

Norsk mineralsymposium

2016

Redigert av

Alf Olav Larsen og Torfinn Kjærnet

Stathelle 2016

Hva er tombarthitt-(Y)?

Henrik Friis

Naturhistorisk Museum, Universitetet i Oslo, Postboks 1172 Blindern, 0318 Oslo, Norge
(geofriis@yahoo.com)

Introduksjon

Tombarthitt-(Y), $Y_4(\text{Si,H}_4)_4\text{O}_{12-x}(\text{OH})_{4+2x}$, ble første gang beskrevet som et nytt mineral av Neumann & Nilssen (1968) i materiale fra Høgetveit-pegmatitten ved Evje. Siden den første beskrivelsen er tombarthitt-(Y) bare funnet i tre andre lokaliteter, nemlig granittpegmatittene Ivedal i Iveland, Aust-Agder (Nilssen 1971) og Reiarisdal, Vest-Agder (Griffin *et al.* 1979) samt i Mont Blanc Massivet (Rolland *et al.* 2003). Typematerialet til beskrivelsen av tombarthitt-(Y) skal ifølge Neumann & Nilssen (1968) være oppbevart ved sitat: "*Typematerialet er bevart på Mineralogisk-Geologisk Museum i Oslo.*" Dessverre er det ikke angitt et samlingsnummer i artikkelen, hvilket betyr at vi ikke vet hva og hvor typematerialet er. Raade (1996) lette også etter typematerialet, men konkluderte med at det ikke var mulig å finne det. Imidlertid var det materiale som ennå ikke var undersøkt. I forbindelse med flyttingen av samlinger og byttemateriale ved Naturhistorisk Museum i Oslo ble mange skuffer gjennomgått og en del materiale fra Høgetveit dukket opp. Mange av disse prøvene har blitt analysert og det var nummere på disse som tilsvarte røntgenanalyser. Dette materialet var ikke registrert og stammet primært fra Borghild Nilssens kontor. Dette bidrag vil forsøke å finne frem til mulig typemateriale, samt å komme med nye analyser for bedre å definere hva tombarthitt-(Y) egentlig er, og hvorfor det er så sjeldent.

Typemateriale

Da Neumann & Nilssen (1968) ikke angir samlingsnummer på materialet som ble brukt til å beskrive tombarthitt-(Y) er det ikke mulig å finne dette i mineralsamlingen ved Naturhistorisk Museum i Oslo (NHM). Totalt er det registrert 24 prøver av tombarthitt-(Y) i samlingen, men ingen av dem indikerer at de har vært brukt til originalbeskrivelsen. Av disse er tidspunktet for når de ble innlemmet i samlingen bare oppgitt for 18 prøver og alle disse er fra 1971 eller senere. Dog er det en prøve som skiller seg ut, nemlig KNR 39591 da det står på etiketten: "*Rester av materiale gitt professor Barth*". Dette kan indikere at det var typematerialet, men dessverre inneholder dette prøvenummer bare 3 små biter med rød feltspat.

Neste trinn for å finne mulig typemateriale var en grundig gjennomgang av typebeskrivelsen der det bare nevnes to prøver: *Prøve 1* og *Prøve 2*. De to prøvene ble brukt til ulike analyser og resultatene er oppsummert i Tabell 1. Neumann & Nilssen (1968) kommenterer at den beregnede enhetscellen ligner på enhetscellen til monazitt, dog med det unntak at flere av *d*-verdiene for tombarthitt-(Y), inklusiv noen av de sterkeste, ikke burde være der for romgruppen til monazitt. Samtidig er det interessant at det er forskjeller mellom hvilke *d*-verdier som ble funnet i det analyserte materiale. For eksempel, så eksisterer linjene med $d = 5,38, 4,83$ og $3,60 \text{ \AA}$ bare i *Prøve 2*, allikevel brukes den første til å beregne enhetscellen og den siste har en intensitet på 100 %.

Da flere av prøvene i samlingen har registrerte analysenumre fra Debye-Scherrer røntgenanalyser og originalbeskrivelsen også oppgir en serie høytemperaturreksperimenter med tilhørende

røntgenanalysenumre var neste skritt å undersøke våre gamle røntgenfilmer for å finne de som var blitt brukt til analysene. Total sett er det 146 Debye-Scherrer-filmer som er identifisert som tobarthitt-(Y) eller som oppvarmet tobarthitt-(Y). Hver film er oppbevart i en papirlomme hvorpå det er notert: Mineral, Lokaltet, Stuff-nummer, PXRD nummer samt dato for analysen. Av alle PXRD-filmer er 134 analysert i og før 1968 da artikkelen ble publisert og er av materiale fra Høgetveit.

Tabell 1. Oppsummering av data og analyser oppgitt i beskrivelsen av tobarthitt-(Y).

	Prøve 1	Prøve 2
<i>a</i> (Å)	7,12	7,12
<i>b</i> (Å)	7,29	7,24
<i>c</i> (Å)	6,71	6,69
β (°)	102,41	102,29
<i>d</i> -verdi i Å og	6,95(20)	6,95(100)
Intensitet brukt til	6,55(100)	6,53(100)
celle beregning	3,23(70)	5,38(20)
	2,97(60)	3,21(50)
Densitet (g/cm ³)	3,51	3,65
DTA		X

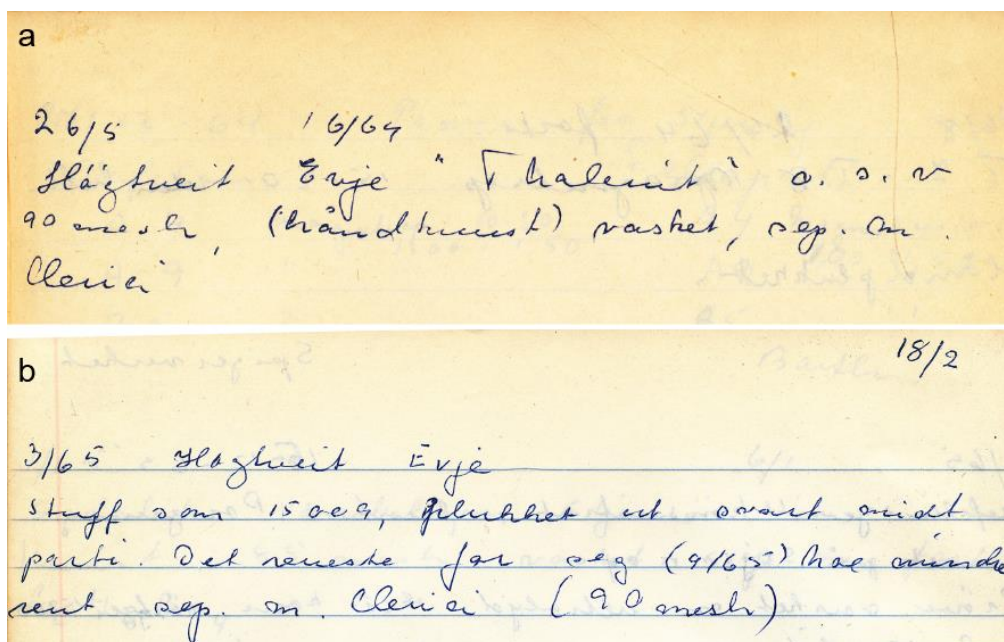
Noen filmlommer var påført "analysemateriale" og især filmen 16756 er interessant da det står at det er materiale for DTA, hvilket kunne indikere at dette var *Prøve 2* (Tabell 1). På papirlommen stod det prøvenummeret 4/65. Dette tilsvarer ikke noen prøver i samlingen, men blant bytematerialet var det en eske med flere glass og små papiresker med et tilsvarende nummer 16/64. Blant røntgenfilmene er det mange filmer med separasjonsprøvenumrene 16/64 og 4/65. Det faktum at Neumann & Nilssen (1968) skriver at analysene er gjort på mineralseparater indikerer at disse koderne har noe med mineralseparasjon å gjøre. I forbindelse med oppbevaringen av røntgenfilmene ved NHM var det også en serie laboratedagbøker fra ulike laboratorier og fra Borghild Nilssen. Fra laboratedagbøkene fra Mineralseparasjon kan det sees at navngivningen av separasjonsforsøk var fortløpende innenfor et år. Det betyr at 16/64 var separasjonsforsøk nummer 16 i 1964. Figur 1 viser utdrag fra laboratedagboken for 16/64 og 4/65. Det interessante er at ved 16/64 står det bare at dette er materiale separert fra en thalenittprøve, men ved 4/65 (annet forsøk etter 3/65) står det at dette er materiale fra samme prøve som røntgennummer 15009. Denne røntgenprøven finnes og er et glass med 10 små fragmenter av materialet, men hvilken samlingsprøve fragmentene faktisk stammer fra vites ikke. Dog står det utenpå glasset at det er en prøve med thalenitt.

Ved å gjennomgå ulike laboratedagbøker for data tilhørende 16/64 og 4/65 finner man at Borghild Nilssen den 18/11-1964 bestemte tettheten av 16/64 til 3,506 g/cm³ og den 4/3-1965 tettheten av 4/65 til 3,651 g/cm³. Ifølge Tabell 1 indikerer det at *Prøve 1* svarer til 16/64 og *Prøve 2* til 4/65. Dette er ytterligere støttet av at DTA bare ble utført på *Prøve 2*, og på lommen til røntgenfilm 16756 står det nettopp at dette var 4/65 for DTA. Med andre ord må typematerialet for tobarthitt-(Y) som er beskrevet i artikkelen til Neumann & Nilssen (1968) være:

Sample I (Prøve 1): 16/64

Sample II (Prøve 2): 4/65

Det er noen enkle glass med pulver hvorpå det står 4/65, men det er ingen garanti for at røntgenfilm 15009 tilsvarer 4/65, bare at disse prøvene kom fra samme samlingsprøve. Fra Borghild Nilssens laboratoriedagbok står det at tetthetsfraksjonene av T4 og T5 ble slått sammen til røntgenanalyse, men det er ingen glass hvorpå det står T4/T5. De ulike fraksjonene inneholder forskjellige mineraler, for eksempel er T7 nesten ren xenotim-(Y). Selv om vi har noe av materialet som er brukt til originalbeskrivelsen har vi med andre ord ikke noe som direkte kan defineres som typematerialet.



Figur 1. Utdrag fra mineralseparasjon-laboratorieboka. a) 26/5-1964 hvor 16/64 ble separert ut fra en prøve av "thalenitt"; b) 18/2-1965 prøve 3/65 separert ut fra materialet likt samlingsprøven som ble brukt til røntgenfilm 15009. Materialet ble separert med tung væske og fikk navnet 4/65.

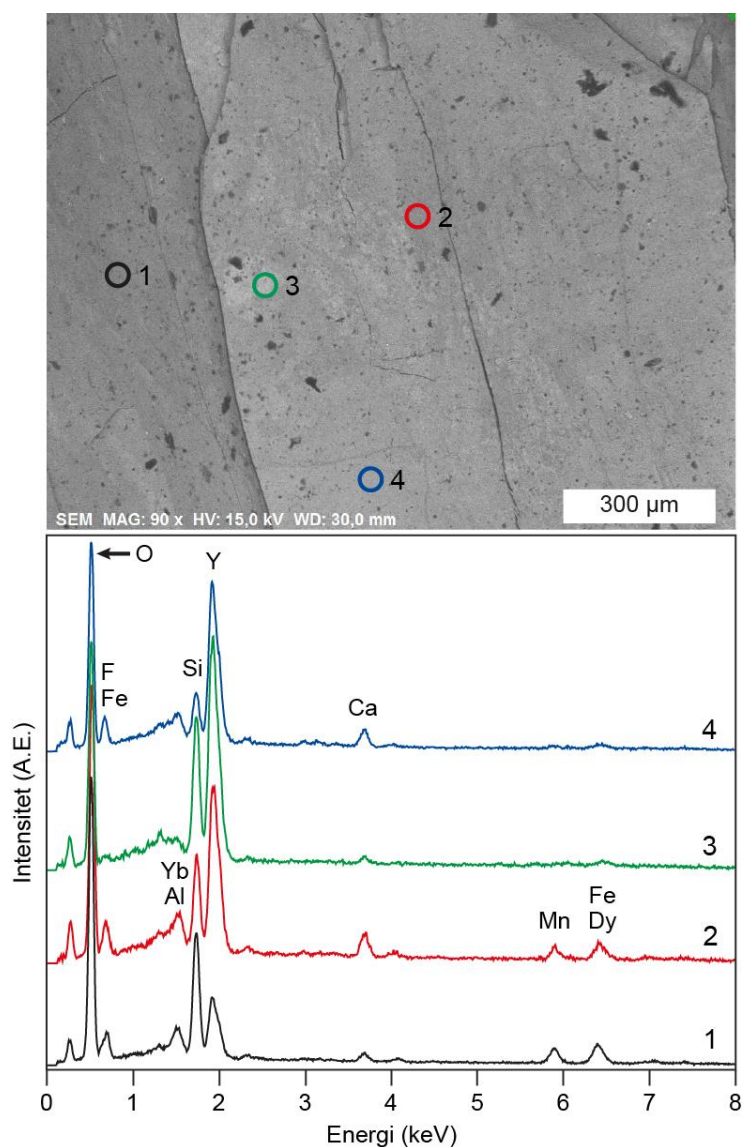
Nye analyser

Kjemi

En av tingene som gjør tombarthitt-(Y) så interessant er at til tross den forholdsvis enkle kjemien er den bare funnet noen få steder i verden. Fra den opprinnelige kjemien av tombarthitt-(Y) fremgår det at det er et stort vanninnhold som er typisk for mange delvis metamikte mineraler. Ifølge Neumann & Nilssen (1968) ble vanninnholdet ikke bestemt direkte på grunn av for lite materiale, men ved "loss of ignition" (glødetap), hvilket betyr at en prøve ble veiet og etterpå oppvarmet til 1000 °C i 24 timer og da veid igjen. Reduksjonen i vekt som følge av oppvarmingen ble tilskrevet vanninnholdet, og er mer enn 20 vekt-% H₂O. Den store mengden vann i tombarthitt-(Y) ble tilskrevet både H som erstatter Si som følge av metamiktiseringen og som vann i strukturen. For å beregne strukturformelen for tombarthitt-(Y) forholder Neumann & Nilssen (1968) seg til den generelle formelen for monazit grunnet likheten mellom de to mineralers PXRD-diagrammer, men de konkluderer også med at formelen ikke passer bra, men at dette sikkert skyldes metamiktiseringen. Men det kan være en annen

forklaring. Neumann & Nilssen (1968) utfører ingen kjemisk analyse av ikke-oppvarmet tombarthitt-(Y) sitat: "Instead water was determined as loss on ignition, and the ignited sample was afterwards used for the main analyses". Dette betyr at andre grunnstoffer, som i likhet med vann, kan forsvinne etter oppvarming til 1000 °C vil være borte når den våtkjemiske analyse blir gjennomført. Slike grunnstoffer kan være karbon, i form av karbonatgrupper (CO_3^{2-}) eller halogenider som fluor. Begge er beskrevet i Y-mineraler fra Evje Iveland.

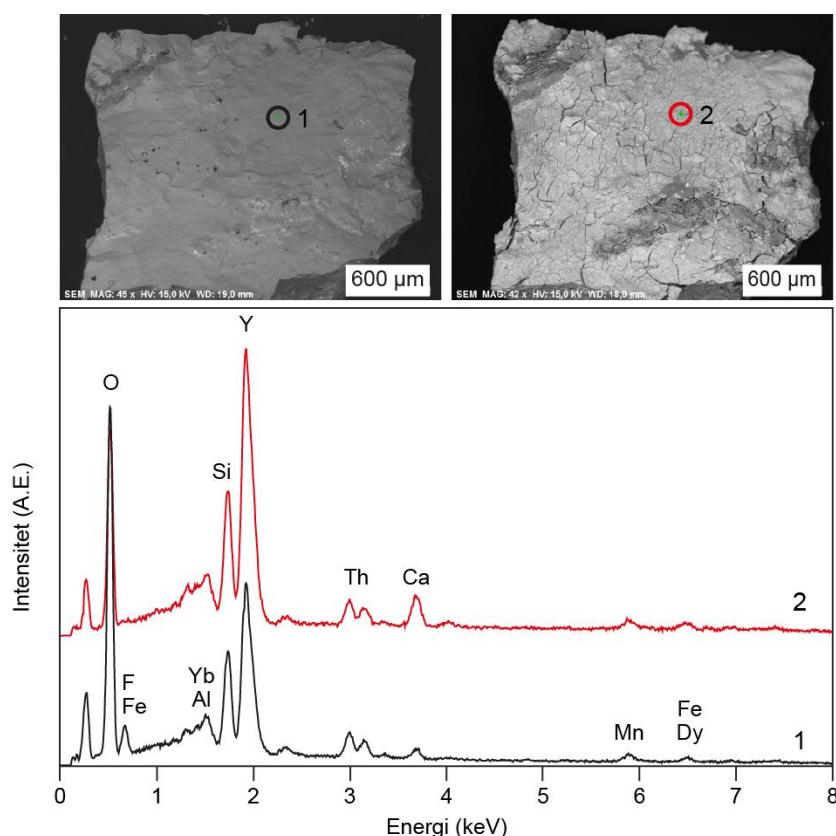
For å undersøke sammensetningen av tombarthitt-(Y) ble det utført semikvantitative EDS analyser av flere prøver fra samlingen hvor tilhørende Debye-Scherrer PXRD-analyser hadde identifisert mineralet som tombarthitt-(Y). Figur 2 viser en slik analyse av KNR 39583. Det første man ser er at prøven er heterogen og tydeligvis ikke består av bare et mineral. Dette sees ved at prøven har ulike grå nyanser, hvilket representerer ulike sammensetninger. Når man skal tolke disse spektra er det et par ting å ta høyde for. i) Fe og Dy har begge en topp rundt 6,4 keV, men Fe har også en topp ved 0,7 keV som er mindre enn toppen ved 6,4 keV, ii) F har en topp som overlapper med Fe ved 0,7 keV, iii) det er et delvis overlapp mellom Al og Yb ved 1,65 keV. Det må påpekes å tolke EDS spektra så kompliserte som disse ikke er lett og det er en viss usikkerhet forbundet med dette.



Figur 2. EDS analyser av en frisk tombarthitt-(Y) (KNR 39583).

Analyse 1 er den eneste hvor Si er høyere enn Y, dog må man være oppmerksom på at høyden av toppene ikke direkte avspeiler det aktuelle innholdet av elementene i en formel. Analysene av 1 og 2 har begge Mn og Fe, og også en topp omkring 0,7 keV, som passer med at den kunne stamme fra Fe, men høyden indikerer at det også er F tilstede. Analyse 4 har en lignende høy topp ved 0,7 keV, men det er kun et svakt hint av Fe ved 6,4 keV, hvilket betyr at toppen ved 0,7 keV stammer fra F. Dette er interessant fordi Neumann & Nilssen (1968) ikke fant spor av F i den opprinnelige beskrivelse av tombarthitt-(Y). I de fleste analyser av tombarthitt-(Y) fra samlingen ved muset i Oslo har en tilsvarende heterogen sammensetning ble funnet, og flere av fasene inneholder også F. Tilstedeværelsen av F i disse prøver kan indikere at prøvene enten ikke er tombarthitt-(Y) (men de har Debye-Scherrer-film som er identifisert som tombarthitt-(Y)), eller at det kan ha vært et problem med den opprinnelige kjemiske analysen.

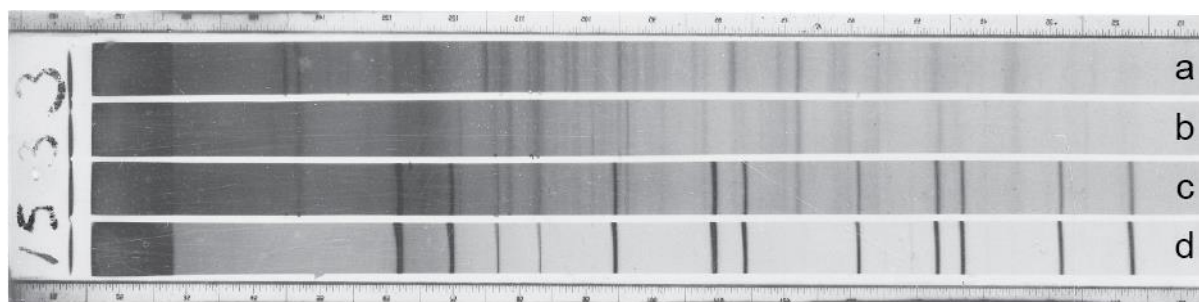
For å undersøke hva som skjer med tombarthitt-(Y) under oppvarming ble et fragment fra en prøve identifisert som tombarthitt-(Y) undersøkt i EDS før den ble pakket i en Pt-folie og varmet ved 1000 °C i 24 timer. Dette er samme forhold som er angitt i Neumann & Nilssen (1968). Figur 3 viser EDS-analyse av dette fragment før og etter oppvarmingen. Det som er mest interessant er at før oppvarmingen er det en tydelig F-topp ved 0,7 keV, men denne er vekk etter oppvarmingen. Denne prøven mistet 25 % av sin masse ved oppvarmingen, som tilsvarer det som Neumann & Nilssen (1968) fant for tombarthitt-(Y). Dette indikerer at siden materialet Neumann & Nilssen (1968) brukte til deres kjemiske analyse allerede hadde vært oppvarmet, ville F ha blitt volatilisert sammen med vann. Konsekvensen er at massetapet etter oppvarming ikke kun skyldes vann, men også F.



Figur 3. EDS analyse av tombarthitt-(Y) før (1) og etter (2) oppvarming ett døgn ved 1000 °C.

Struktur

I tillegg til EDS-analyser av stuffer fra samlingen i Oslo ble det også utført en serie PXRD-analyser av materialet som var identifisert som tombarthitt-(Y). Et karakteristikum for de fleste analyserte prøver er at de inneholdt en metamikt komponent i større eller mindre grad. Selv om alle de analyserte prøvene stammer fra materiale av tombarthitt-(Y), så kom tombarthitt-(Y) ikke opp en eneste gang når jeg søkte å identifisere røntgendiagrammene med search/match-programvare. De beste matchene til analysene var blandinger av ulike Y-mineraler som thalenitt-(Y), xenotim-(Y) og mere komplekse mineraler som kainositt-(Y) og keiviitt-(Y). Dette passer godt med observasjonene fra EDS, nemlig at dette materiale ikke er ett mineral, men en blanding av ulike mineraler. Figur 4 viser den Guinier-røntgenfilmen som ble brukt til bestemmelse av enhetscellen av 16/64, og den inneholder også en analyse av 4/65. Det sees at selv om de to analysene har flere linjer til felles er det også vesentlige avvik, noe som indikerer at disse to prøvene ikke inneholder det samme materiale. Igjen et indisium for at tombarthitt-(Y) ikke er ett mineral, men at beskrivelsen er basert på materiale bestående av flere ulike faser.



Figur 4. Guinier PXRD-film 1533 brukt til enhetscelle bestemmelse av 16/64 (Prøve 1). a) 4/65; b) 16/64; c) 16/64 + $Pb(NO_3)_2$ brukt som standard; d) $Pb(NO_3)_2$.

Konklusjon

En gjennomgang av materialet ved NHM i Oslo har identifisert de mineralseparatene som har vært brukt til beskrivelsen av tombarthitt-(Y), selv om ingen samlingsprøver kunne identifiseres. Nye analyser (EDS og PXRD) av ulike prøver som tidligere er identifisert som tombarthitt-(Y) har vist at de alle er en blanding av ulike mineraler, hvorav flere inneholder betydelige mengder F. Analyser av materiale som trolig har vært brukt til originalbeskrivelsen viser det samme. Et oppvarmingsforsøk viste at ikke bare vann, men også F forsvinner ved de temperaturer som ble brukt i den opprinnelige beskrivelsen. Da Neumann & Nilssen (1968) kun utførte full kjemisk analyse på materialet som hadde vært varmet opp betyr det at de ikke fant noe F og feiltolket massetapet fra oppvarmingen til kun å være vann. Derfor svarer formelen for tombarthitt-(Y) i Neumann & Nilssen (1968) ikke til friskt materiale og derved heller ikke til et egentlig mineral. Konklusjonen er at tombarthitt-(Y) ikke er ett mineral, men at materialet består av flere ulike mineraler og derfor burde tombarthitt-(Y) diskrediteres som et mineral.

Referanser

- Griffin, W.L., Nilssen, B. & Jensen, B.B. (1979): Britholite-(Y) and its alteration: Reiarisdal, Vest-Agder, south Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **59**, 265-271.
- Neumann, H. & Nilssen, B. (1968): Tombarthite, a new mineral from Høgetveit, Evje, south Norway. *Lithos* **1**, 113-123.
- Nilssen, B. (1971): Yttrialite from Ivedal, Iveland, South Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **51**, 1-8.
- Raade, G. (1996): Minerals originally described from Norway. Including notes on type material. *Norsk Bergverksmuseums Skriftserie* **11**, 1-119.
- Rolland, Y., Cox, S., Boullier, A-M, Pennacchioni, G. & Mancktelow, N. (2003): Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 203-219.