

Hafnium -opdagelsen af Københavns grundstof og geokemiske forhold

John C. Bailey

Det er få byer i verden, der kan gøre krav på den ære at have givet navn til et grundstof. Men København - hvis latinske navn er Hafnia - er medlem af denne udsøgte gruppe.

Opdagelsen af Hafnium

Hafnium blev opdaget af to udenlandske forskere, som i 1920'erne arbejdede på Københavns Universitets Institut for Teoretisk Fysik, det nuværende Niels Bohr Institut: den hollandske røntgen-spektroskopiker Dirk Coster og den ungarske radiokemiker George von Hevesy. Disse to er de officielt anerkendte opdagere af hafnium, men det skal nævnes, at gode råd fra Niels Bohr var af afgørende betydning for, at det lykkedes dem at finde det nye grundstof (figur 1 og 2).

Figur 1. Tre Nobelprisvindere, fra venstre til højre: Niels Bohr, James Franck og George von Hevesy på terrassen foran Institut for Teoretisk Fysik i 1936 (Niels Bohr arkivet).



I 1922 var grundstof nummer 72 et af de få grundstoffer, som manglede for at grundstoffernes periodiske system kunne blive komplet. Nummer 72 følger lige efter gruppen af de sjældne jordarters metaller (ofte blot omtalt som 'de sjældne jordarter'), der har numrene 57-71.

I 1911 foreslog den franske kemiker Georges Urbain, at det manglende nummer 72 måtte tilhøre de sjældne jordarter, og han gav det navnet celtium. Niels Bohrs grundlæggende teoretiske studier af atomernes og deres elektronskallers opbygning gjorde det dog sandsynligt, at de sjældne jordarter sluttede med

nummer 71. Det var derfor mere sandsynligt, at grundstof 72 måtte findes i den næste søjle i det periodiske system - gruppe IVB - og derfor snarere måtte være beslægtet med grundstofferne zirkonium eller thorium (se det periodiske system på side 46)..

Bohr anbefalede derfor Coster og von Hevesy at se nærmere på mineralet zirkon, som indeholder disse grundstoffer. Professor O.B. Bøggild fra Mineralogisk Museum i København forsynede dem med prøver af zirkon fra Norge og Grønland (figur 3 og 4). Pulver fra en rensset og nedknust norsk zirkonkrystal blev fastgjort på en kobberanode i et røntgenrør. Costers første røntgenspektrum viste de linier man var på jagt efter, idet røntgenlinierne La_1 og La_2 for det endnu ukendte grundstof allerede var kendt på grundlag af røntgenteoretiske beregninger. Der var disse linier, påvist for første gang!

De to forskere eftersøgte nu det nye grundstofs røntgenlinier hos andre zirkoniumminerale, og i kommercielt fremstillet zirkoniumoxid. De var igen heldige og kunne identificere flere røntgenlinier fra det ukendte grundstof, linierne Lb_1 og Lb_2 . Disse linier forklares nedenfor. Nogle få



Figur 2. Dirck Coster under hans ophold på Institut for Teoretisk Fysik 1922-23 (Niels Bohr arkivet).

minutter før Niels Bohr skulle holde sin Nobel forelæsning i Stockholm den 11. december 1922, modtog han en telefonbesked fra Coster, de kritiske røntgenlinier var fundet. Bohr kunne derefter i sin forelæsning fortælle, at grundstof 72 nu var fundet.

I 1920'erne og 30'erne offentliggjorde von Hevesy og hans medarbejdere en række afhandlinger om hafniums geokemi. De undersøgte det mest almindelige zirkoniummineral, zirkon og dets hafniumrige radioaktive varieteter, alvit og cyrtolit. Desuden undersøgte de zirkoniumoxid mineralerne baddelyit, polymignit og zirkelit, samt natrium-zirkonium silikatmineraleerne eudialyt, catapleiit, rosenbuschit og wöhlerit.

Analyse af en blanding af pulverprøver af mere end 300 forskellige typer af magmabjergarter viste, at disse i gennemsnit indeholder 0,019 % zirkonium (Zr) og 0,00032 % hafnium (Hf), hvilket giver et forhold mellem Zr og Hf (Zr/Hf) på 59. von Hevesy konkluderede på grundlag af sine undersøgelser, at Zr/Hf forholdet er et af de mest konstante i naturen. Men analyseresultater viste så tidligt som i 1925, at zirkoniumminerale fra granittiske bjergarter og granitpegmatitter er rigere på hafnium med Zr/Hf forhold på 29 end zirkoniumminerale fra nefelinsyenitter, som f. eks. natrium-zirkonium mineraler, der har Zr/Hf forhold omkring 58.



Figur 3. (tv) Zirkon krystal. (th) En af de to prøver af zirkon, som George von Hevesy skænkede til Geologisk Museum i København: Katalognr. 1923.160. Denne varietet af zirkon kaldes alvit og stammer fra Kragerø i Syd Norge. Den indeholder, som etiketten angiver, 10-12 vægt % hafnium. Foto: Ole Bang Berthelsen.

Analyse af Hafnium

Siden anden verdenskrig er der foretaget i tusindvis af analyser af hafnium i mineraler og bjergarter. To analysemetoder, som blev indført af von Hevesy, røntgenfluorencensanalyse og neutronaktiveringsanalyse, er nu i 20 år anvendt på Geologisk Institut, Københavns Universitet.

Det teoretiske grundlag for røntgenfluorencensanalyse er stort set uændret siden von Hevesys tid, men den praktiske udførelse og kvaliteten af resultaterne er forbedret et hundredfold siden da. Kraftige røntgenstråler udsendes fra et røntgenrør forbundet til en højspændingsgenerator. Disse stråler er så kraftige, at de har nok energi til at slå elektroner løs fra selv de inderste elektronskaller i tunge atomer som f.eks. hafnium.

Når elektroner fra de ydre skaller derefter falder ind for at erstatte de fjernede elektroner, udsender hafniumatomet sekundære (fluorescerende) røntgenstråler. De fluorescerende røntgenstråler omfatter signaler fra elektroner, der falder fra M-skallen til L-skallen (La_1 , La_2 og Lb_1) og fra N-skallen til L-skallen (Lb_2). Det var disse røntgenlinier, som Coster brugte til at identificere hafnium. Liniernes intensitet anvendes til at bestemme den pågældende prøves indhold af hafnium. Et moderne røntgenfluorencensapparat kan automatisk måle helt op til 72 prøver (figur 4).

Figur 4. Røntgenfluorencensspektrometret på Geologisk Institut. Prøven i det lille aluminiumsbæger anbringes manuelt i spektrometret, men en prøveskifter til automatisk analyse af op til 72 prøver findes også i laboratoriet. Foto: Christoffer Due-Boje..



Neutronaktiveringsanalyse er en 10 gange mere følsom analysemetode end røntgenfluorescensanalyse og kan f. eks. bestemme helt ned til 0,00001% hafnium i et mineral eller en bjergart. Pulveriserede prøver anbringes i små aluminiumbeholdere og placeres derefter i Risøs atomreaktor. Reaktorens neutronstråling forårsager reaktioner i prøvematerialets atomkerner.

For hafnium gælder f. eks.: $^{180}\text{Hf} (n,\gamma) ^{181}\text{Hf}$.
(^{180}Hf og ^{181}Hf er hafniumisotoper med massetallene 180 og 181).

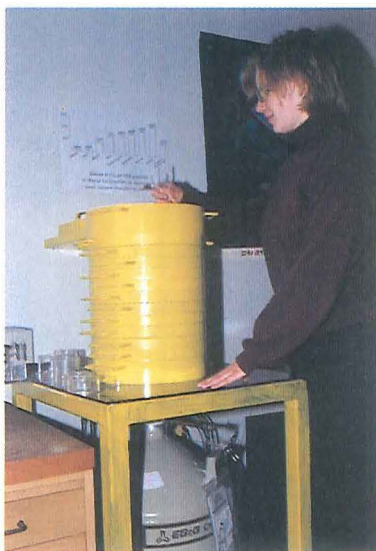
Ovenstående udtryk betyder, at når hafniumisotopen med massen 180 (^{180}Hf) rammes af en neutron (n) omdannes den til hafniumisotopen med massen 181 (^{181}Hf) under udsendelse af gammastråling (γ -stråling).

Under bestrålingen dannes flere hafniumatomer, men isotopen ^{181}Hf , der har en halveringstid på 42,4 døgn, er lettest at anvende til kvantitativ bestemmelse af en prøves indhold af hafnium. Efter bestrålingen i reaktoren bliver prøverne, når den kraftigste radioaktivitet er klinget ud, transporteret til Geologisk Institut under de nødvendige sikkerhedsforanstaltninger, idet prøverne stadig er radioaktive.

I et specielt indrettet, sikkert laboratorium måles prøverne dernæst ved hjælp af en detektor konstrueret af grundstoffet germanium. Denne og de bestrålede prøver omgives med skjolde af bly for at beskytte analytikeren mod strålingen fra prøverne (figur 5).

Figur 5. Apparatur, der anvendes til måling af de bestrålede prøver i Geologisk Instituts laboratorium for neutronaktiveringsanalyse.

En prøve er anbragt oven over germaniumdetektoren. På billedet ses beholderen med flydende kvælstof og blyafskærmningen. Foto: Christoffer Due-Boje.

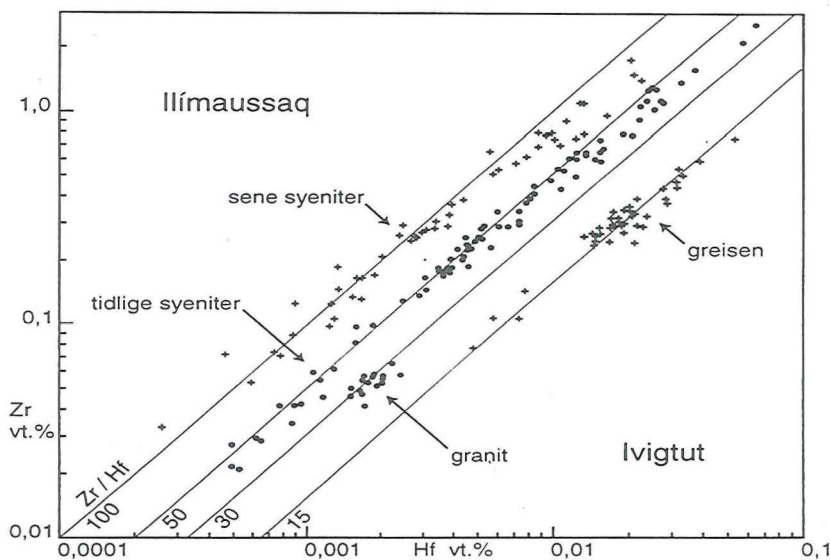


Germanium-detektoren, der køles af flydende kvælstof, kan registrere tilstedeværelsen af ^{181}Hf ved hjælp af den karakteristiske γ -stråling, som afgives af denne isotop. Ved at måle intensiteten af strålingen kan prøvens indhold af hafnium bestemmes meget nøjagtigt.

På Geologisk Institut har to nyligt gennemførte undersøgelser bekræftet det meget nære slægtskab mellem zirkonium og hafnium.

Hafniums geokemi

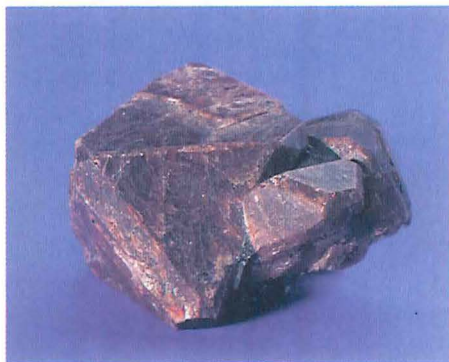
I granitten, der omslutter kryolitforekomsten ved Ivittuut i Sydgrønland (VARV 1998,1), er Zr/Hf forholdet ca. 30. I de granitter, der er omdannet til greisen, er forholdet faldet til ca. 15 (greisen dannes ved reaktioner mellem granitten og fluorrige opløsninger og gasser). Af figur 6 fremgår, at forholdet 15 gælder for alle greisenprøver, selv om disses hafniumindhold varierer med en faktor 10 fra 0,005 til 0,05 vægt %. I granitten såvel som i greisen findes næsten hele indholdet af zirkonium og hafnium i små krystaller af zirkon.



Figur 6. Diagram der viser fordelingen af zirkonium og hafnium i Ivittuut granit og greisen og i Ilímaussaqs nefelinsyenitter. Bemærk, at hafnium nøje følger zirkonium i hver bjergartstype.

Figur 7. Veludviklet krystal af eudialyt. Mineralen krystalliserer trigonalt, trets-symmetriaksen ses tydeligt. Eudialyts formel er:

$(Na, Ca, Fe)_6 Zr(OH, Cl) (Si_3O_9)_2$, men en del af zirkoniumindholdet er altid erstattet af hafnium. Foto: O. B. Berthelsen.



I nefelinsyenitterne i Ilímaussaq-komplekset, der ligger ved Narsaq i Sydgrønland, følger hafnium også zirkonium. I de først dannede nefelinsyenitter er Zr/Hf forholdet ca. 50, mens forholdet i de sidst dannede nefelinsyenitter varierer fra 60 til 120. Zr/Hf forhold højere end 100 er blandt de højeste, som overhovedet er registreret på Jorden. I Ilímaussaq findes hovedparten af indholdet af zirkonium og hafnium i eudialyt (figur 7), et smukt rødt natrium-zirkonium-silikatmineral af stor potentiel økonomisk betydning. Ilímaussaqs bjergarter er også rige på andre sjældne grundstoffer - uran, thorium, niobium, tantal, beryllium, lithium og de sjældne jordarter. Komplekset må betragtes som en vigtig fremtidig kilde til 'high-tech' metaller. Der kan i givet fald udvindes hafnium af eudialyt, som indeholder ca. 0,2 % hafnium.

Den opmærksomme læser vil have bemærket, at Zr/Hf forholdet er ca. 30 i de undersøgte granitter og ca. 50 i nefelinsyenitterne i Sydgrønland, dvs. nøjagtigt de samme forhold, som Hevesy konstaterede i 1925. De mulige forklaringer på denne forskel har først kunnet gives i de allerseneste år. Forklaringerne bygger på kendskabet til mineralernes krystalstrukturer og til de forhold, der betinger dannelse af smelter (magma) nede i Jordens kappe.

Når der sker en delvis opsmeltning af kappens peridotitiske bjergarter, dannes smelter af basaltisk sammensætning. Kolossale rumfang af basalt er dannet i løbet af de geologiske perioder. Næsten alle basalter har Zr/Hf forhold i det snævre interval fra 33 til 40. Imidlertid har specielle

typer af basalt rige på natrium - alkalibasalter - dog højere Zr/Hf forhold. På Hawaii-øerne har de almindelige basalter Zr/Hf forhold på ca. 40, men de mere udviklede natriumrigere typer forhold på 42-54. På Kap Verde øerne har de basalter, der stammer fra de største dybder i kappen, Zr/Hf forhold op til 60; tilsvarende basalter ved Nyiragongo, Zaire, har forhold fra 78 til 87.

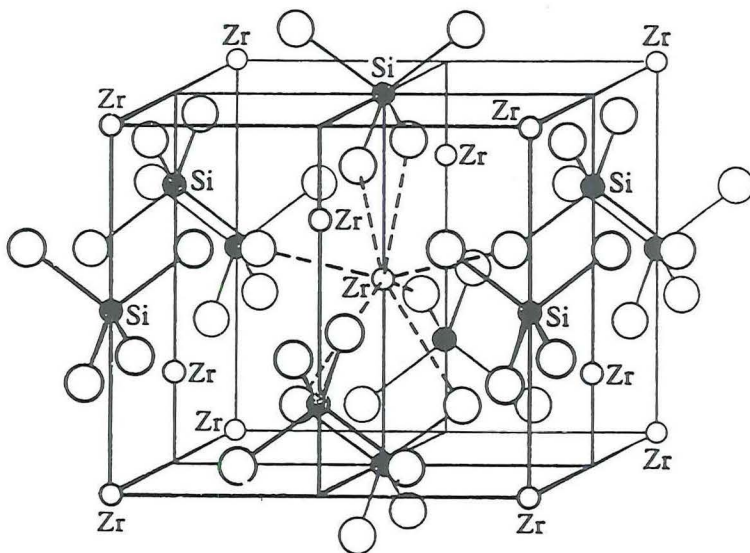
Basaltsmelter dannet dybt nede i kappen er oftest rige på natrium, kalium og kuldioxid (CO_2). En del af indholdet af CO_2 bliver fanget i gas-væske-indeslutninger i basaltminerallerne. Men basalter er også en del steder på Jorden ledsaget af karbonatitter, dvs. magmabjergarter, der består af calciumkarbonat (mineralet kalcit eller kalkspat) og eventuelt andre karbonatmineraller. En af de største geologiske overraskelser var iagttagelsen i 1960 af udstrømning af karbonatitlava i vulkanen Oldoinyo Lengai i Tanzania (figur 8). Karbonatitter har meget høje Zr/Hf forhold,

ofte højere end 70, ja endog højere end 100.

Man mener nu, at de alkalirige basalter er dannet i dele af kappen, som er kontamineret (foruren) af karbonatrige opløsninger med høje Zr/Hf forhold, der er trængt ind i kappematerialet. Derved forhøjes de pågældende kappematerialers Zr/Hf forhold. De basalter, der dannes ved opsmeltning i den forurenede kappe, arver dennes forhøjede Zr/Hf forhold. De derved dannede basalter, der er rige på natrium, kalium og CO_2 kan ved magmatiske processer (magmatisk differentiation) udvikles til smelter,



Figur 8. Eruption af lava og aske af karbonatit i Oldoinyo Lengai vulkanen, Tanzania, august 1960. Foto: Barry Dawson.



Figur 9. Zirkons krystalstruktur. Hver zirkoniumion har bindinger til otte nabo-iltioner, dette er kun vist i den centrale del af figuren. Afstanden fra hver zirkoniumion til fire af iltionerne er 2,13 Å, mens afstanden til de fire andre er lidt større, nemlig 2,27 Å (efter W.L. Bragg, 1937: *Atomic Structures of Minerals*).

der krystalliserer som nefelinsyenit med Na-Zr silikatminerale som eudialyt. Man kan forklare disse bjergarters høje Zr/Hf forhold som en arv fra det kontaminerede kappemateriale.

Tilbage står nu det spørgsmål: kan de mineraler, som udkrystalliserer i et magma, have andre Zr/Hf forhold end magmaet?

Zirkonium og hafnium findes i magmatiske smelter i form af tetra-valente ioner: Zr⁴⁺ og Hf⁴⁺, der har ionradierne 0,72 og 0,71 Å (1 Å (Ångström) er lig med 10⁻⁸ cm).

Mineraler, der krystalliserer, er meget selektive med hensyn til størrelsen af ioner, der passer i deres struktur. Hvis zirkonium-ioner passer et bestemt sted i stukturaen, vil man vente at hafniumioner også passer der, og at magmaets Zr/Hf forholdet vil bevares i mineralet. Men selv så små forskelle i ionradier kan være af kritisk betydning for fordelingen af ioner mellem magma og krystaller.

Zirkonium- og hafniumholdige mineraler

Alvit: ?Zr-Th silikat

Baddelyit: ZrO_2

Catapleiiit: $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$

Cyrtolit: $(Zr,Hf)SiO_4$ (vandholdigt)

Eudialyt: $(Na,Ca,Fe)_6Zr(OH,Cl)(Si_3O_9)_2$

Hafnon: $(Hf,Zr)SiO_4$

Polymignit: Fe,Nb-zirkonolit, d.v.s. $CaZrTi_2O_7$, hvor Fe og Nb erstatter noget af indholdet af titan

Rosenbuschit: $(Ca,Na)_6Zr(Ti,Mn,Nb,...)(F,O)_2(Si_2O_7)_2$ eller $(Na,Ca,Mn)_3(Fe,Ti,Zr)FSi_2O_8$

Wöhlerit: $Ca,NaZrF(SiO_4)_2$

Zirkelit = zirkonolit: $CaZrTi_2O_7$

Zirkon: $(Zr,Hf)SiO_4$

Zirkoniummineralerne zirkon og eudialyt har været genstand for meget detaljerede krystalstrukturundersøgelser. I zirkon findes Zr^{4+} på to pladser i krystalstrukturen, som 'passer' til ioner med radierne 0,75 og 0,89 Å (figur 9). Zirkoniumionen, som er lidt større end hafniumionen, passer bedst til disse pladser og zirkonkrystaller dannet i et magma har derfor et lidt højere Zr/Hf forhold end magmaet. Hvis zirkonkrystallerne adskilles fra magmaet ved den proces, der betegnes fraktioneret krystallisation, vil det magma, der endnu ikke er størknet, få et lavere Zr/Hf forhold end det oprindelige forhold. Denne udvikling kan iagttages i granitter, hvor de sidste dråber af magma, som danner pegmatitter, kan blive så rige på hafnium, at det hafniumrige zirkonmineral, hafnon ($HfSiO_4$), dannes.

I eudialyt derimod, er de pladser i krystalstrukturen, som zirkoniumionen findes i, optimale for ioner med radierne 0,69-0,70 Å. Dette passer bedre til den lidt mindre hafniumion end til zirkoniumionen, hvorfor

Hf⁴⁺ okkuperer disse pladser lettere end Zr⁴⁺. Dette resulterer i, at eudialyt-krystallerne får et lavere Zr/Hf forhold end det magma, de dannes i. Fraktioneret krystallisation af eudialyt, som har været en vigtig proces under Ilímaussaq-kompleksets dannelse, vil derfor føre til, at de sidst dannede nefelinsyenitter har ekstremt høje Zr/Hf forhold (figur 6).

Tak: Jeg er Henning Sørensen megen tak skyldig for at have oversat denne artikel til dansk. Felicity Pors har været så venlig at give tilladelse til at reproducere fotografierne fra Niels Bohr Arkivet.

Ordforklaringer

Anode: Den positive elektrode.

Atom: Byggestenen i alt stof. Atomere kan opfattes som små partikler bestående af en kerne indeholdende positivt ladede protoner og neutrale neutroner. Kernen omgives af en sky af negativt ladede elektroner.

Basalt: Mørk vulkansk bjergart, hovedsageligt bestående af pyroxen, olivin og plagioklas.

Elektron: Lille negativt ladet partikel, der udgør en del af atomet.

Fraktioneret krystallisation: Under størkningen af et magma kan nogle mineraler udkrystallisere før andre. Specielt olivin, pyroxen og plagioklas er tidlige faser. Mængden af de grundstoffer, der indgår i de tidligt krystalliserede mineraler (f.eks. magnesium og calcium), bliver reduceret i den tilbageblivende smelte. Modsat vil grundstoffer, der ikke i så høj grad bindes i tidligt dannede mineraler, blive opkoncentreret i den resterende smelte. Dette bevirker blandt andet, at mange pegmatitter (der ofte repræsenterer den senest størknede del af et magma) kan indeholde store mængder af sjældne grundstoffer, grundstoffer der ikke indgår i tidligt dannede mineraler.

Gammastråling: Stråling, der udsendes fra et atoms kerne, hvis denne besidder overskudsenergi.

Gruppe IVB: Se side 46 -det periodiske system.

Granit: Mellem- til grovkornet bjergart (plutonit eller dybbjergart), hvis hovedminerale er kvarts, alkalifeldspat og i mindre grad plagioklas. Af mørke mineraler ses almindeligt biotit og amfibol.

Pegmatit: Meget grovkornet bjergart, ofte dannet fra granittisk smelte.

Greisen: Omdannet granittisk bjergart, hvor feldspatterne helt eller delvist er erstattet af kvarts, lys glimmer og topas.

Halveringstid: Den tid det tager for 50 % af et radioaktivt stof at blive nedbrudt.

Jordens kappe: Den største del af jordens indre. Kappen ligger mellem jordens skorpe og kerne.

Karbonatit: Magmatisk bjergart der består af karbonatmineraller, overvejende forbindelser af calcium-, magnesium- og jernkarbonater.

Magmabjergart: Bjergart dannet ved størkning af et magma.

Nefelinsyenit: Grovkornet dybbjergart hvis hovedmineraller er alkali-feldspat og nefelin.

Peridotit: Bjergart domineret af de mørke mineraler olivin og pyroxen. Er den dominerende kappebjergart.

Periodiske system: En systematisk opstilling af samtlige kendte grundstoffer (se nedenfor).

Tetravalente ioner: Ioner ('elektrisk ladede atomer') med 4 ladninger.

Trigonal: Det trigonale krystalsystem: Et af de 7 krystalsystemer. Hovedsymmetriaksen er 3-tallig.

Det Periodiske System

Gruppe		IA																O																																	
1	1	H																	2	He																															
2	3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																			
3	11	Na	12	Mg	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		IB	IIB	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																					
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr															
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe															
6	55	Cs	56	Ba	57	L _A	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn															
7	87	Fr	88	Ra	89	A _{Ac}																	L	68	Ce	69	Pr	70	Nd	71	Pm	72	Sm	73	Eu	74	Gd	75	Tb	76	Dy	77	Ho	78	Er	79	Tm	80	Yb	81	Lu
		L = sjældne jordarter		A	7	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	(Lw)																		