



Kryolit

Fabricius, Ida Lykke; Skursch, Ole

Published in:
Dansk Kemi

Publication date:
2025

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Fabricius, I. L., & Skursch, O. (2025). Kryolit. *Dansk Kemi*, 106(4), 30-32.
<https://ipaper.ipapercms.dk/TechMedia/DanskKemi/2025/4/>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Kryolit

Verdens eneste kryolitbrud, som er i Sydgrønland, er for nylig blevet diskuteret i medierne, men hvad er kryolit, hvorfor er det så specielt, og hvorfor er der hidtil kun fundet én større forekomst?

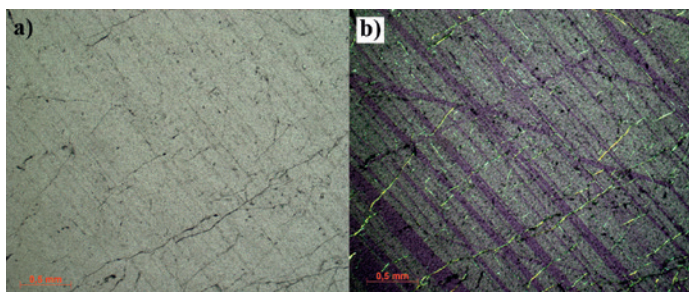
Af Ida Lykke Fabricius og Ole Skursch, Institut for Miljø- og Ressourceteknologi, DTU



Figur 1. Kryolit fra Ivittuut. Bemærk brudfladerne i flere retninger.

Kryolit blev kort før år 1800 beskrevet af P.C. Abildgaard [1]. Det er et farveløst mineral med glasglans, der ofte fremtræder hvidt på grund af interne brudflader (figur 1) [2]. På Mohs skala har kryolit en hårdhed på 3-3½. Det vil sige, at mineralet er lidt hårdere end kalcit (trigonal CaCO₃). De interne brudflader i kryolit gør dog, at det kan forekomme blødere end kalcit. Det forekommer også tungere, da massefylden er 2,96-2,98 g/cm³, mens kalcit har en massefylde på 2,71 g/cm³.

Den umiddelbart tydeligste forskel er imidlertid symmetrien, idet kalcit ikke bare vokser i flotte trigonale krystaller, men også let spalter efter romboederflader. Kryolit derimod har monoklin symmetri, men fremtræder kubisk på grund af brudflader i tre praktisk taget vinkelrette retninger. Mens kalcit har høj lysbrydning og høj dobbeltbrydning (berømt fra islandsk dobbeltspat): $n_o = 1,658$, $n_e = 1,486$, svarende til en maksimal dobbeltbrydning på $\delta = 0,172$, har kryolit meget lavere lysbrydning og meget lille dobbeltbrydning: $n_\alpha = 1,3382$, $n_\beta = 1,3383$, $n_\gamma = 1,3392$, svarende til en maksimal dobbeltbrydning på $\delta = 0,001$ (optiske data for kryolit varierer lidt, disse er fra Pauly [3]). Til sammenligning har koldt havvand et lysbrydnings-



Figur 2. Tyndslib (30 µm) af kryolit i petrografisk mikroskop, a) i enkeltpolariseret lys, b) i dobbeltpolariseret lys (der er polariseret under og (vinkelret herpå) over prøven). Tvillinger er tydelige i dobbeltpolariseret lys, fordi mineralet er anisotropt og tvillinger har forskellig krystallografisk orientering og derfor har forskellige lysbrydninger vinkelret på lysstrålens retning. Det giver lyset forskellig farve efter anden polarisator. Tvillingerne ses her som lyse og mørke striber. De lysegrønne tynde striber er brudflader, som har tendens til at følge tvillingernes orientering.

indeks på $n = 1,34$ [4]. Dette skulle være baggrunden for, at kryolit siges at være så velegnet til at tynde fangstnet ned i havet, idet mineralet er så godt som usynligt under vandet og praktisk taget uopløseligt i vand.

Brudfladerne skyldes ikke egentlig spaltelighed, men derimod at krystallerne har tætliggende tvillinger (figur 2). Tvillinger i et mineral består af enkeltkrystaller med forskellig, men symmetrisk orientering, så de deler gitterelementer. Der er i kryolit teoretisk mulighed for tvillinger efter ikke mindre end 13 love, og otte blev observeret af Bøggild [5,6]. Når naturlig kryolit har så omfattende tvillingdannelse, tyder det på, at mineralet er udkrystalliseret som kubisk β -kryolit, der ved afkøling til under 560°C ikke kan opretholde den høje symmetri og i fast fase omdannes til monoklin α -kryolit. Tvillingerne er orienteret på en måde, så mineralet stadig fremtræder kubisk, men opnår en højere massefylde. Den termiske sammentrækning under afkølingen gør så, at tvillingerne trækkes fra hinanden og brudfladerne opstår [7].

Hvorfor var det så økonomisk vigtigt?

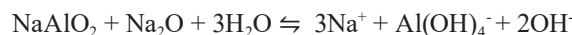
Nu er kryolit ikke bare økonomisk interessant på grund af evnen til at holde fangstnet på plads i havet, nok så vigtigt har mineralet den kemiske sammensætning: Na₃AlF₆. Røntgendiffractionsdata viser, at otte AlF₆-oktaedre, der hver bidrager med ⅙, danner en primitiv enhedscelle, hvor et drejet oktaeder danner centrum. Na-atomerne har hver kontakt til seks fluor-atomer, og hvert fluoratom har tilsvarende kontakt til tre Na-atomer (figur 3).

Kryolitforekomsten i Ivittuut er iøjnefaldende, og den første beskrivelse stammer allerede fra 1806 [8]. Forekomsten er meget ren og ligger tæt ved havet (figur 4). Med placeringen i Grønland taget i betragtning, er den let tilgængelig, så det var nærliggende at tænke på brydning med henblik på den kemiske industri. Den første tanke var på natriumindholdet og i 1853 fik Julius Thomsen patent på fremstilling af kryolit-soda. Processen involverer flere trin [9]:

Kryolit males til pulver og blandes med kalk. Blanding opvarmes, til den er rødglødende:

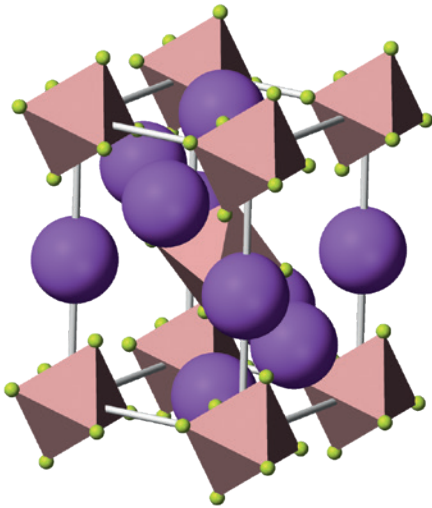


og blandingen udluges med vand:



Opløsningen gennembobles herefter med CO₂, og lerjorden (uren Al(OH)₃) udfældes først, derefter kan der inddampes til meget rent Na₂CO₃. Lerjorden blev anvendt til garvning, fluoriten (CaF₂) i glasindustrien. Der blev etableret en omfattende produktion af kryolitsoda på fabrikken Øresund, men processen blev i løbet af de næste årtier udkonkurreret af sodafremstilling ud fra halit (NaCl).

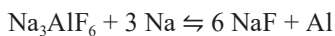
Tietgen havde imidlertid fået øje på muligheden for at producere aluminium ud fra kryolit, hvor metoden med inspiration



Figur 3. Kryolits krystalstruktur tolket ud fra røntgendiffractionsdata [17]. Fluoratomerne er vist alt for små, som grønne kugler, natriumatomerne for store som lilla kugler. Aluminiumatomerne sidder inden i de brune oktaedre.

fra Julius Thomsen blev udviklet af Henrich Rose i 1855 [10]:

Findelt kryolit lægges i lag med natrium i en jernigel, og KCl tilføjes som flusmiddel. Herefter kraftig opvarmning:



Det ville have været rentabelt med de tidlige 1850'eres prisniveau, men inden produktionen kom i gang, blev det klart, at det var billigere at fremstille aluminium ved at reducere aluminiumchlorid med natrium [11]. Aluminiumspriserne faldt yderligere, da aluminium i 1880'erne vist at kunne udvindes fra bauxit, som er en relativt tilgængelig forvitringsmalm.

Bauxit er en blanding af flere aluminiumhydroxidminerale og udvindingen kræver først Bayer-processen, hvor bauxiten renses og omdannes til Al_2O_3 . Herefter kræves elektrolyse af Al_2O_3

for at fremstille rent aluminium (Hall-Héroult-processen). For at fremme denne proces kræves et flusmiddel, og her viste kryolit sig at være velegnet, da det i smeltet tilstand (over 1000°C) opløser aluminiumoxid, så elektrolysen derefter kan forløbe.

Der kom fra 1920'erne for alvor gang i kryolitbrydningen. Kryolitten blev fra Ivittuut transporteret til København, hvor fabrikken Øresund fik rettighederne til at forhandle rensed kryolit. Hovedaftageren var amerikanske Pennsalt. I løbet af 1900-tallet blev kryolitten fra Ivittuut efterhånden afløst af syntetisk kryolit fremstillet ud fra fluorit, men produktionen i Ivittuut nåede ikke at blive urentabel, før minen var helt udtømt omkring 1990 [12].

Hvor findes kryolit, og hvorfor er det ikke mere almindeligt?

Den eneste forekomst af kryolit med en størrelse, som har gjort den økonomisk relevant, er i sydgrønlandske Ivittuut. Denne kryolitforekomst er relateret til Gardarprovinsen, som er en udslykt riftzone, der blev dannet som en begyndende (men afbrudt) opsplintning af den grønlandske kontinentskorpe for godt en milliard år siden (figur 4a). I en aktiv riftzone vil opsplittningen af kontinentskorpen give plads til varmt, opstigende materiale fra Jordens kappe, som delvist smelter til magma på grund af tryk-aflastningen. Riftzoner er karakteriseret af alkaline magmaer, dvs. smelter med relativt højt indhold af alkalimetaller i forhold til silicium. Under opstigningen fra kappen mod overfladen udvikler den kemiske sammensætning af magmaet sig gennem forskellige processer.

En vigtig proces er fraktioneret krystallisation. Dette begreb dækker over, at magmaer krystalliserer inkongruent over temperaturintervaller i størrelsesordenen hundreder af grader. Hvis tidligt dannede mineraler isoleres fra systemet,

vil magmaet gradvis ændre sammensætning, for eksempel vil alkalimetallerne opkoncentreres. En anden proces er assimilation, hvor det krystalliserende magma frigiver varme, som smelter det omgivende skorpemateriale, som derefter bliver blandet ind i magmaet. Meget tyder på, at der, for at kryolit kan dannes, kræves en vis dybde i en riftzone og de helt rigtige geokemiske forhold. For at kryolitten kan ses ved jordoverfladen, kræves derfor, at riftzonen, efter den er udslykt, hæves op, så de øverste kilometer eroderes væk. Udslykte riftzoner er ikke så almindelige og de skal altså også være eroderet ned til den rigtige dybde.

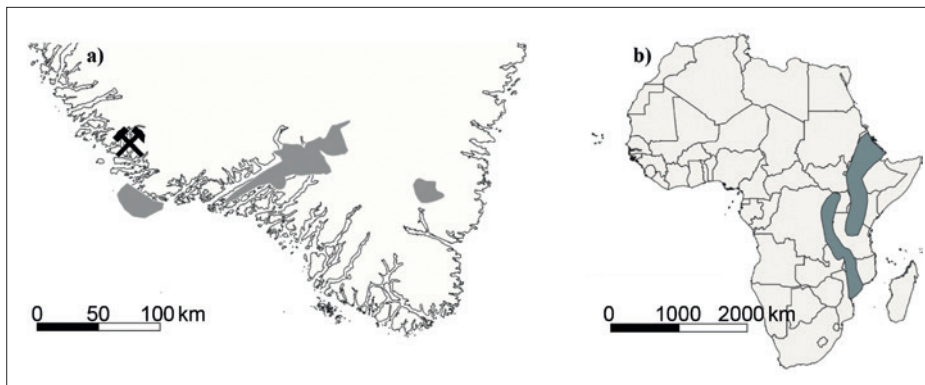
Gardarprovinsen kan ses som en gammel ækvivalent til den nutidige østafrikanske rift (figur 4b), hvor det østlige Afrika er ved at splittes fra resten af kontinentet. Her observerer vi i dag overfladefænomener som dale (med de store afrikanske søer), aktive vulkaner med alkaline magmaer og jordskælv. I Gardarprovinsen er overfladefænomenerne eroderet væk, og de fleste bevarede magmatiske bjergarter er krystalliseret i flere kilometers dybde.

Ivittuut-forekomsten er en cylinderformet zone i jorden, hvor omdannelsen af den omkringliggende granit bliver mere og mere udtalt væk fra et centrum, som udgøres af ren kryolit (figur 5, side 32). Omkring den rene kryolit findes mineralselskaberne siderit-kryolit og fluorit-kryolit. Desuden er der kryolitfrie mineralselskaber og greisen. Greisen repræsenterer granit, som er stærkt omdannet af hydrotermale fluider, der typisk frigives under størkningen af et magma.

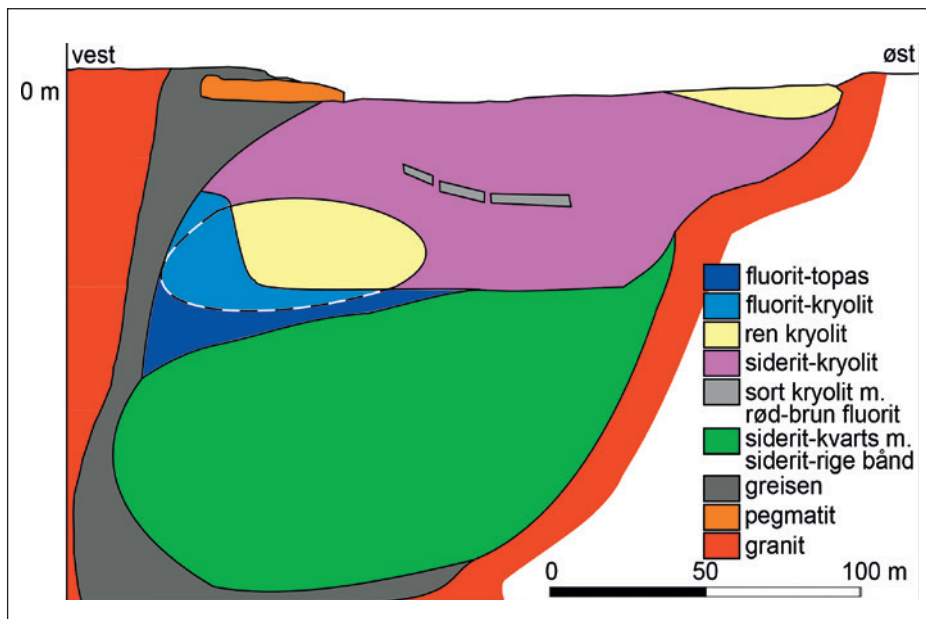
Et mineral vil være sjældent, hvis (1) det har et begrænset stabilitetsfelt i tryk-temperatur-kemisk sammensætning-rummet, (2) dets stabilitetsfelter i selvsamme rum kun sjældent optræder på Jorden, og/eller (3) det er meget ustabil ved overfladeforhold [13].

Fasediagrammer baseret på geokemiske forsøg illustrerer, at kryolit er stabil under meget høje F^- - og Na^+ -aktiviteter (figur 6b, side 32), og under meget høje forhold mellem Na^+ - og Ca^{2+} -aktiviteter (figur 6a). Dette er i kontrast til Jordens gennemsnitlige kontinentskorpe, der indeholder sammenlignelige mængder Ca og Na: 3,59 vægt% CaO, 3,27 vægt% Na_2O og meget beskedne 524 $\mu\text{g/g}$ F [14].

Ivittuut-forekomsten må være dannet i en proces, hvor meget F-rige fluider er blevet udskilt fra et silikatmagma [15,16]. Et granitmagma kan i sig selv have bidraget til at opkoncentrere kryo-



Figur 4. Kort, der viser den observerede udbredelse af (a) Gardarriften (grå) og (b) den østafrikanske riftzone (grå) [18,19]. Kryolitforekomsten i Ivittuut er markeret med minesymbolet (hammer og mejsel).



Figur 5. Skematisk profil gennem kryolittforekomsten ved Ivittuut [15]. Topas er et ortorombisk nesosilikat med den kemiske sammensætning $Al_2SiO_4(F, OH)_2$. Siderit er trigonal $FeCO_3$. Pegmatit har meget store krystaller og kan have granitisk sammensætning.

litkomponenterne (Na, Al, F) gennem fraktioneret krystallisation. På et eller flere tidspunkter er der afblandet F^- - og CO_2 -rige fluider, enten (a) på grund af trykafledning under opstigning gennem jordskorpen eller (b) stigende koncentration af fluider.

Fluidafblanding giver en pludselig volumenuddvidelse, som kan medføre eksplosiv vulkanisme. I toppen af Ivittuut-forekomsten findes således bjergarter, hvor stykker af allerede krystalliseret granit er indlejret i kryolit, samt andre mineraler, der må være dannet fra en fluidfase i en såkaldt intrusionsbreccie. Dette tyder netop på en eksplosiv udvidelse af magmakammeret.

De meget høje F^- -aktiviteter, som er nødvendige for stabiliseringen af kryolit, er ikke almindelige i geokemiske systemer, men kan muligvis forekomme, når granitten relativt tidligt har afblandet en CO_2 - og HCl -rig fluid, som også var rig på H_2O , der dog kan være tilført fra jordoverfladen [15,16]. Efter

at disse komponenter var blevet udskilt, har granittens magma kunnet undergå en høj grad af fraktioneret krystallisation inden en fornyet fluidafblanding. Uanset processen må den nye fluid have været tilstrækkelig F^- -rig til at stabilisere kryolit [15]. Det underbygger denne tolkning, at kryolit forekommer sammen med topas og med fluorit, som svarer til grænsen mellem stabilitetsfelter i fase-diagrammet (figur 6).

E-mail:

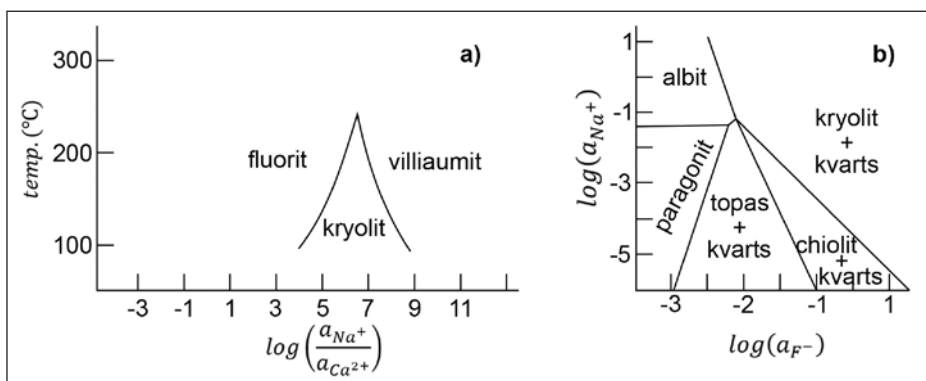
Ida Lykke Fabricius: ilfa@dtu.dk

Ole Skursch: olsku@dtu.dk

Tak til Helge Kragh for kritisk gennemlæsning.

Referencer

1. Abildgaard (1799). *Norwegische Titanerze und andre neue Fossilien*. *Allgemeines Journal der Chemie* 2: 502.
2. <https://www.mindat.org/min-1161.html> (juni 2025).
3. Pauly, H. (1977). Cryolite, chiolite and cryolithionite: optical data redetermined. *Bull. geol. Soc. Denmark* 26: 95-101, <https://doi.org/10.37570/bgsd-1976-26-07>.



Figur 6. Stabilitet af kryolit (udvalgte fase-diagrammer efter [20]).

4. <https://research.engr.oregonstate.edu/parrish/index-refraction-seawater-and-freshwater-function-wavelength-and-temperature> (juni 2025).
5. Bøggild, O.B. (1912). Krystalform og Tvillingdannelser hos Kryolit, Perovskit og Boracit, *Meddelelser om Grønland* 50: 1-95.
6. Bøggild, O.B. (1912). Iagttagelser over kryolitgruppens mineraler. *Meddelelser om Grønland* 50: 105-129.
7. Pauly, H. (1985). Mechanical properties of cryolite from Ivigtut, South Greenland. *Bull. geol. Soc. Denmark* 33: 401-413.
8. Johnstrup, F. (1878). Gieseckes mineralogiske rejse i Grønland. Bianco Luno, København. 1-332.
9. <https://www.lenntech.com/chemistry/cryolite-soda-process.htm> (juni 2025).
10. Kragh, H. (1995). From curiosity to industry: The early history of cryolite soda manufacture, *Annals of Science* 52(3) 285-301, DOI: 10.1080/00033799500200241, se også: Kragh H. (2016). *Julius Thomsen: A Life in Chemistry and Beyond*, Videnskabernes Selskab. Scientia Danica. Series M, Mathematica et physica, vol. 2.
11. Sainte-Claire Deville, H-E. (1856). Mémoire sur la fabrication du sodium et de l'aluminium, *Annales de chimie et de physique*, 46: 415-58. Wikipedia.
12. Topp N.-H. (2009). Kryolit, en udtømt naturressource. *Erhvervshistorisk Årbog* 2009: 153-176 ISSN0071-1152.
13. Hazen, R.M. & Ausubel, J.H. (2016). On the nature and significance of rarity in mineralogy. *American Mineralogist*, 101(6): 1245-1251, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5601CCBY>.
14. Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. I. Holland, H.D. & Turekian, K.K. (redaktører): *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Oxford, pp 1-64 (2003). DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
15. Pauly, H. & Bailey, J.C. (1999). Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Meddelelser om Grønland, Geoscience* 37. Copenhagen, The Commission for Scientific Research in Greenland. DOI: <https://doi.org/10.7146/moggeosci.v37i.140693>.
16. Köhler, J., Konnerup-Madsen, J. & Markl, G. (2008). Fluid geochemistry in the Ivigtut cryolite deposit, South Greenland. *Lithos* 103 (3-4): 369-392. DOI: 10.1016/j.lithos.2007.10.005.
17. Benjah-bmm27 <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1978299> (juni 2025).
18. Upton, B.G.J. (2013). Tectono-magmatic evolution of the younger Gardar southern rift, South Greenland. *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin* 29: 1-128.
19. Musiba, C., Gidna, A. & Alene, M. (2023). The Dawn of Humanity: What can paleoanthropologists and geoscientists learn from one another? *Elements* 19(2): 75-81 (2023). doi: <https://doi.org/10.2138/gselements.19.2.75>.
20. Prokof'ev, V.Y., Semenov, Yu.V., Ryabenko, S.V. & Korytov, F.Ya. (1987). Hydrothermal conditions of formations of mineral assemblages containing cryolite. *Geochemistry International* 25(1):62-70.