

# **CORRELAÇÕES ENTRE ASPECTOS VIBRACIONAIS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM CASSITERITA E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DA INFLUÊNCIA DO DOMÍNIO DE CRISTALITOS**

## **CORRELATIONS BETWEEN VIBRATIONAL ASPECTS AND CHEMICAL COMPOSITION IN CASSITERITE AND PRELIMINARY INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CRYSTALLITES' DOMAINS**

**Pedro Changuir Sarapeck Silva Pinto**

Aluno de Graduação da Geologia 9º período

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2023 a agosto de 2026

changuir.pessoal@gmail.com

**Felipe Emerson André Alves**

Orientador, formação acadêmica, D.Sc.

felipeemersonalves@gmail.com

**Reiner Neumann**

Coorientador, formação acadêmica, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Este estudo avalia a viabilidade da espectroscopia Raman como uma ferramenta não destrutiva para a caracterização química da cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ). Para isso, foi ampliado um banco de dados composto por 6.652 análises pontuais obtidas por Espectroscopia por Dispersão de Energia (SEM-EDS) e Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS), permitindo definir os limites composicionais da cassiterita ( $\text{Sn}_{6,8-8,0}$ ;  $\text{Fe}_{0-0,5}$ ;  $\text{Mn}_{0-0,2}$ ;  $\text{Nb}_{0-0,5}$ ;  $\text{Ta}_{0-0,8}$ ;  $\text{Ti}_{0-0,35}$  a.p.f.u.) e confirmar o predomínio do mecanismo de substituição acoplada  $3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2(\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  em pegmatitos. Foram adquiridos 51 espectros Raman de grãos provenientes do Cinturão Mineiro, Brasil. Os resultados identificaram quatro picos relacionados a modos vibracionais “Raman ativos” ( $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $B_{2g}$ ) e outras bandas ao longo do espectro. A análise estatística dos atributos das bandas e dos picos (intensidade, largura e área) revelou correlações significativas entre as características espectrais e a composição química da cassiterita. Na amostra VG-06, diversas bandas apresentaram forte aumento de intensidade com os teores de Fe, Nb e Ta, enquanto os picos relacionados aos modos vibracionais de cassiterita tenderam a diminuir com a entrada dos substituintes. Além disso, a FWHM do pico em  $\sim 633.4 \text{ cm}^{-1}$  parece aumentar com a substituição do Sn. A comparação com espectros Raman de minerais portadores de Fe-Nb-Ta, como columbita, tantalita e microlita, indica que essas feições são controladas pela estrutura cristalina da cassiterita, e não pela presença de nanoinclusões. Embora a orientação cristalográfica influencie atributos baseados em intensidade, os resultados demonstram o potencial da espectroscopia Raman para estimativas semiquantitativas rápidas da composição química da cassiterita, com aplicações em prospecção mineral e processamento de minérios.

**Palavras-chave:** Cassiterita, espectroscopia Raman, estanho, tântalo, caracterização mineralógica.

### **ABSTRACT**

This study evaluates the feasibility of Raman spectroscopy as a non-destructive tool for the chemical characterization of cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ). To achieve this, a database comprising 6,652 point analyses obtained by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy-Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and Wavelength-Dispersive Spectroscopy (WDS) was expanded, allowing the compositional limits of cassiterite ( $\text{Sn}_{6,8-8,0}$ ;  $\text{Fe}_{0-0,5}$ ;  $\text{Mn}_{0-0,2}$ ;  $\text{Nb}_{0-0,5}$ ;  $\text{Ta}_{0-0,8}$ ;  $\text{Ti}_{0-0,35}$  a.p.f.u.) to be defined and confirming the predominance of the coupled substitution mechanism

$3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2(\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  in pegmatitic cassiterite. A total of 51 Raman spectra were acquired from cassiterite grains from the Mineiro Belt, Brazil. The spectra revealed the four Raman-active vibrational modes ( $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , and  $B_{2g}$ ), together with several additional bands. Statistical analysis of band attributes, including intensity, full width at half maximum (FWHM), and area, revealed significant correlations between Raman spectral features and the chemical composition of cassiterite. In sample VG-06, the intensities of several anomalous bands increased markedly with Fe, Nb, and Ta contents, whereas the bands associated with the characteristic Raman modes of cassiterite showed the opposite trend. In addition, the FWHM of the  $\sim 633.4 \text{ cm}^{-1}$  band increased with increasing Sn substitution. Comparison with Raman spectra of Fe-Nb-Ta-bearing minerals, including columbite, tantalite, and microlite, indicates that these spectral features are controlled by structural changes within the cassiterite lattice rather than by nanoinclusions. Although crystallographic orientation influences intensity-dependent Raman parameters, the results demonstrate the potential of Raman spectroscopy as a rapid, non-destructive technique for semi-quantitative chemical characterization of cassiterite, with promising applications in mineral exploration and ore processing.

**Keywords:** Cassiterite, Raman spectroscopy, tin, tantalum, mineral characterization.

## 1. INTRODUÇÃO

A cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) é o principal mineral de estanho, anisotrópico e de sistema cristalino tetragonal, do grupo espacial  $P4_2/mnm$ , com frequente geminação cristalina (MINDAT, 2026). Ela pode incorporar elementos como Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em sua estrutura cristalina por diferentes mecanismos de substituição (e.g.  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta, Nb})^{4+}$ ,  $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta, Nb})^{5+} + (\text{Fe, Mn})^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  - Moller *et al.*, 1988; Bennett *et al.*, 2024).

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica rápida, não destrutiva e amplamente empregada na identificação de minerais. Estudos anteriores demonstraram sua capacidade de estimar a composição química de diferentes fases minerais a partir de correlações entre bandas de desvio Raman e composição (Kuebler *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2001). Nesse contexto, investigar as relações entre desvio Raman e composição química de cassiterita pode viabilizar uma nova metodologia para sua caracterização química, fornecendo informações relevantes para exploração mineral, beneficiamento e metalurgia do estanho.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho busca avaliar a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb e Ta na estrutura da cassiterita e identificar correlações entre dados composicionais e parâmetros espectrais obtidos por espectroscopia Raman.

## 3. METODOLOGIA

Imagens de elétrons retroespalhados e análises químicas foram adquiridas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss Sigma 300 VP acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Bruker Quantax 800 com dois detectores Bruker XFlash 6|60. As condições de análise foram 15kV, abertura de 30  $\mu\text{m}$  e live time de 30 segundos.

Espectros Raman foram obtidos com uma microssonda Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM 800 HR com um detector CCD eletronicamente resfriado acoplado a um microscópio Olympus BX41. Lasers de 638.8 nm (CC6), 785 nm (VG-01) e 532 nm (VG-06); grating de 1800, objetiva de 100x LWD e abertura de 100  $\mu\text{m}$ . O intervalo foi dividido em 2 subintervalos medidos de 2 a 3 vezes por 15 segundos. Uma linha de base horizontal foi aplicada nos espectros, com posterior normalização baseada nos valores máximos e mínimos. A deconvolução foi feita no software *Fityk*, com funções *PseudoVoigt* ajustadas com o algoritmo *Nelder-Mead* de *NLOpt*.

As imagens de luz refletida com polarização circular foram obtidas com um microscópio Zeiss Axio Imager.M2m.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A base de dados compilada por Silva Pinto *et al.* (2025) foi expandida a 6.652 análises pontuais de cassiterita obtidas por MEV-EDS e WDS, provenientes da Província Pegmatítica de São João del Rei e de outros depósitos descritos na literatura. A ampliação da base de dados permitiu caracterizar a distribuição dos principais elementos substituintes em cassiterita e redefinir os intervalos composicionais mais representativos do mineral. São eles:  $\text{Sn}_{6.8-8.0}$   $\text{Ta}_{0-0.77}$   $\text{Fe}_{0-0.46}$   $\text{Mn}_{0-0.19}$   $\text{Nb}_{0-0.47}$   $\text{Ti}_{0-0.31}$  (em a.p.f.u para 16 átomos de oxigênio).

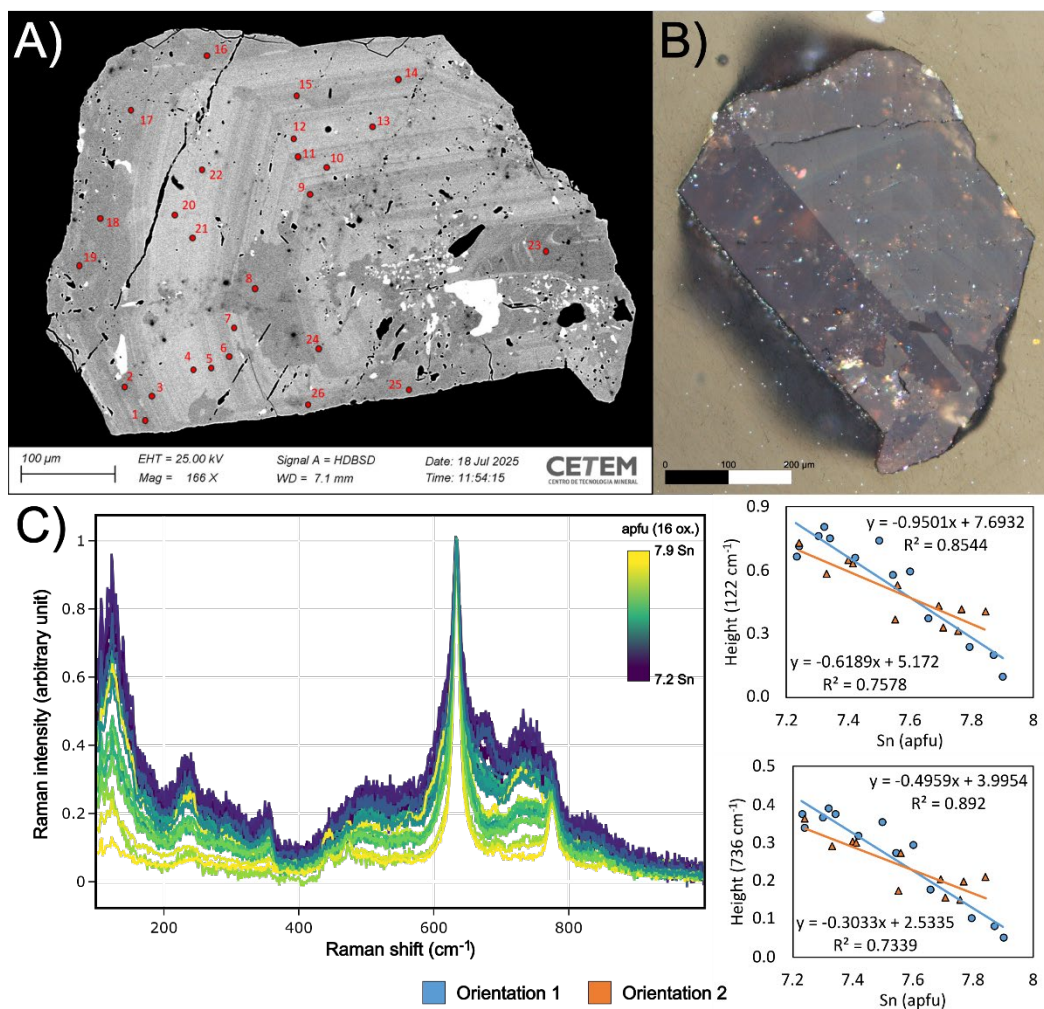
Foram obtidos, ao todo, 51 espectros Raman de cassiterita, sendo 14 de um grão da amostra CC6, 26 de um grão da amostra VG-06 e 11 de grãos diversos da amostra VG-01. Os espectros apresentaram bandas de desvio Raman típicas da cassiterita, relacionadas com 3 dos 4 modos vibracionais Raman-ativos,  $E_g$ ,  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$  -  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $633\text{ cm}^{-1}$  e  $776\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Katiyar, 1971), além de várias bandas anômalas que foram identificadas em todas as amostras.

A amostra CC6 analisada em Silva Pinto *et al.* (2025) foi reprocessada após uma mudança de metodologia, e foram observadas algumas correlações entre composição química e os atributos de posição, intensidade, largura à meia altura (FWHM) e área das bandas de desvio. A FWHM da banda em  $\sim 632\text{ cm}^{-1}$  parece aumentar com a entrada dos substituintes na cassiterita, assim como as intensidades das bandas em  $\sim 446\text{ cm}^{-1}$ ,  $470\text{ cm}^{-1}$  e  $833\text{ cm}^{-1}$ . A FWHM da banda em  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  apresentou forte correlação negativa com a razão molar  $(\text{Nb}+\text{Ta})/\text{Fe}$ .

Na amostra VG-01, cujas análises foram realizadas em diferentes cristais, não foram observadas correlações significativas entre atributos extraídos dos espectros Raman e dados químicos. Contudo, foi identificada forte correlação positiva entre as intensidades das bandas em  $\sim 240\text{ cm}^{-1}$  e  $288\text{ cm}^{-1}$ , que também ocorreu para a amostra CC6. Uma banda anômala em  $\sim 924\text{ cm}^{-1}$  destacou-se nos espectros.

A amostra VG-06 foi subdividida a partir de um mosaico de luz refletida com polarização circular (Figura 1B), que evidenciou a presença de dois domínios de cristalitos com orientações cristalográficas distintas para os pontos de análise. Foram obtidos 14 pontos no primeiro domínio e 12 no segundo. Em ambos, quase todas as intensidades das bandas anômalas dos espectros correlacionaram-se positivamente ( $R^2 > 0.74$ ) com os elementos substituintes, enquanto as bandas associadas aos modos vibracionais de cassiterita mostraram tendência oposta. Ou seja, cassiteritas mais impuras exibem menor intensidade de espalhamento Raman. A equação que descreve a relação entre Sn e intensidade da banda em  $\sim 121\text{ cm}^{-1}$  para o primeiro domínio é “ $F(x) = -0,9501x + 7,6932$ ”, enquanto para o segundo domínio é “ $G(x) = -0,6189x + 5,172$ ”. Utilizando-se essas duas equações para um cenário hipotético em que essa banda possua intensidade 0,8, pode-se calcular teores de Sn iguais a 7,26 apfu (16 ox) para a primeira equação, e 7,06 apfu para a segunda equação.

Os valores calculados apresentaram pouca diferença entre si. As equações convergem em valores de intensidade da banda próximos a 0,46, equivalentes a 7,61 apfu de Sn. Algo semelhante ocorre nas outras correlações de intensidade, o que pode indicar que determinados domínios cristalográficos provocam maiores variações de intensidade.



**Figura 1:** A) Imagem BSE do grão de cassiterita analisado da amostra VG-06, com pontos de análise química e de espectros Raman. B) Imagem de polarização circular com luz refletida do mesmo grão. C) Espectros Raman e gráficos de dispersão com correlações entre dados químicos e intensidade de bandas de desvio Raman.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo ampliou o conhecimento sobre a composição química da cassiterita ao consolidar uma base de dados com 6.652 análises pontuais, permitindo redefinir os intervalos composicionais mais representativos do mineral e corroborar o predomínio do mecanismo de substituição acoplada  $3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2(\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$  em cassiteritas pegmatíticas. As análises por espectroscopia Raman demonstraram que atributos espectrais, especialmente intensidade e largura à meia altura (FWHM) de determinadas bandas, apresentam correlações consistentes com o somatório dos teores de Fe, Nb e Ta. Os resultados indicam que o aumento da substituição de Sn promove o fortalecimento de bandas anômalas e o alargamento da banda em  $\sim 633 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas associadas aos modos vibracionais característicos da cassiterita tendem a perder intensidade.

Embora a orientação cristalográfica influencie significativamente os atributos baseados em intensidade, as correlações obtidas demonstram o potencial da espectroscopia Raman como uma ferramenta rápida e não destrutiva para estimativas semiquantitativas da composição química da cassiterita. Estudos futuros devem buscar dados composicionais de maiores resolução e diversidade composicional, e controlar sistematicamente a orientação cristalográfica, visando ao desenvolvimento de um modelo quantitativo para caracterização química de cassiterita por espectroscopia Raman.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura e oportunidade, e aos meus orientadores pela mentoria ao longo do processo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

CHAPMAN, Robert; COATS, Robert; PAYNE, Thomas. Placer tin deposits in central Alaska. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/publications/placer-tin-deposits-central-alaska>>.

KATIIYAR, R. S. et al. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>. *Journal of physics*, v. 4, n. 15, p. 2421-2431, 1971.

KUEBLER, Karla E. et al. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 70, n. 24, p. 6201-6222, 2006.

KUMAR, Avish A. et al. Cassiterite trace element discrimination diagrams to facilitate critical mineral exploration. *Journal of geochemical exploration*, v. 264, n. 107530, p. 107530, 2024.

LEHMANN, Bernd. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, v. 402-403, n. 105756, p. 105756, 2021.

MINDAT. Cassiterite: Mineral information, data and localities. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-917.html>>. Acesso em: 27 July. 2026.

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, Pedro C.S.S.; ALVES, Felipe E.A.; NEUMANN, Reiner. Substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em Cassiterita e correlações com a Espectroscopia Raman. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 33.; JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO, 9., 2025, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2025.

WANG, Alian et al. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *The American Mineralogist*, v. 86, n. 7-8, p. 790-806, 2001.

WANG, C. et al. Examining fingerprint trace elements in cassiterite: Implications for primary tin deposit exploration. *Ore geology reviews*, v. 149, n. 105082, p. 105082, 2022.