

# Mineralogiske undersøkelser av tinntallerkener fra Hydra-vraket

---

W. L. GRIFFIN, B. NILSSEN, B. B. JENSEN

Mineralogisk-Geologisk Museum ble sent i 1976 bedt om å undersøke noen tinn-tallerkener fra Hydra-vraket. Tallerkenene var kittet sammen med masser av klare hvite blad-formete krystaller, opp til 6 mm lange. Spørsmålet var «Hva er disse krystaller, og er det mulig å løse dem opp og få skilt tinn-tallerkenene fra hverandre for nærmere undersøkelser?»

Våre analyser viste at tallerkenene ikke lenger består av tinn, men er totalt omvandlet. Fem eller seks forskjellige mineraler er til stede, men de hvite bladlige krystaller dominerer, og så snart de blir oppløst, vil tallerkenene smuldre opp. Vi var derfor ikke til særlig stor hjelp når det gjaldt løsningen på det opprinnelige problem. På den annen side er mineralogien i disse omvandlete tallerkenene ganske interessant, ikke minst fordi de hvite bladlige krystallene ikke hittil er beskrevet som naturlig forekommende materiale — det vil si de representerer et hittil ukjent mineral.

## *Mikroskopisk undersøkelse*

Vi begynte undersøkelsen ved å få laget et polert tynnslip på tvers av stabelen, slik at mineralene kunne studeres både i gjennomfallende og påfallende lys. I tynnslip sees det at sorte striper (tallerkenene) veksler med et nettverk av klare, farveløse krystaller. De mange hulrom mellom disse krystallene er fylt med araldit (som impregneringsmiddel) som i sin tur inneholder mange luftblærer. I påfallende lys blir det klart at hele massen består hovedsakelig av de farveløse krystallene. Inne i det som en gang var tallerkenene, er disse krystallene mindre og tettere sammevokst, og de er spekket med små inneslutninger av

andre mineraler. De farveløse bladene viser parallell utslukning i krysset polarisert lys; dette sammen med krystallformen tyder på en ortorombisk symmetri.

### *Kjemisk analyse*

Kvalitativ undersøkelse ved røntgen fluorescens spektrografi på et konsentrat fra de hvite mellomlag viste tinn som hovedkomponent, med små mengder av bly, arsen og brom (klor kan ikke påvises med den anvendte instrumentoppsetning). Tynnslip-undersøkelser hadde gitt oss mistanke om at det hvite materialet består av mer enn et mineral, og tynnslipet ble derfor analysert med elektron mikrosonde (som kan fokuseres slik at den utfører analyser på enkelte mineralkorn). Her kunne man påvise at bladene består av tinn og klor uten spor av bly, fluor eller kobber, mens det inne i tallerkenene finnes små korn av cottunnitt ( $\text{PbCl}_2$ ) og løllingitt ( $\text{FeAS}_2$ ). Enkelte steder fins det også ørsmå dråper av metallisk tinn. I det hvite mellomlaget, blant de hvite bladene, fins det også en del mer firkantede krystaller som består av bly, svovel og oksygen. Vi har bare en kvalitativ analyse og disse krystallene må separeres og analyseres ved røntgen diffraksjon før vi kan sette riktig mineral-navn på dem.

Analysen av de hvite bladene har vist seg å være vanskelig å utføre. Et infrarødt absorpsjonsspektrum (utført av R. Kristiansen) viser at  $\text{H}_2\text{O}$  er til stede, ikke som krystallvann ( $\text{H}_2\text{O}$ ), men som hydroksyl (OH). Forskjellige analyser av de andre to påviste grunnstoff (tinn og klor) gir variable resultater — noe helt uventet siden mikrosonde-undersøkelsen viser at krystallene er svært homogene.

### *Struktur analyse*

Flere røntgen diffraksjonspulverdiagrammer (9 cm Debye Sherrer og Guinier kameraer) ble tatt av de hvite bladene fra forskjellige steder på prøven. Alle ga samme mønster. Hovedkomponenten identifiseres som basisk tinn klorid, mens noen få ekstra linjer i mønsteret kan tyde på små mengder av en annen uidentifisert fase.

Dette stoff er aldri blitt beskrevet som et naturlig forekommende materiale (mineral), men er fremstilt syntetisk fra vandige løsninger ved lav temperatur. Et arbeid av Britton (1925) tydet på at formelen bør skrives  $\text{Sn}_4(\text{OH},\text{Cl})_8$  det vil si at den relative mengde OH og Cl kan variere sterkt. Britton mente også at fasen var stabil over et stort pH-område (fra 1 til 7). Donaldsen et al. (1963) mente at de kunne påvise en bestemt sammensetning  $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  og et be-

tydelig mer begrenset stabilitets-område (pH 1 til 4,5). Vår identifikasjon av samme materiale hvor det åpenbart er dannet i sjøvann (pH 7-8) er derfor ekstra interessant.

Donaldsen et al. rapporterer at, ved stigende pH, ble det først dannet en blanding av basisk klorid og tinn hydroksyd. Ved pH 6,0 var alt klorid borte, og en ren hydroksyd-fase ble dannet. Når det gjelder krystallisasjon i sjøvann må pH-grensene være høyere, men vi tror vi har funnet en tilsvarende overgang til hydroksydfase. På overflaten av den øverste tallerken i stabelen (Fig. 1) og på ytterkantene av de andre tallerkenene finnes det uregelmessige «vorter». Mikrosondeanalyser og røntgendiffraksjon viser at vortene består av en kjerne av de hvite krystallene omgitt av en sone med et porøst materiale som i sin tur er dekket av en tynn ( $< 0,5$  mm) skorpe. Inne i den porøse sone minsker klorinnholdet utover, og visse partier inneholder bare små mengder klor. Tinninnholdet stiger litt mot utsiden. Skorpen inneholder ikke klor og har litt mer tinn enn de hvite bladene. Vi antar at dette er et hydroksyd, men det kan ikke identifiseres med sikkerhet før vi har klart å skaffe et røntgen diffraksjons-mønster fra materialet.

### Konklusjon

Vi vet at dannelsen av de hvite bladene har skjedd ved reaksjon mellom sjøvann og tinn i en dybde av ca. 30 m. Vår foreløbige konklusjon er at pH/EH i sjøvannet omkring tallerkenene var forandret i en periode mens organisk materiale i vraket holdt på å råtne bort, og det var da disse krystallene ble dannet. Når miljøet vendte tilbake til det normale for sjøvann begynte en delvis omvandling av klorid til hydroksyd.

Et *mineral* er vanligvis definert som et naturlig opptredende uorganisk materiale med en bestemt indre struktur og kjemisk sammensetning. Mens det er klart at det gjenstår mye forskning på dette materialet, mener vi at de hvite bladene er et produkt av en naturlig reaksjon, og bør derfor beskrives som et nytt mineral. At dette ikke har vært fremme før, skyldes selvfølgelig det at rent tinn neppe vil ha kommet i kontakt med sjøvann uten menneskenes innblanding. Det aktuelle tilfelle kan sidestilles med den berømte forekomst ved Laurion i Grekenland, hvor reaksjon mellom sjøvann og slagg fra Romertidens blyutvinning har gitt opphav til en lang rekke unike mineraler. Det er fascinerende å tenke på at et skipsforlis for 300 år siden, i dag kan gi oss ny forståelse av kjemiske prosesser i naturen.

## LITTERATUR

Britton, 1925. Jour. Chemical Soc. London, Vol. 127, p. 2120.

Donaldsen, Moser & Simpson, 1963. Jour. Chemical Soc. London, Vol. 165, p. 1727.

### SUMMARY

*Mineralogical investigations of pewter plates from the Hydra ship.*

Stacks of pewter plates in the cargo of the Hydra ship have reacted with sea water to produce a basic tin chloride. White bladed crystals of this phase, up to 5 mm long, fill the spaces between the plates once occupied by packing material, and bind the plates together. Cuttunite ( $\text{PbCl}_2$ ) løllingite ( $\text{FeAs}_2$ ) and rare metallic tin are present as tiny inclusions in the "plates". Crystals of an as yet unidentified lead sulphate also grow between the plates. Basic tin chloride has not previously been described as a naturally-occurring substance, but has been produced synthetically from low-temperature aqueous solutions at  $\text{pH} < 7$ .