

EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM VZNIKU OSCILAČNÍCH VZORŮ REAKČNĚ-DIFUZNÍM MECHANISMEM

Experimental study of the oscillatory patterns formation by reaction-diffusion process

Nikola Klanicová, Josef Zeman

Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: klanicova@kurtgodel.cz

Key words: oscillatory pattern, silica gel, diffusion, selforganisation, nonlinear dynamics

Abstract

Banded structures are common in geological objects such as minerals and rocks. This paper is focused on a study of inner dynamics of the systems in which these structures can occur. There was performed an experiment to simulate banded structure formed in gel matrix. Mechanisms of regular pattern formation are discussed. The results of the experiment support the concept of selforganisation at formation of banded patterns. Any periodic changes in exterior are not necessary; this kind of pattern is formed by a reaction-diffusion process with feedback in nonlinear mechanism. Aim of this study was to improve method for recognition of nonlinear dynamics in natural geological objects and to bring laboratory experiments closer to real processes.

Úvod

Ve všech měřítcích od krystalových zrn až k plutonům můžeme v geologických objektech pozorovat uspořádané struktury, ve kterých se vyskytuje páskovaná stavba. Například oscilační zonalitu v minerálech lze stručně charakterizovat jako pravidelné střídání dvou chemicky odlišných vrstev (Holten et al. 2000). Mocnost těchto vrstev se pohybuje od desítek nanometrů po desítky mikrometrů. Oscilační zonalita byla popsána u nejméně 75 horninotvorných a akcesorických minerálů. Pravidelné střídání vrstev obohacených různými minerály je rozšířené v magmatických, hydrotermálně alterovaných a karbonátových horninách.

Vznik zonality je obvykle interpretován fyzikálními modely, které vysvětlují její vznik jako důsledek cyklických změn vnějších podmínek – tlaku, teploty nebo chemického složení. Chemické složení jednotlivých vrstev minerálu nebo horniny by v takovém případě bylo funkcí lokálních (p, T, X) podmínek v době růstu vrstvy (Best – Christiansen 2001). Vysvětlení přesného opakování změn podmínek v tak velkém měřítku, jako jsou například plutony o objemu několika km^3 , však neexistuje.

V současnosti je zonalita interpretována jako důsledek zpětných vazeb vzájemného ovlivňování růstových parametrů, kdy chemické variace vznikají spontánně samoorganizací (Shore – Fowler 1996, Fowler – L'Heureux 1996, Holten et al. 2000, L'Heureux – Jamtveit 2002, L'Heureux – Katsev 2006).

Reakčně-difuzní proces je jedním ze základních procesů, který se v přírodě uplatňuje. Studium tohoto procesu může objasnit genezi minerálů, které krystalizují z taveniny nebo vodných roztoků, např. páskované železné rudy, acháty nebo hydrotermální minerály.

Pro studium vzniku páskovaných vzorů byl realizován experiment kombinující transport a reakční kinetiku.

Cílem bylo dokumentovat vznik těchto vzorů a charakterizovat podmínky a procesy, které se mohou při jejich vzniku uplatňovat. Dalším úkolem bylo určit metodiku, která by kvantifikovala přírodní vzory tak, aby bylo možné z petrologických a mineralogických dat usuzovat na podmínky jejich vzniku.

Použitá metodika

Experiment vychází z Liesegangova experimentu klasického typu (Liesegang 1896, Kai et al. 1983, Krug – Brandstädter 1999) při kterém vznikají pásy sraženiny v gelové matrix.

Experiment byl realizován v pěti kolonách o výšce 74 cm a průměru 1,75 cm, označených A, B, C, D a E (obr. 1). Jako matrix byl použit gel vyrobený z vodného roztoku křemičitanu sodného. Do tohoto roztoku byl přidán K_2CrO_4 jako vnitřní reagent (tab. 1). Uspořádání experimentu bylo voleno tak, aby se principiálně přibližoval reálnému geologickému prostředí.

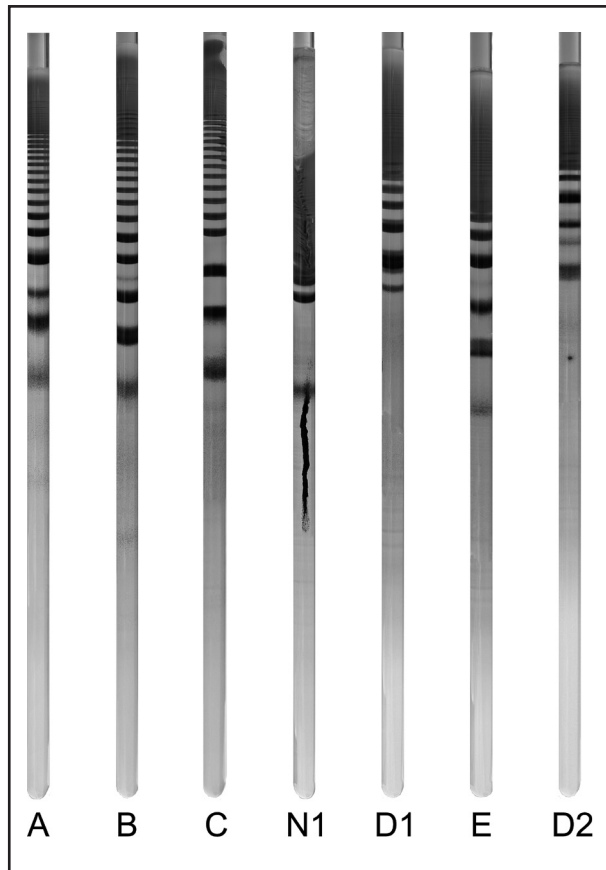
Kolona s gelem byla umístěna tak, aby nedocházelo k otřesům a s kolonou už nebylo manipulováno. Gel byl ponechán nejméně dva dny tuhnout. Poté byl na povrch gelu aplikován vnější (difundující) reagent. Navážky pro jednotlivé kolony jsou uvedeny v tab. 1.

Na povrch gelu v kolonách A, B a C byly přidány krystaly síranu měďnatého rozemleté v třetí misce. Následně byly zalaty 20 ml deionizované vody. Do zbývajících

| kolona | A | B | C | D | E |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K_2CrO_4 [g] | 0,8906 | 0,8906 | 0,8906 | 0,4453 | 0,4453 |
| CuSO_4 [g] | 2,0 | 6,0 | 8,0 | 4,5 | 6,0 |

Tab. 1: Použitá množství K_2CrO_4 a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pro jednotlivé kolony.

Tab. 1: The amount of K_2CrO_4 and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ used for experiments in each column.



Obr. 1: Páskované vzory v kolonách. Kolona N1 vykazuje nehomogenitu v gelu. Kolony D1 a D2 obsahují stejné množství látek, ale vývoj vzorů probíhá odlišně. Ve všech kolonách je možné rozlišit přítomnost reagentů podle jejich barev: žlutá – chroman, světle modrá – iony mědi.

Fig. 1: Banded patterns formed in columns. Column N1 was excluded due to inhomogeneities in gel matrix. Columns D1 and D2 contain the same amount of components but evolving patterns are different. In all columns there is possible to distinguish the presence of reagents according to their colours: yellow – chromate, light blue – copper ions.

kolon byl síran měďnatý přidán v roztoku: 20 ml 0,9 M roztoku na gel kolony D a 20 ml 1,2 M roztoku na gel kolony E.

Vznikající vzory vytvořené srážením CuCrO_4 byly pozorovány 302 dní a dokumentovány fotograficky a vědeckou kresbou. Byl zaznamenáván čas vzniku jednotlivých pásků, měřena jejich šířka a vzájemná vzdálenost. Naměřené hodnoty byly následně zpracovány v programu Microsoft Office Excel a OriginPro (Plhoňová 2008).

Výsledky a jejich diskuze

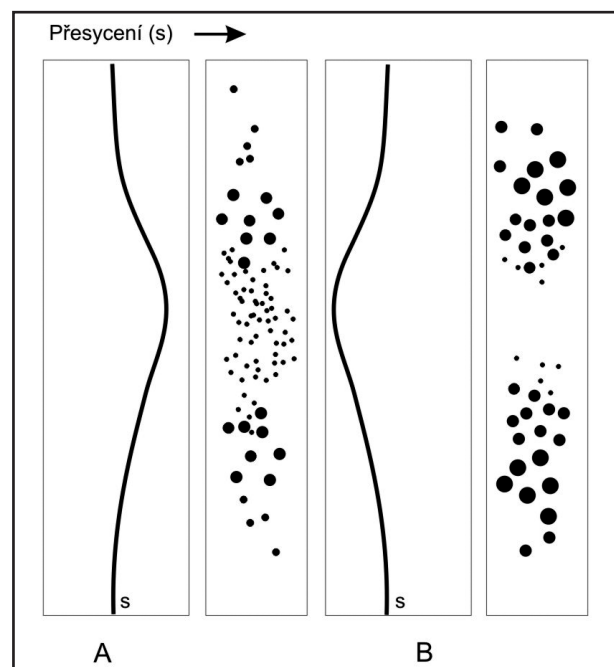
V experimentu jsou chromanové iony rozptýleny rovnoměrně v gelu, který je umístěn ve vertikálně orientované skleněné tubě a krystaly CuSO_4 , případně roztok měďnatých ionů, jsou umístěny na tento gel. Iony mědi difundují gelem a směr difuze je podpořen gravitací. Když se Cu iony setkají s chromanovými iony, reagují a vytvoří nerozpustný CuCrO_4 tmavě zelené, později hnědé barvy. V oblasti největšího přesycení, na rozhraní vnější/vnitřní reagent, vzniká homogenní sloupec sráženiny, který se později také diferencuje do pásků.

Po deseti dnech dochází v kolonách s vyšším obsahem chromanu (označeny A, B a C) ke vzniku prvního pásku sráženiny, který je oddělený vrstvou čistého gelu od sloupce sráženiny. V koloně D, která obsahuje poloviční množství chromanu, vzniká prvního pásek až za 30 dní po aplikaci CuSO_4 . V koloně E, která obsahuje také nižší množství chromanu a rozdíl koncentrací reaktantů je v ní největší, dochází k vytvoření prvního pásku sráženiny až po 50 dnech. Výsledný charakter vzorů v kolonách závisí na počátečních koncentracích reagujících látek.

U kolon A, C, a E směrem od rozhraní vnější reaktant/gel vzrůstá postupně šířka jednotlivých pásků (mocnost 2–7 mm) a zvětšuje se vzdálenost (1–12 mm) mezi po sobě následujícími pásky. Vzory v koloně C se prvních 20 dní experimentu vyvíjejí oscilačně, pravidelně se střídají pásky sráženiny a prázdné prostory mezi nimi ve stejném intervalu. V koloně D vývoj šířky pásků ani mezer nevykazuje tak pravidelný trend jako v prvních třech kolonách.

Od 140. dne trvání experimentu se v kolonách s vyšším obsahem chromanu přestávají tvořit kompaktní pásky a sráženina se vyskytuje jako kulovité izolované shluky. Tyto oblasti jsou mocné několik centimetrů.

Vznik pravidelných páskovaných a skvrnitých vzorů, které vznikaly reakčně-difuzním mechanismem, pravděpodobně ovlivňuje několik zpětnovazebných procesů. Difuzi vnějšího reaktantu do gelu řídí koncentrační gradient ve směru k nižší koncentraci. Rychlost difuze je tím větší, čím je gradient látky v daném směru větší. Rostoucí koncentrace vnějšího reaktantu v gelu snížením koncentračního gradientu zpomaluje rychlost difuze. Přesto dochází



Obr. 2: Schematické znázornění vzniku vzorů. A. Vysoký počet malých částic vzniká při vysokém přesycení. B. Rozpouštění malých částic na úkor růstu větších částic podle jejich průměrné velikosti.

Fig. 2: Schematic sketch of pattern formation. A. High number of small particles is formed at high supersaturation. B. Dissolving of small particles and growth large particles compared to their average size.

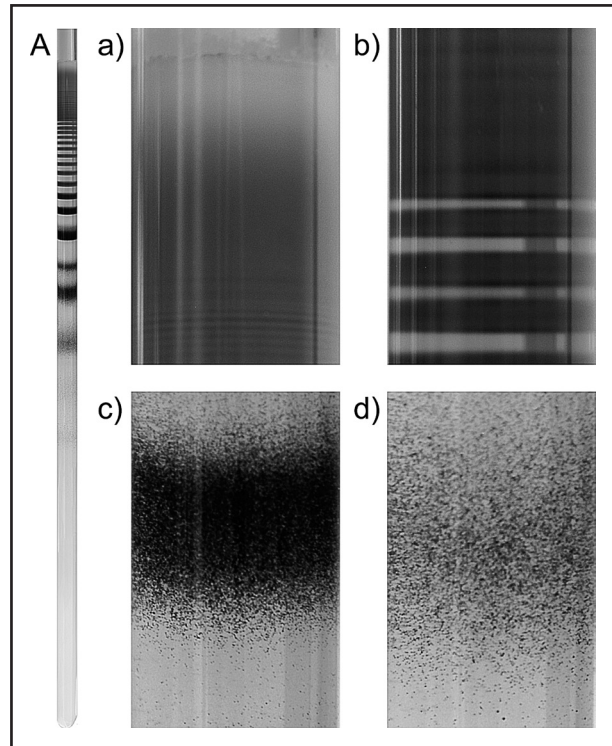
postupně k přesycení roztoků vůči CuCrO_4 a k nukleaci dále rostoucích krystalových zárodků, při které se vnější reaktant spotřebovuje. Tato fáze vede opět k nárůstu gradientu a doplnění reagujících ionů difuzí. Čím rychleji je zásobní látka spotřebována, tím rychlejší je difuzní transport. Tento cyklus tvoří zpětnovazebnou smyčku, která obsahuje lichý počet zpomalujících kroků a jedná se tedy o negativní samovyrovňavající zpětnou vazbu.

Další samovyrovňavající zpětná vazba působí při tzv. Ostwaldově zrání (Ostwald 1925, Ortoleva 1994). Vysoké přesycení produkuje větší počet malých krystalků a při jejich vzniku poklesne koncentrace zásobního roztoku v jejich bezprostředním okolí. Malé zárodky mají za daných podmínek vyšší hodnotu povrchové Gibbsovy funkce a jsou ve srovnání s většími krystalky méně stabilní (mají větší součin rozpustnosti). Rozpouštějí se tím rychleji, čím jsou menší a tedy čím větší bylo původní přesycení. Větší krystalky mají nižší hodnotu Gibbsovy povrchové funkce a nižší součin rozpustnosti, jsou stabilnější a iony uvolněné při rozpouštění malých krystalků jsou vázány na větší, stabilnější částice. V růstu jsou tak podpořeny ty části sraženiny, které nevznikly v oblastech nejvyššího přesycení (obr. 2).

Při vzniku vzorů se primárně uplatňuje rychlost difuze a nutnost dosažení určitého přesycení pro vznik životaschopných zárodků (obr. 3). Jakmile přesáhnou zárodky kritickou velikost, jsou schopny spontánně růst a koncentrace reagentů v jejich okolí poklesne na hodnotu odpovídající součinu rozpustnosti. V oblasti těchto zárodků, které vytvoří z makroskopického hlediska pásek, je postupně vyčerpán i vnitřní reagent a v okolí této oblasti už nikdy žádné zárodky nevzniknou bez ohledu na koncentraci difundujícího reagentu. S rostoucí vzdáleností od takto vzniklého makroskopického pásku roste koncentrace vnitřního reagentu a to umožňuje, aby bylo v kombinaci s difundujícím reagentem opět dosaženo přesycení, které je dostatečné pro vznik růstu schopných zárodků.

S tímto primárním procesem je spřažen proces Ostwaldova zrání, který vede k přerozdělení hmoty mezi malými a velkými krystaly. Protože jej opět řídí difuze a přesycení vůči malým krystalkům, dochází ke vzniku sekundárního páskování uvnitř původně makroskopicky homogenních pásků. Tak vzniká sekundární páskování uvnitř primárních pásků, tedy vzniká další pravidelný vzor.

Provedený experiment je v porovnání s dosud studovanými experimenty (Müller – Ross 2003) značně časově rozsáhlý a jeho výsledky podporují předpoklad, že vzory vznikají spojením difuze a dynamiky vzniku růstu schopných zárodků krystalů. Tvořící se vzory závisí na rychlosti difuze a stupni dosaženého přesycení. Z porovnání vzorů v jednotlivých etapách experimentu vyplývá, že při nižších hodnotách přesycení vznikají částice, které mohou kontinuálně růst poměrně delší dobu, protože koncentrace zásobních látek ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a K_2CrO_4) není v jejich okolí náhle snížena rozsáhlým vznikem částic. Tyto částice vytvářejí kompaktní pásek sraženiny. V závěru experimentu uvnitř původně homogenního sloupce sraženiny na kontaktu gelu s reagentem dochází k diferenciaci na velmi jemné pásky (obr. 3a). Dochází zde k rozpouštění menších



Obr. 3: Detaily struktury pásků v koloně. a) Vrchní část kolony: Původně homogenní sraženina se rozpouští a je z matrice gelu vymývána difuzí do spodnější části. Ve spodní části výřezu je patrný vznik sekundární páskované struktury z původně homogenní sraženiny v důsledku Ostwaldova zrání. b) Vrchní část kolony: Ve svrchní části výřezu je patrné, že původně homogenní sraženina se postupně „páskuje“ v důsledku Ostwaldova zrání. Ve spodní části výřezu jsou primární pásky, vznikající reakčně-difuzním mechanismem. c) V nižších částech kolony nevznikají v důsledku nižšího přesycení homogenní pásky jemnozrné sraženiny, ale shluk jednotlivých krystalů. d) Čím dále od difuzního rozhraní tím vzniká v důsledku snižujícího se přesycení méně životaschopných zárodků, které však rostou do větší velikosti. Páskovaná struktura shluků však zůstává zachována.

Fig. 3: a) Top of column: Initially homogenous precipitate is dissolved and removed from gel matrix by diffusion to the lower parts. In the lower part of figure there can be seen secondary formed banded structures originating from initially homogenous precipitate due to the Ostwald ripening. b) Top of column: Top of precipitate is gradually banded due to the Ostwald ripening. Lower part: primary bands are formed by reaction-diffusion process. c) In lower parts of the column there are not formed homogeneous bands but fine-grained precipitate due to the lower supersaturation. There are clusters of separate crystals observable. d) In greater distance from diffusion interface there is formed less nuclei but they can grow to the bigger size. Banded structure of clusters remains.

zárodků, které vznikly v místě největšího přesycení, ovšem po spotřebování látek v důsledku krystalizace nebyly dostatečně stabilní a rozpustily se. Tento materiál je difuzí transportován k již existujícím částicím, které vznikly v místě původně nižších hodnot přesycení.

V pokročilé fázi experimentu jsou koncentrace zásobních látek nižší a tudíž i přesycení a proto není podporován kontinuální růst celého souboru částic, které by vytvořily kompaktní pásek sraženiny. V největší vzdálenosti od kontaktu gelu se zdrojem difundujícího reagentu se

vyskytují oblasti kontinuálně pokryté kulovitými shluky sraženiny (obr. 3d). Po delším časovém úseku se dříve rovnoměrně rozptýlené kulovité shluky sraženiny v gelu formují do pruhů. I tyto struktury dokládají stále probíhající vnitřní dynamiku uzavřeného systému.

Závěr

V realizovaném experimentu docházelo k periodické precipitaci v gelové matrix. Produktem reakčně – difuzního mechanismu byly pásy a později shluky sraženiny, jejichž uspořádání je určeno rychlostí difuze a takovými hodnotami přesycení, které umožňují vznik částic schopných dalšího růstu.

Provedený experiment je v porovnání s dosud studovanými experimenty (Müller – Ross 2003) značně časově rozsáhlý a jeho výsledky podporují předpoklad, že vzory vznikají spojením difuze a dynamiky nukleace a růstu krystalů.

Vznik těchto páskovaných struktur při laboratorním experimentu nebyl důsledkem periodických změn vnějších podmínek. Je pravděpodobné, že i páskované struktury v geologických objektech, např. oscilačně zonální krystaly minerálů v magmatických horninách, vznikají podobně, tedy samouspořádáním a nikoliv jako důsledek pulsujičích sekvencí vnějších vlivů při jejich růstu.

Oscilační struktury ovšem mohou vznikat za různých podmínek. Metodou, která může být v budoucnosti použita na rozpoznávání samoorganizace a nelineární dynamiky v přírodních oscilačních vzorech, je fraktální analýza (Turcotte 1997). Pomocí fraktální analýzy a rekonstrukce dynamiky systému z časových řad lze charakterizovat dynamiku systému, za které vzory vznikaly. Pokud je tato dynamika chaotická, je pravděpodobné, že vzory vznikly samoorganizací. Vhodnost těchto metod lze ověřit jejich aplikací na přírodní vzory a následným porovnáním výsledků.

Literatura

- Best, M. – Christiansen, E. H. (2001): *Igneous petrology*. – Blackwell science, Inc. Oxford, pp. 458.
- Fowler, A. – L'Heureux, I. (1996): Self-organized banded sphalerite and branching galena in the pine point ore deposit, northwest territories. – *The Canadian Mineralogist*, 34, 1211–1222.
- Holten, T. – Jamtveit, B. – Meakin, P. (2000): Noise and oscillatory zoning of minerals. – *Geochimica et Cosmochimica acta*, 64, 1893–1904.
- Kai, S. – Müller, S. C. – Ross, J. (1983): Periodic precipitation patterns in the presence of concentration gradients. 2. Spatial bifurcation of precipitation bands and stochastic pattern formation. – *Journal Phys. Chem.*, 87, 806–813.
- Krug, H. J. – Brandstädter, H. (1999): Morphological characteristics of Liesegang rings and their simulations. – *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 7811–7820.
- L'Heureux, I. – Jamtveit, B. (2002): A model of oscillatory zoning in solid solutions grown from aqueous solutions: applications to the (Ba, Sr)SO₄ system. – *Geochimica et Cosmochimica acta*, 66, 417–429.
- L'Heureux, I. – Katsev, S. (2006): Oscillatory zoning in a (Ba, Sr) SO₄ solid solution: Macroscopic and cellular automata models. – *Chemical Geology*, 225, 230–243.
- Liesegang, R. E. (1896): Über einige Eigenschaften von Gallerten. – *Naturwissenschaftlichen Wochenschrift*, 30, 353–363.
- Müller, S. C. – Ross, J. (2003): Spatial structure formation in precipitation reactions. – *Journal of Physical Chemistry*, 107, 7997–8008.
- Ortoleva, P. J. (1994): *Geochemical self-organization*. – Oxford University Press, New York.
- Ostwald, W. (1925): Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe. – *Kolloid-Zeitschrift*, 36, 380–390.
- Plhoňová, N. (2008): Podmínky vzniku pravidelných vzorů v geologických objektech. MS, PŘF MU, 53 str. Brno.
- Shore, M. – Fowler, A. D. (1996): Oscillatory zoning in minerals: A common phenomenon. – *The Canadian Mineralogist*, 34, 1111–1126.
- Turcotte, D. L. (1997): *Fractals and chaos in geology and geophysics*. – Cambridge University Press. Cambridge.