Neumann**

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

**Felipe Emerson André Alves**

Coorientador, geólogo, D.Sc.

felipeemersonalves@gmail.com

### RESUMO

O objetivo do trabalho é investigar a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb e Ta na estrutura da cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) e desenvolver um método analítico expedito por espectroscopia Raman, que viabilize a caracterização dessa variação composicional. Para este fim, foram integrados dados analíticos de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) e espectrometria de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS). As distribuições dos teores dos elementos investigados em 1834 análises foram observadas graficamente em histogramas, que mostram que as composições mais comuns de cassiterita são marcadas por uma ampla variação nos teores de Sn (7.0-8.0 apfu), Ta (0-0.6), Fe (0-0.5), Mn (0-0.1) e Nb (0-0.4). Considerando a ampla variação composicional encontrada, a relação entre as bandas de deslocamento Raman comuns a essa estrutura e sua variação composicional foram investigadas. Uma relação linear positiva entre a intensidade relativa das bandas Eg ( $\sim 441 \text{ cm}^{-1}$ ) e An ( $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ ) e os somatórios dos teores de Fe, Nb e Ta em cassiterita ( $R^2 = 0.73$ ) podem viabilizar a caracterização da variação da composição química deste mineral por espectroscopia Raman.

**Palavras-chave:** cassiterita, química mineral, espectroscopia Raman, nióbio, estanho, tântalo.

### ABSTRACT

The work focuses on the substitution of Sn for Fe, Mn, Nb and Ta in the structure of cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) and on the development of an analytical method that can enable the characterization of this compositional variation by Raman spectroscopy. Analytical data from cassiterite samples from different localities obtained by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS), and by Raman spectroscopy were used. The distributions of the contents of elements investigated in 1834 point analyses were observed graphically in histograms, which show that the most common compositions of cassiterite are marked by a wide variation in the contents of Sn (7.0-8.0 apfu), Ta (0-0.6), Fe (0-0.5), Mn (0-0.1) and Nb (0-0.4). Considering the wide compositional variation observed, the relation between the Raman shift bands common to this structure and its compositional variation was investigated. A positive linear relationship was observed between the relative intensity of the bands Eg ( $\sim 441 \text{ cm}^{-1}$ ) and An ( $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ ) and the sums of Fe, Nb and Ta contents in cassiterite ( $R^2 = 0.73$ ). These correlations may enable the characterization of the variation in the chemical composition of this mineral using Raman spectroscopy.

**Keywords:** cassiterite, mineral chemistry, Raman spectroscopy, niobium, tin, tantalum.

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por metais críticos, como Li, Co, Ni, Nb, Sn, Ta e elementos terras raras tem aumentado exponencialmente, uma vez que esses elementos têm bastante utilidade nas indústrias de alta tecnologia e de energias renováveis (JOWITT 2015). Dentre os 108 minerais essencialmente compostos por Sn (IMA 2024), cassiterita é o mais comum, sendo comumente produzida a partir de minérios pegmatíticos, que podem combinar a presença de cassiterita com minerais carreadores de Nb e Ta, como aqueles do subgrupo da columbita e do supergrupo do pirocloro (ALVES et al. 2021). Além da sua comum associação com esses minerais, a cassiterita também pode acomodar Nb e Ta em sua própria estrutura através dos seguintes mecanismos de substituição  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{4+}$  e  $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$  (MOLLER et al. 1998). Considerando que a maior parte das aplicações industriais desses metais requer concentrados de alta pureza, a investigação da extensão da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb e Ta em cassiterita, bem como o desenvolvimento de métodos analíticos para sua caracterização tornam-se relevantes para o setor mineral.

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo investigar os limites de substituição do Sn por Fe, Mn, Nb e Ta na estrutura da cassiterita e buscar correlações entre bandas do espectro Raman e dados composicionais, com o intuito de viabilizar a caracterização dessa variação composicional por espectroscopia Raman.

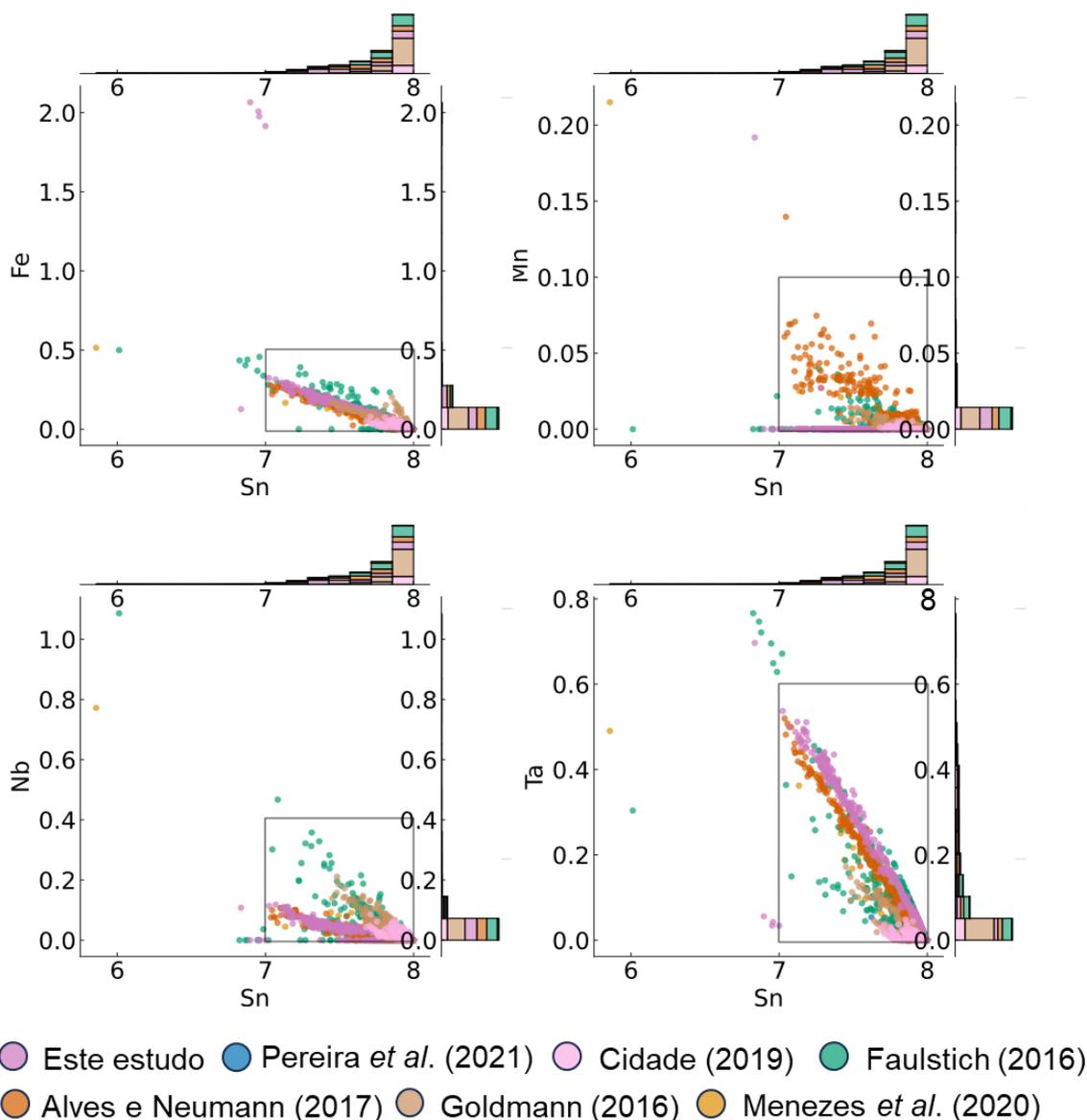
## 3. METODOLOGIA

Dados composicionais pontuais de análises por MEV/EDS e WDS de cassiterita provenientes de amostras da República Democrática do Congo (Goldmann 2016) e da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil (FAULSTICH, 2016; CIDADE, 2019; ÁVILA et al. 2021) foram compilados em um banco de dados, que foi analisado para a definição dos limites composicionais que descrevem as composições mais comuns para cassiterita. Os pontos fora desses limites provenientes dos pegmatitos Urubu e Corpo A e C da mina da Volta Grande e entorno, na região da Província Pegmatítica de São João del Rei, foram analisados por MEV/EDS. Para essas análises, foi utilizado um MEV modelo Sigma 300VP da Zeiss equipado com detector de elétrons retroespalhados e acoplado a um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax da Bruker Nano Analytics com dois detectores Bruker Xflash 6|60. As análises pontuais foram realizadas com tensão de aceleração de elétrons 15 kV, abertura de 30  $\mu\text{m}$  e com 30 segundos de live time. Alguns pontos referentes aos dados composicionais medidos por EDS foram analisados por Espectroscopia Raman, com uma microsonda Raman LabRAM 800 HR da Horiba Jobin Yvon equipada com detector CCD refrigerado eletronicamente acoplada a um microscópio óptico Olympus BX41. O laser de comprimento de onda 632,8 nm foi utilizado e os espectros foram adquiridos no intervalo entre 100 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , com grating de 1800, objetiva de 100x LWD e abertura de 100  $\mu\text{m}$ . O intervalo analisado foi dividido em 3 sub-intervalos que foram medidos durante 8 segundos duas vezes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

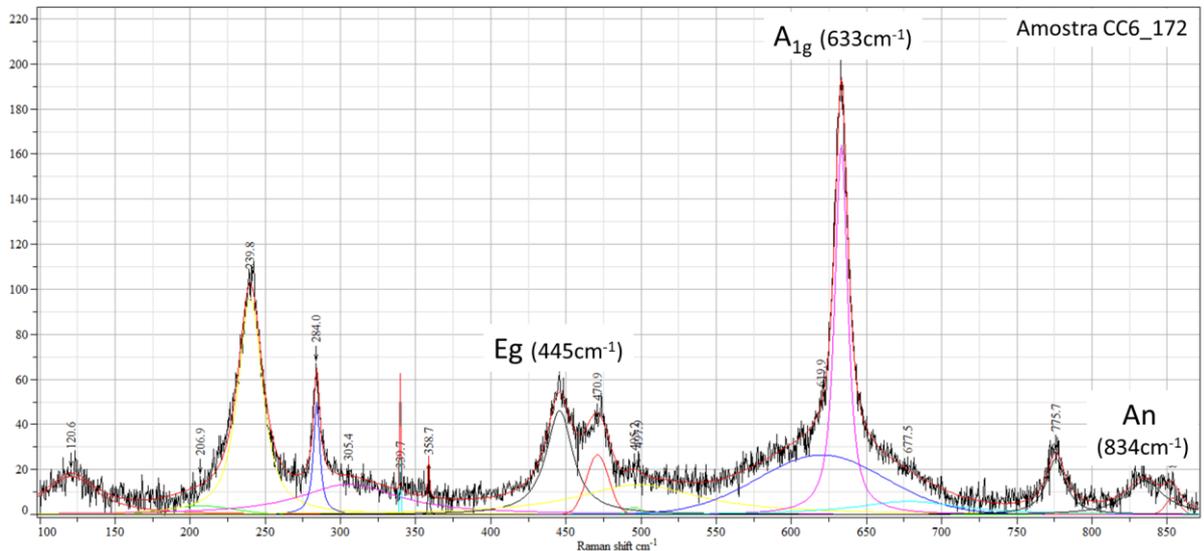
A partir dos gráficos Sn vs Fe, Mn, Nb e Ta, foram estabelecidos limites para a presença desses elementos na estrutura da cassiterita: Sn: 7.0-8.0; Ta: 0-0.6; Fe: 0-0.5; Mn: 0-0.1; Nb: 0-0.4 (os valores estão representados em átomos por fórmula unitária - apfu, normalizados para 16 átomos de oxigênio). Dentro desses limites, a composição  $(\text{Sn}_{7,2520}\text{Ta}_{0,3817}\text{Nb}_{0,0490}\text{Fe}_{0,1812}\text{Mn}_{0,0746})\text{O}_{16}$  representa o ponto com maior teor de Mn, a composição  $(\text{Sn}_{7,2355}\text{Ta}_{0,4551}\text{Fe}_{0,3911})\text{O}_{16}$  representa o ponto com maior teor de Fe, a composição  $(\text{Sn}_{7,0679}\text{Ta}_{0,4996}\text{Nb}_{0,0744}\text{Fe}_{0,2416}\text{Mn}_{0,0689})\text{O}_{16}$  representa o ponto com maior teor de Nb e a composição  $(\text{Sn}_{7,1840}\text{Ta}_{0,5107}\text{Nb}_{0,0545}\text{Fe}_{0,2187})\text{O}_{16}$  representa o ponto com maior teor de Ta. É possível observar uma relação inversa linear entre o Sn e cada um dos elementos substituintes (Figura 1). A criação dos limites permitiu que fossem destacados os pontos mais destoantes nos gráficos, que foram reanalisados por MEV/EDS. Observou-se que alguns desses pontos

representam composições excepcionais de cassiterita, enquanto outros correspondem a inclusões de minerais do subgrupo da columbita ou erros analíticos, que foram corrigidos com as novas análises.

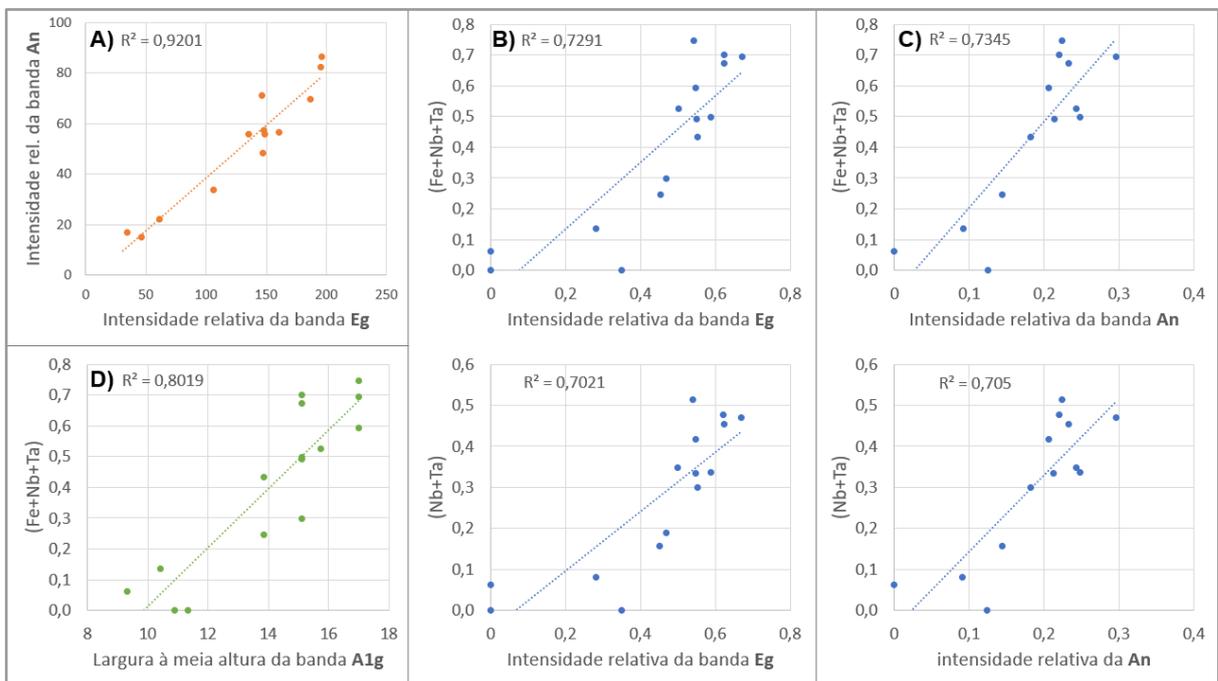


**Figura 1:** Histogramas mostrando as distribuições nos teores de Sn, Fe, Mn, Nb e Ta para o banco de dados composicionais estudados. Os limites para os teores mais comuns desses elementos em cassiterita estão delimitados pelo retângulo com linha preta.

Diversas relações entre as bandas de deslocamento Raman e a geoquímica dos pontos de cassiterita foram encontradas, sendo que as melhores correlações envolvem as bandas Eg (~441  $\text{cm}^{-1}$ ) e An (~830  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 2). Foi observada uma correlação positiva entre as intensidades relativas dessas duas bandas (Figura 3A), que também apresentam uma correlação positiva com os teores de Fe, Nb e Ta (Figura 3B,C) e uma correlação negativa com os teores de Sn. Relações semelhantes podem ser observadas para outros atributos que descrevem as bandas, como a área sob a linha que as descrevem e a largura à meia altura, porém com valores de  $R^2$  menores. A largura à meia altura da banda  $A_{1g}$  também apresentou uma correlação positiva com os teores de Fe, Nb e Ta (Figura 3D).



**Figura 2:** Típico espectro Raman de cassiterita. As curvas coloridas representam as bandas de deslocamento Raman deconvoluídas a partir do encaixe de curvas com funções Pseudo-Voigt após subtração do background pelo encaixe de uma linha de base com função polinomial. Intensidade em unidades arbitrárias.



**Figura 3:** A) Correlação entre as intensidades relativas das bandas Eg ( $445\text{-}450\text{cm}^{-1}$ ) e An ( $831\text{-}838\text{cm}^{-1}$ ). B) Relação entre o somatório dos teores de Fe, Nb e Ta e Nb e Ta com as intensidades relativas da banda Eg. C) Relação dos somatórios dos teores de Fe, Nb e Ta e Nb e Ta com as intensidades relativas da banda An. D) Relação entre os valores de largura à meia altura da banda  $A_{1g}$  e o somatório dos teores de Fe, Nb e Ta. Os teores de elementos estão expressos em apfu normalizados para 16 oxigênios. As intensidades relativas foram calculadas a partir da divisão da intensidade medida para cada banda pela intensidade da banda  $A_{1g}$  ( $\sim 632\text{cm}^{-1}$ ), que foi utilizada como um fator de normalização.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo investigou os limites da substituição de Sn (7.0-8.0) por Fe (0-0.5), Mn (0-0.1), Nb (0-0.4) e Ta (0-0.6) na estrutura da cassiterita a partir da compilação de 1834 análises pontuais, delimitando os teores mais comuns desses elementos na estrutura do mineral. Foram estabelecidas correlações entre os teores desses elementos e as características de bandas de seus respectivos espectros Raman. A correlação observada entre as bandas Raman Eg ( $441\text{ cm}^{-1}$ ) e An ( $830\text{ cm}^{-1}$ ) com dados composicionais sugere que essas bandas estão relacionadas entre si e condicionadas à presença de Fe, Nb e Ta na estrutura da cassiterita. Esses resultados demonstram o potencial da espectroscopia Raman para o desenvolvimento de métodos de caracterização química indireta de cassiterita.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Felipe Emerson André Alves e Reiner Neumann pela mentoria e ao CETEM pelo suporte do projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA, C.A. et al. Caracterização Química e Mineralógica de Cassiterita e de Columbita-(Fe) Associadas ao Granito São Miguel, Região de Biguaçu, Estado de Santa Catarina, Brasil. Anuario Instituto de Geociencias, vol. 44, 2021.

ALVES, F.E.A. et al. Mineralogical auditing of the Volta Grande Mine (SE Brazil) Sn-Ta-Nb-Li processing plant, aiming at REE recovery as by-products. Applied Earth science, vol. 130, n. 4, p. 198-208, 2021.

ALVES, F.E.A.; NEUMANN, R. Caracterização de minerais carreadores de elementos terras raras presentes nos pegmatitos da mina da Volta Grande, 2017.

CIDADE, T.P. Mineralogia e idade dos pegmatitos intrusivos no Ortognaisse Resende Costa, Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. [s.l.] UFRJ, 2019.

FAULSTICH, F.R.L. Estudo de minerais pesados dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. [s.l.] UFRJ, 2016.

Goldmann, S. (2016). Characterisation of Cassiterite and Wolframite Ores for an Analytical Fingerprint: Focus on Trace Element Analysis by LA-ICP-MS. Leibniz Universität Hannover.

JOWITT, S.M. Mineral Economics and Critical Metals: introduction to a multi-part thematic issue. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B, vol. 124, n. 4, p. 205-206, 2015.

MENEZES DA SILVA, V.H.R. et al. Oxycalcimicrolite,  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Ta},\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O},\text{F})$ , a new member of the microlite group (pyrochlore supergroup) from the Paleoproterozoic São João del Rei Pegmatite Province, Minas Gerais state, Brazil. Mineralogical magazine, vol. 84, n. 6, p. 854-858, 2020.

MÖLLER, P. et al. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. Geochimica et cosmochimica acta, vol. 52, n. 6, p. 1497-1503, 1988.