

# SUBSTITUIÇÃO DE Sn POR Fe, Mn, Nb, Ta E Ti EM CASSITERITA E CORRELAÇÕES COM A ESPECTROSCOPIA RAMAN

## SUBSTITUTION OF Sn BY Fe, Mn, Nb, Ta AND Ti IN CASSITERITE AND CORRELATIONS WITH RAMAN SPECTROSCOPY

**Pedro Changuir Sarapeck Silva Pinto**

Aluno de Graduação da Geologia 8º período, UFRJ

Período PIBIC: Agosto de 2023 a Agosto de 2025

changuir.pessoal@gmail.com

**Felipe Emerson André Alves**

Orientador, geólogo, D.Sc.

felipeemersonaalves@gmail.com

**Reiner Neumann**

Coorientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

### RESUMO

O objetivo do trabalho é investigar o efeito da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti nas vibrações moleculares que descrevem a cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) e analisar a viabilidade da utilização da espectroscopia Raman como ferramenta para sua caracterização química. Para isso, foram reunidas 3078 análises pontuais de cassiterita obtidas por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS) ou espectrometria de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS) que foram utilizadas para determinar os limites que definem as composições mais comuns de cassiterita, quanto a presença dos elementos investigados ( $\text{Sn}_{6.7-8}\text{Fe}_{0.0-0.5}\text{Mn}_{0.0-0.2}\text{Nb}_{0.0-0.5}\text{Ta}_{0.0-0.8}\text{Ti}_{0.0-0.35}\text{O}_{16}$ ). Os dados evidenciam a predominância dos mecanismos de substituição 1)  $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  e 2)  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ . Um grão foi utilizado para a obtenção de espectros Raman de 13 pontos previamente analisados por MEV-EDS. Os valores relativos de intensidade e área das bandas  $E_g$  ( $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_n$  ( $\sim 832 \text{ cm}^{-1}$ ) mostram correlações positivas com os teores de Fe, Nb e Ta em cassiterita. Outras correlações indicam que o deslocamento correspondente à posição de maior frequência de espalhamento Raman das bandas  $A_{1g}$  ( $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_n$  ( $\sim 836 \text{ cm}^{-1}$ ) diminui com o aumento desses elementos, enquanto a banda  $B_{2g}$  ( $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$ ) mostra uma tendência oposta. Esses resultados evidenciam a relação da espectroscopia Raman com a composição química de cassiterita no intervalo composicional ( $\text{Sn}_{6.9-8}\text{Fe}_{0.0-0.23}\text{Nb}_{0.0-0.9}\text{Ta}_{0.0-0.43}$ ), que pode servir como base para o desenvolvimento de um novo método analítico.

**Palavras chave:** Cassiterita, estanho, nióbio, tântalo, espectroscopia raman.

### ABSTRACT

This work aims to investigate the effect of the substitution of Sn by Fe, Mn, Nb, Ta and Ti in the molecular vibrations that describe cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) and analyse the viability of using Raman spectroscopy as a tool for chemical characterization. For that, 3078 point analyses obtained by SEM-EDS/WDS were used to establish thresholds that define the most common compositions for the presence of the investigated elements in cassiterite ( $\text{Sn}_{6.7-8}\text{Fe}_{0.0-0.5}\text{Mn}_{0.0-0.2}\text{Nb}_{0.0-0.5}\text{Ta}_{0.0-0.8}\text{Ti}_{0.0-0.35}\text{O}_{16}$ ). The data supports the predominance of the substitution mechanisms 1)  $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  and 2)  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ . A grain was used for obtaining Raman spectra for 13 points previously analysed by SEM-EDS. The relative values of intensity and area of the bands  $E_g$  ( $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $A_n$  ( $\sim 832 \text{ cm}^{-1}$ ) show positive correlations with the contents of Fe, Nb and Ta in cassiterite. Other correlations indicate that the shift matching the position of highest frequency of Raman scattering of the bands  $A_{1g}$  ( $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $A_n$  ( $\sim 836 \text{ cm}^{-1}$ ) decreases with the entrance of these elements, while the band  $B_{2g}$  ( $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$ )

<sup>1</sup>) shows an opposing behaviour. These results demonstrate the relationship between Raman spectroscopy and chemical composition of cassiterite in the compositional interval ( $\text{Sn}_{6.9-8}\text{Fe}_{0.0.23}\text{Nb}_{0-0.9}\text{Ta}_{0-0.43}$ ), which can act as a foundation for the development of a new analytical method.

**Palavras chave:** Cassiterite, tin, niobium, tantalum, raman spectroscopy.

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por metais como Li, Co, Ni, Nb, Sn, Ta e elementos terras raras tem crescido exponencialmente por serem elementos de grande importância para as tecnologias modernas (JOWITT, 2015). O estanho (Sn) tem muitas propriedades importantes que são úteis para soldagem, encanamento, revestimentos e ligas metálicas (ANGADI et al., 2015). Dentre os 108 minerais essencialmente compostos por Sn (IMA, 2025), a cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) é o mais comum. Esse mineral é comumente produzido de minérios pegmatíticos, nos quais a cassiterita ocorre associada a minerais carreadores de Nb e Ta, como aqueles dos grupos da columbita e do pirocloro (ALVES et al., 2021). Além de sua comum associação com esses minerais, a cassiterita pode conter Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em sua própria estrutura por meio de diferentes mecanismos de substituição (e.g.  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{4+}$  and  $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$  - MOLLER et al. 1988).

A maioria das aplicações industriais desses metais demandam concentrados de alta pureza e os possíveis processos de extração de metais estratégicos como Nb e Ta como subprodutos do Sn a partir de cassiterita requerem conhecimento prévio da concentração desses elementos no mineral. Nesse cenário, a investigação da extensão da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita e o desenvolvimento de novos métodos analíticos para sua caracterização tornam-se relevantes para a indústria mineral. Um novo método de caracterização mineral para cassiterita utilizando espectroscopia Raman tem o potencial de fornecer informações detalhadas sobre a composição e pureza do mineral por meio de uma análise rápida e não destrutiva, ainda nos estágios iniciais de exploração e prospecção, o que otimizaria a cadeia produtiva.

## 2. OBJETIVO

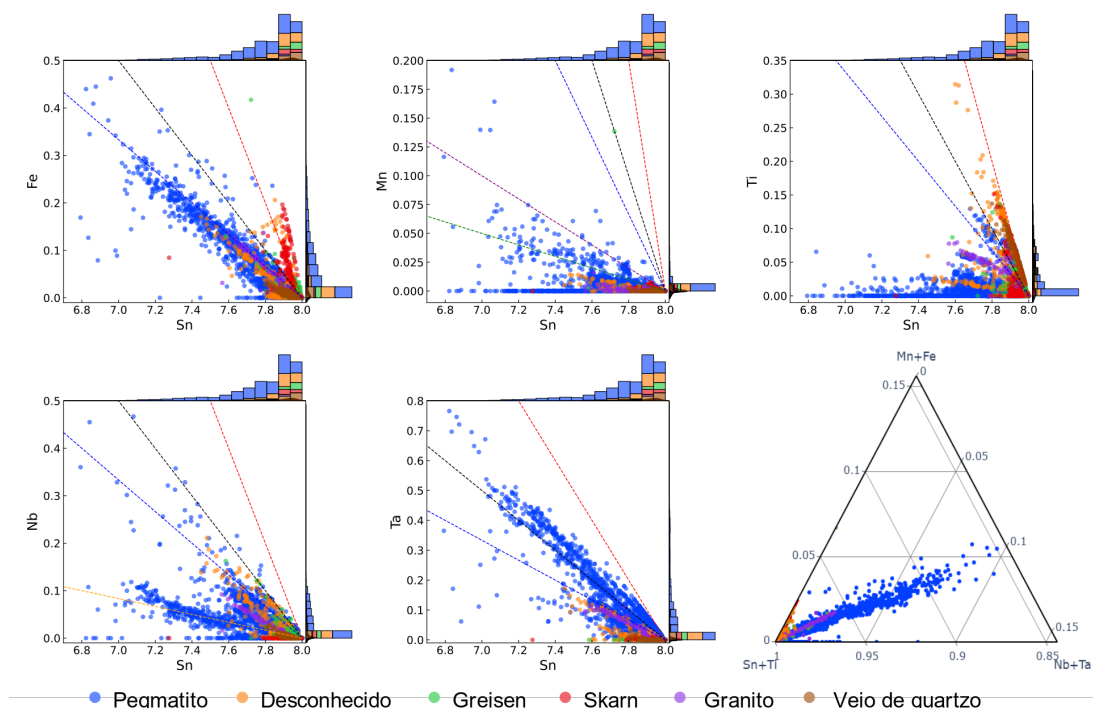
O presente trabalho tem como objetivo investigar a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita e traçar correlações entre atributos de bandas de deslocamento Raman e os dados composicionais correspondentes, com o intuito de compreender a viabilidade da caracterização química de cassiterita por Espectroscopia Raman.

## 3. METODOLOGIA

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica para a reunião de análises pontuais de cassiterita obtidas por MEV-EDS e/ou WDS. Além disso, imagens de elétrons retroespalhados e novas análises químicas foram adquiridas com um MEV Zeiss Sigma 300 VP acoplado a um EDS Bruker Quantax 800, com dois detectores Bruker XFlash 6|60, com tensão de aceleração de elétrons igual a 15 kV e abertura de 30  $\mu\text{m}$ . As análises químicas foram realizadas com live time de 30 segundos. Gráficos com histogramas foram produzidos com as bibliotecas Python: Matplotlib, Seaborn, Pandas e Numpy. Foi usada uma microsonda Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM 800 HR equipada com um detector CCD eletronicamente resfriado acoplado a um microscópio óptico Olympus BX41, sob as condições de análise: comprimento de onda da fonte de excitação de 632.8 nm, grating de 1800, objetiva de 100x LWD e abertura de 100  $\mu\text{m}$ . O intervalo entre 100 e 900  $\text{cm}^{-1}$  foi analisado em 3 sub-intervalos, que foram medidos duas vezes com tempo de acumulação de sinal de 8 segundos cada. As bandas de desvio Raman foram deconvoluídas com funções Gaussianas após subtração de background por meio de ajuste de uma linha de base com uma função polinomial. Os atributos de cada função de banda foram divididos pelos atributos correspondentes da banda de referência selecionada ( $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$ ) para normalização.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse estudo atualizou a base de dados composicionais de cassiterita compilada por Pinto et al. (2024) com dados de Feng et al. (2019) e de Bennett et al. (2024) para investigar a concentração de elementos em 3078 análises pontuais de cassiterita por MEV-EDS/WDS em a.p.f.u. normalizadas para 16 átomos de oxigênio. A maioria das cassiteritas é proveniente de pegmatitos, mas análises de grãos de depósitos de greisen, skarn, granito e veio de quartzo disponibilizadas por Bennett et al. (2024) também foram estudadas.



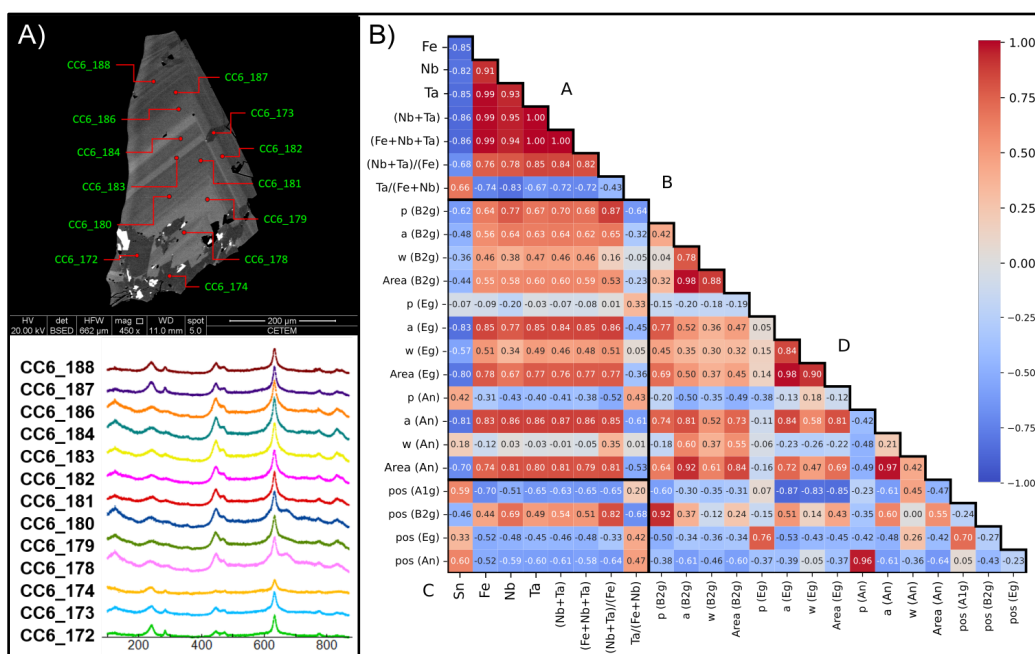
**Figura 1:** Gráficos de dispersão com histogramas mostrando a distribuição de Sn com os elementos Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita. Valores em a.p.f.u., normalizado para 16 átomos de oxigênio. Diagrama ternário mostra as proporções entre Sn+Ti, Mn+Fe e Nb+Ta em cassiterita. As cores indicam o ambiente de mineralização.

Gráficos que mostram as correlações entre Sn e os elementos substituintes mais comuns em cassiterita (Figura 1) permitiram a identificação de *outliers*, que foram reanalisados por MEV-EDS ou excluídos após a constatação de que se tratavam de inclusões de outros minerais. Por outro lado, alguns deles representam composições excepcionais de cassiterita, logo foram mantidos na base de dados. Com a nova base de dados, os limites que descrevem as composições mais comuns previamente sugeridos por Pinto et al. (2024) foram atualizados para: Sn: 6.7-8.0; Ta: 0-0.8; Fe: 0-0.5; Mn: 0-0.2; Nb: 0-0.5; Ti: 0-0.35. As correlações negativas representam a substituição do Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita. As razões em que ela mais comumente ocorre podem ser interpretadas como evidência para a predominância dos mecanismos de substituição:  $3 \text{ Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$  (MOLLER et al., 1988) e  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  (BENNETT et al., 2024). O grupo de análises obtidas por MEV-EDS encontra-se mais disperso em todos os gráficos.

A espectroscopia Raman foi usada para 13 análises pontuais em um grão da amostra CC6 do Corpo C da mina da Volta Grande (Figura 2A). Analisamos 3 bandas de desvio Raman que foram associadas a 3 dos 4 modos vibracionais ativos no Raman comumente observados em cassiterita ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $B_{2g}$ ) e uma banda associada a um modo vibracional que não é calculado para o mineral ( $A_n$  - RUCHENG et al., 1993). Na Tabela 1, comparamos nossos resultados com os de outros estudos.

**Tabela 1:** Desvios Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) observados para as bandas analisadas.  
m.v. = modo vibracional.

m.v.	Esse estudo				Rucheng et al. (1993)		Katiyar et al. (1971)	
	média	sd	máx	min	máx	min	calculado	observado
$E_g$	445,8	0,3	446,6	445,3	-	-	441	476
$A_{1g}$	632,7	0,3	633,5	632,3	634	630	646	638
$B_{2g}$	775,0	0,7	776,0	773,1	726	724	752	782
$A_n$	835,3	1,3	838,1	832,6	830	830	-	-



**Figura 2:** A) Imagem de elétrons retroespalhados do grão selecionado do Grupo C com os espectros Raman obtidos para cada ponto de análise. B) Matriz de correlação com dados composicionais, atributos relativos e posição das bandas de desvio Raman para cassiterita. Valores de R medidos por coeficiente de Pearson.

Quatro atributos relativos foram obtidos para descrever cada banda de desvio Raman: Posição (p), intensidade (a), largura à meia altura (w) e área. Eles foram utilizados, junto às concentrações elementais, para a plotagem de uma matriz de correlação (Figura 2B). Alguns estudos já apontavam para as correlações encontradas. Thomas (2024) descreveu uma forte correlação positiva entre a intensidade das bandas em  $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 832 \text{ cm}^{-1}$ . Já Wille et al. (2018) observaram que, em regiões mais ricas em Ta e Nb, as intensidades das bandas  $A_n$  ( $840 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $B_{2g}$  ( $741 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentaram-se mais elevadas, enquanto reduzidas em regiões pobres em Nb e Ta e com alto teor de Ti. Rucheng et al. (1993) e Zhao et al. (2019) observaram uma diminuição do deslocamento Raman da banda  $A_{1g}$  ( $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$ ) com o aumento dos teores de Fe, Mn, Nb e Ta em cassiterita. Nesse trabalho, foram identificadas correlações moderadas que indicam a mesma tendência, tanto para a banda  $A_{1g}$  como para  $E_g$  e  $A_n$ . Porém, o deslocamento da banda  $B_{2g}$  parece aumentar com os teores dos substituintes, e apresenta uma forte correlação com a razão  $(\text{Nb}+\text{Ta})/(\text{Fe})$ .

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita segue majoritariamente os mecanismos  $3 \text{ Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ , e a composição mais comum do mineral encontra-se no intervalo  $\text{Sn}_{6.7-8}\text{Fe}_{0-0.5}\text{Mn}_{0-0.2}\text{Nb}_{0-0.5}\text{Ta}_{0-0.8}\text{Ti}_{0-}$ .

$_{0.35}\text{O}_{16}$ . As análises por Raman revelaram que os atributos das bandas Raman, especialmente  $E_g$  ( $\sim 446\text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_n$  ( $\sim 832\text{ cm}^{-1}$ ), se correlacionam positivamente com os teores de Fe, Nb e Ta, enquanto os deslocamentos de  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $A_n$  tendem a diminuir com o aumento desses elementos, com tendência oposta para a  $B_{2g}$ . Tais resultados confirmam que a espectroscopia Raman é sensível às variações composicionais da cassiterita, indicando seu potencial como ferramenta rápida, não destrutiva e eficaz para a caracterização química do mineral, com aplicações promissoras na indústria mineral e na prospecção de elementos estratégicos.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Felipe E. A. Alves e Reiner Neumann por todo conhecimento transmitido, à equipe do SCT por todo o auxílio e ao CETEM pelo suporte durante todo o projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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*, v. 130, n. 4, p. 198-208, 2021.
- ANGADI, S.I. et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices. *Minerals engineering*, v. 70, p. 178-200, 2015.
- BENNETT, J.M. et al. Systematic trends in the substitution mechanisms of minor elements in cassiterite. *Australian journal of earth sciences*, v. 71, n. 8, p. 1098–1124, 2024.
- IMA. Disponível em: <<https://rruff.info/ima/>>. Acesso em: 20 fev. 2025.
- KATYAR, R.S. et al. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of  $\text{SnO}_2$ . *Journal of physics*, v. 4, n. 15, p. 2421-2431, 1971.
- MENEZES DA SILVA, V.H.R. et al. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MINERAIS DO SUPERGRUPO DOPIROCLORO DE PEGMATITOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS. *Mineralis*, p. 5, 2018.
- MÖLLER, P. et al. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 52, n. 6, p. 1497-1503, 1988.
- PINTO, P.C.S.S.; ALVES, F.E.A.; NEUMANN, R. Caracterização de cassiterita pela correlação entre os teores de Sn, Fe, Mn, Nb e Ta e espectroscopia Raman. , 2024. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2889>>
- RUCHENG, W. et al. Raman spectroscopy of Nb, Ta-rich cassiterite in Beauvoir and Montebras Granites, France. *Chinese journal of geochemistry*, v. 12, n. 4, p. 353-360, 1993.
- THOMAS, R. The  $\text{CaCl}_2$ -to-rutile phase transition in  $\text{SnO}_2$  from high to low pressure in nature. *Geology, Earth & Marine Sciences*, v. 6, n. 4, 2024.
- WILLE, G.; LEROUGE, C.; SCHMIDT, U. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *Journal of microscopy*, v. 270, n. 3, p. 309-317, 2018.