

SPESIFIEKE ADSORPSIE VAN KOPER DEUR 'N AANTAL GRONDE*

(With summary in English)

S F DU PLESSIS & R DU T BURGER¹ Navorsingsinstituut vir Sitrus en Subtropiese Vrugte Nelspruit

Uittreksel

Die spesifieke adsorpsievermoë van hierdie grondmonsters varieer van 117 tot 546 µg Cu per gram grond. 'n Maksimum van 87 µg van hierdie Cu-fraksie was nie verplaasbaar met 2.5 persent asynsuur nie. Faktore wat veral 'n rol speel in die spesifieke adsorpsie van koper is die organiese materie-inhoud, pH en klei-gehalte van die gronde.

Die verwydering van die organiese materiefraksie het die spesifieke adsorpsievermoë van die meeste gronde baie verminder ten spyte van 'n geringe pH verhoging. In die teenwoordigheid van organiese materie kon koper by 'n pH van 4.55 geadsorbeer word, maar in die afwesigheid daarvan slegs bokant 'n pH van 5.1. Die grootte van die nie-verplaasbare koperfraksie is ook afhanklik van die grond pH, organiese materie-inhoud en totale spesifieke adsorpsievermoë.

Inleiding

In die verbouing van sitrus speel koper 'n tweeledige rol. Enersyds is koperbevattende fungisides tot enkele jare gelede op groot skaal gebruik om swartvlek op sitrusbome te bestry. Andersyds is koper natuurlik 'n essensiële mikroplantvoedingstof. Aangesien koperbevattende fungisides in die verlede teen sulke hoë toedienings op sitrusbome gespuit is, is min aandag gegee aan koper as plantvoedingselement. Sedert organiese fungisides in gebruik geneem is, is kopergebrekssimptome meer dikwels opmerklik in boorde, terwyl ou boordgronde steeds toksiese hoeveelhede koper bevat.

'n Opname van die koperstatus in 'n groot aantal sitrusboorde van verskeie dele van Suid-Afrika (Du Plessis, 1970) het getoon dat die mobiliteit van koper in die gronde nou geassosieer is met die kleifraaksie, organiese materie en pH van die grond. Hierdie ondersoek is derhalwe onderneem om meer lig te werp op die vermoë van sekere grondfraksies om koper spesifiek te adsorbeer. Met spesifieke adsorpsie word verwys na die proses waardeur 'n swaar metaal bv koper in die afwesigheid van elektrostatiese ladings in die sisteem, geadsorbeer sal word (Tiller, 1961).

Faktore wat moontlik 'n rol sal speel in die spesifieke adsorpsie, naamlik pH, organiese materie- en klei-inhoud van die grondmonsters is ook ondersoek. Volgens Broadbent & Ott (1957) het organiese materie 'n groot affiniteit om komplekse met veral koper te vorm. Verder het McKenzie (1967) aangetoon dat die spesifieke adsorpsie van kobalt deur gronde verwant is aan die deeltjiegrootte samestelling van die monster.

Metode van ondersoek

Twaalf grondmonsters afkomstig uit die Witrivierse en Nelspruitse areas is vir hierdie ondersoek gebruik. Submonsters van elke monster is volgens die metode van Jackson (1965) behandel om die organiese fraksie te verwyder. Die monsters is lugdroog gemaak en gemaal (< 0.5 mm) in 'n

agaatvysel vir verdere gebruik. Adsorpsie- en desorpsiestudies is op beide monsters (met en sonder organiese materie teenwoordig) gedoen soos verderaan beskryf word.

Adsorpsie: Monsters (0.500 g) grond is afgeweg in 50 ml maatflesse. Hierby is 0.30 mg Cu (as CuCl_2 -oplossing, pH 5.0) en 5 ml 1.0 N CaCl_2 -oplossing gevoeg om 'n finale soutkonsentrasie van 0.1 N te verkry. Hierdie soutkonsentrasie sal volgens Tiller & Hodgson (1962) verseker dat elektrostatiese adsorpsie uitgeskakel word en terselfdertyd word by 'n konstante ionsterkte gewerk. Hierna is die maatflesse tot op die merk gevul met water en by 25°C geskud vir 24 uur in 'n roterende skudmasjien teen 51 omwentelinge per minuut.

Die monsters is daarna oorgegooi in sentrifugeerbuis en gesentrifugeer. Die helder oplossings is afgegooi en ontleed vir Cu, terwyl die pH daarvan ook gemeet is. Aangesien die grondmonsters beduidende hoeveelhede koper bevat het, is kontroles ook gedoen. Die verskil tussen die koper-inhoud van die kontroles en dié van die monsters waarby koper gevoeg is, verteenwoordig die spesifieke geadsorbeerde koper.

Desorpsie: Die geadsorbeerde koper in die monsters en kontroles is verplaas deur met 50 ml 2.5 persent asynsuur in 0.1 N CaCl_2 -oplossing vir 'n tydperk van drie dae te skud. Hierna is die suspensie gesentrifugeer en die helder vloeistof ontleed vir koper. Hierdie koper verteenwoordig die verplaasbare fraksie. Die nie-verplaasbare koperfraksie word verkry deur die verplaasbare hoeveelheid (monster minus kontrole) af te trek van die totale geadsorbeerde fraksie.

Die resultate word in Tabel 1 aangetoon as geadsorbeerde en nie-verplaasbare koper vir monsters met en sonder organiese materie. Korrelasies tussen die verskillende koperfraksies, die pH en koolstof-inhoud word in Tabel 2 aangetoon en in Figure 1 en 2 word die verwantskappe grafies voorgestel.

Resultate en bespreking

Die ekstraksie van geadsorbeerde swaarmetale met 2.5 persent asynsuur om die verplaasbare fraksie van die nie-verplaasbare fraksie te skei is deur Hodgson (1960) en McKenzie (1967) voorgestel. Verder is 2.5 persent asynsuur ook deur Mitchell (1955) gebruik om die sg beskikbare mikroelemente te ekstraheer.

Die data in Tabel 1 toon aan dat 117.0 tot 546.0 µg Cu per gram deur die grondmonsters spesifiek geadsorbeer is in die teenwoordigheid van organiese materie. Hiervan is in sommige gevalle alles verplaasbaar met 2.5 persent asynsuur en in ander gevalle is 'n geringe fraksie (maksimum 86.8 µg/g) nie verplaasbaar nie. In die afwesigheid van die organiese materiefraksie, word deurgaans minder koper geadsorbeer. Aangesien die pH-waardes voor en na verwydering van die organiese materie nie altyd dieselfde is nie, is 'n direkte vergelyking nie deurgaans moontlik nie.

In slegs drie gevalle, nos 9, 19 en 33 het die pH-waardes nie veel verander met die verwydering van die organiese materie nie en is 'n direkte vergelyking moontlik om die effek van organiese materie alleen te bepaal. In hierdie drie monsters het een gram koolstof respektiewelik 0.48, 0.83 en 0.63 mg Cu geadsorbeer. Hierdie waardes is laer as die 2.2 mg

* Gedeelte van proefskrif van die senior outeur deur die Universiteit van die Oranje-Vrystaat goedgekeur vir die graad DSc (Landbou).

¹ Professor in Grondkunde, Landboufakulteit, Universiteit van die Oranje-Vrystaat, Bloemfontein.

TABEL 1 Vergelyking van die adsorpsie en verplaasbaarheid van koper deur 'n aantal gronde in die teenwoordigheid en afwesigheid van organiese materie

Organiese materie verwyder				Organiese materie teenwoordig				
Geadsorbeerde Cu ($\mu\text{g/g}$)	Nie-verplaasbare Cu ($\mu\text{g/g}$)	pH		Geadsorbeerde Cu ($\mu\text{g/g}$)	Nie-verplaasbare Cu ($\mu\text{g/g}$)	pH	C (%)	Klei (%)
6	30.0	6.2	5.20	277.0	23.0	5.00	1.52	6.8
9	88.0	12.2	5.53	503.0	70.8	5.55	2.73	28.3
10	520.0	102.2	6.62	546.0	86.8	6.00	1.53	33.2
16	20.0	1.4	5.38	501.0	7.0	5.55	0.84	5.3
18	48.0	14.6	5.30	126.0	0.0	4.75	0.71	11.5
19	180.0	48.6	5.95	534.0	79.2	6.00	1.34	21.4
28	60.0	7.2	5.28	222.0	2.4	4.90	1.55	22.0
29	102.0	16.6	5.38	279.0	3.2	5.10	2.27	36.0
30	24.0	0.0	5.13	117.0	7.4	4.85	0.75	5.4
33	108.0	19.0	5.53	477.0	52.0	5.55	1.84	25.8
41	52.0	15.6	5.38	146.0	0.0	4.55	1.11	6.4
43	36.0	9.0	5.20	117.0	13.0	4.80	0.52	6.4
Gem	105.7	21.1	5.49	312.1	28.7	5.22	1.39	17.4

Cu per gram C wat deur Pratt, Bair & McLean (1964) gevind is. In die huidige ondersoek is egter met relatief lae koper-konsentrasies gewerk, om die moontlikheid van presipitasie uit te skakel. Die maksimum bindingsvermoë van die organiese materie is dus nie gemeet nie.

Wanneer die korrelasie-data (Tabel 2) beskou word, is dit duidelik dat die spesifieke adsorpsie van koper deur gronde afhanklik is van veral die pH van die gronde. 'n Hoogs-betekenisvolle verwantskap tussen totale geadsorbeerde koper en pH en nie-verplaasbare koper en pH is deurgaans in die afwesigheid en teenwoordigheid van organiese materie gevind.

In alle gevalle maak die nie-verplaasbare koperfraksie blykbaar 'n spesifieke deel uit van die totale hoeveelheid geadsorbeerde koper, afhanklik van die pH van die grond soos duidelik uit Figure 1 en 2 blyk.

Figuur 1 toon aan dat spesifieke adsorpsie van koper deur gronde in die afwesigheid van organiese materie slegs bokant 'n pH van ongeveer 5.1 plaasvind. In die teenwoordigheid van die organiese fraksie (Figuur 2) kan heelwat koper egter ook by 'n laer pH geadsorbeer word. Hierdie

koper word waarskynlik slegs deur die organiese materie gekomplekseer en is grootliks verplaasbaar met 2.5 persent asynsuur soos in Figuur 2 gesien kan word.

TABEL 2 Verwantskap tussen die geadsorbeerde koperfraksies pH en C-inhoud van 12 grondmonsters

Verwantskap tussen	Korrelasi: oëff (r)
(a) Afwesigheid van organiese materie	
Geadsorbeerde Cu en pH	0.963**
Nie-verplaasbare Cu en pH	0.973**
Geadsorbeerde Cu en nie-verplaasbare Cu	0.982**
(b) Organiese materie teenwoordig	
Geadsorbeerde Cu en pH	0.959**
Nie-verplaasbare Cu en pH	0.869**
Geadsorbeerde Cu en nie-verplaasbare Cu	0.935**
Geadsorbeerde Cu en %C	0.679*
Nie-verplaasbare Cu en %C	0.485

** betekenisvol by P0.01 ($r = 0.708$)
* betekenisvol by P0.05 ($r = 0.576$)

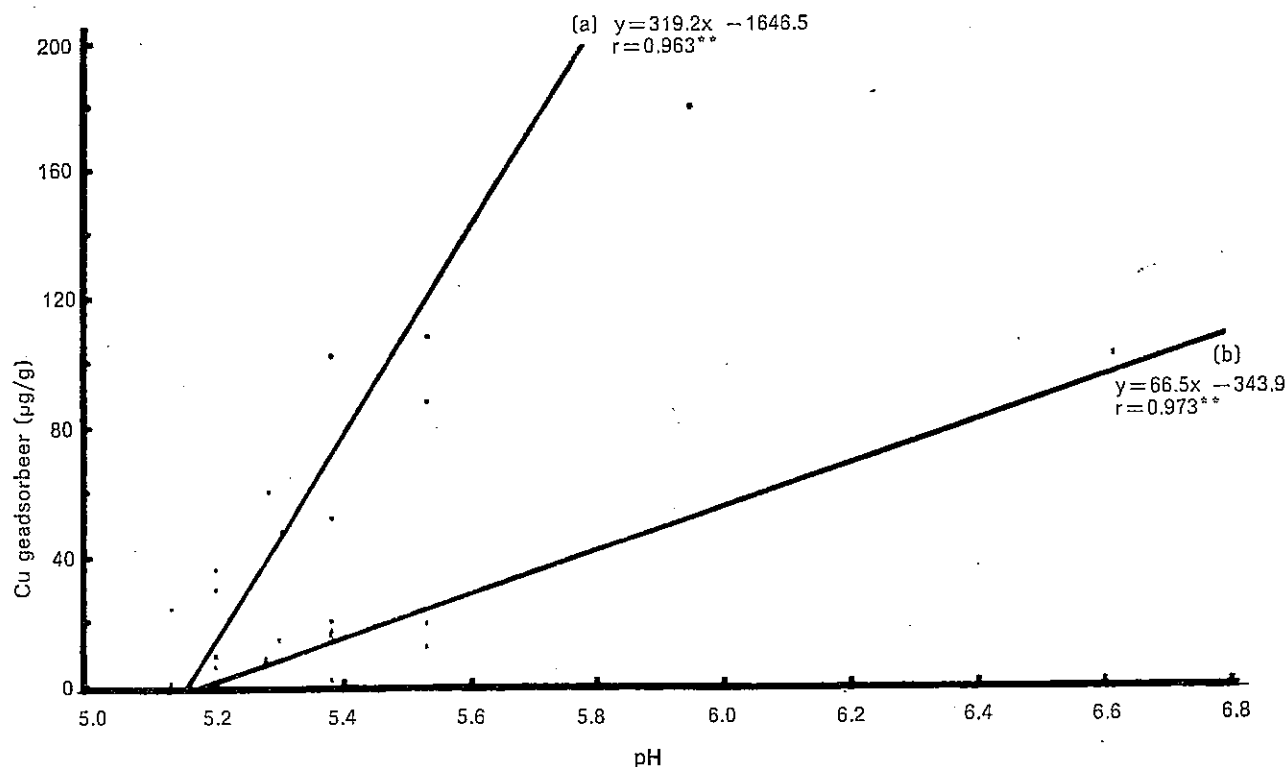


Fig 1 Die effek van grond-pH in die afwesigheid van organiese materiaal op (a) die spesifieke adsorpsie van Cu en (b) die nie-verplaasbare Cu-fraksie

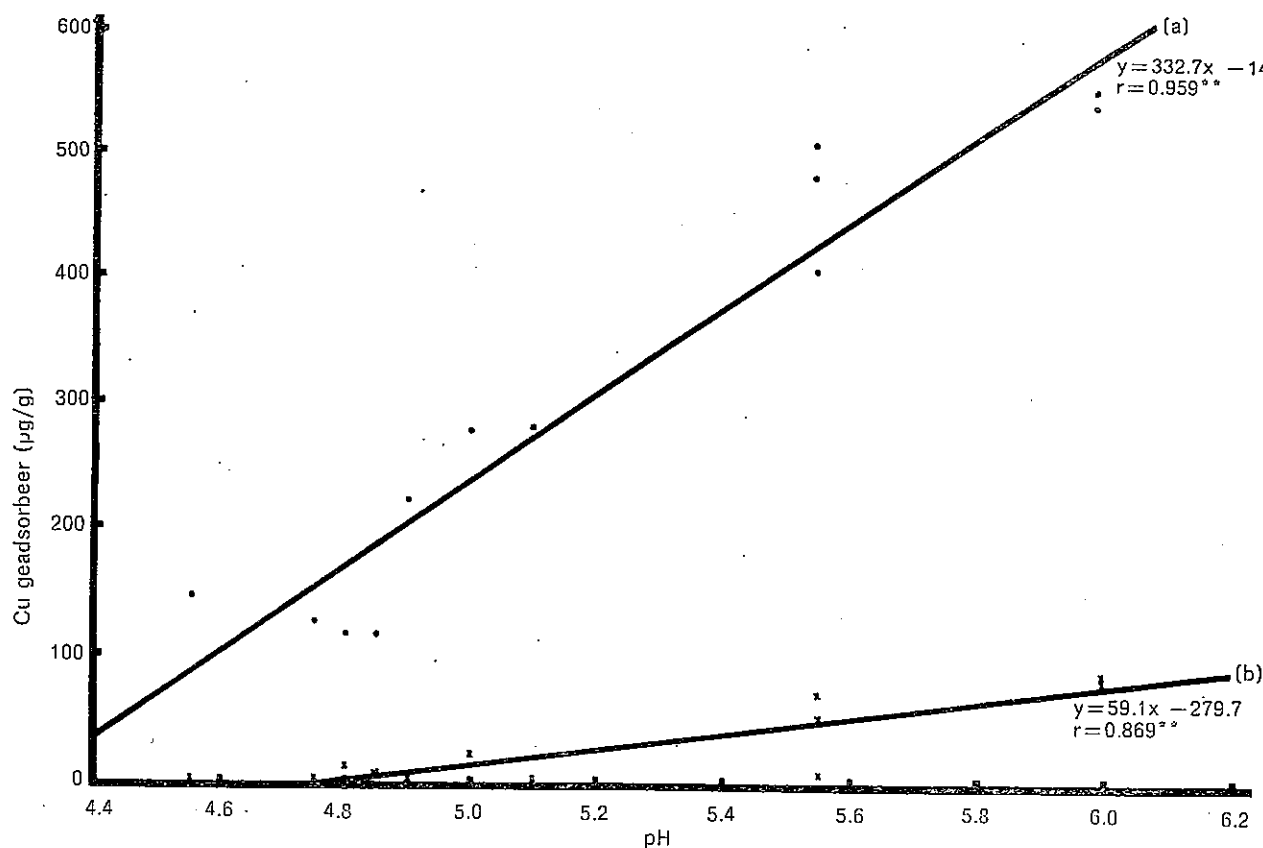


Fig 2 Die effek van grond-pH in die teenwoordigheid van organiese materiaal, op (a) die spesifieke adsorpsie van Cu en (b) die nie-verplaasbare Cu-fraksie

Die bydrae van die klei-inhoud tot die adsorpsie van koper is bepaal deur die adsorpsie van dié monsters wat ongeveer dieselfde pH het (nadat die organiese materie verwyder is), te korreleer met hul klei-inhoud. Vir hierdie doel is agt monsters (nos 6, 16, 18, 28, 29, 30, 41 en 43) gebruik waarvan die pH-waardes min verskil ni van pH 5.13 tot 5.38. 'n Hoogsbetekenisvolle korrelasie van 0.934 tussen persentasie klei en totale Cu-geadsorbeer is gevind. Aangesien hierdie monsters geen organiese materie bevat nie en ongeveer dieselfde pH het, was slegs hul klei-gehaltes 'n variërende faktor. Klei-inhoud lewer dus tesame met pH en organiese materie 'n bydrae tot die spesifieke koperadsorpsievermoë van gronde.

Uit hierdie data is dit duidelik dat wanneer koper op 'n grond beland, die oorgrote hoeveelheid deur die organiese materiefraaksie gebind sal word. In die afwesigheid van organiese materie is gemiddeld 106µg Cu per gram grond geadsorbeer by 'n gemiddelde pH van 5.5, terwyl 21.1µg Cu per gram grond nie-verplaasbaar is nie. In die teenwoordigheid van die organiese materie daarenteen, is 287µg Cu per gram grond geadsorbeer by 'n laer gemiddelde pH (5.2), terwyl 28.7µg Cu nie verplaas kon word nie. Die organiese materie het dus veral die totale adsorpsiekapasiteit aansienlik vergroot (2.7 keer), terwyl die nie-verplaasbare fraksie slegs 1.4 keer vergroot is. Verder bestaan 'n reglynige positiewe verwantskap tussen hoeveelheid koper geadsorbeer en pH van die grondmonster. 'n Toename in die klei-inhoud van die monster gaan ook gepaard met 'n toename in die spesifieke adsorpsiekapasiteit van die monsters.

Summary

SPECIFIC ADSORPTION OF COPPER BY A NUMBER OF SOILS

The specific adsorption capacity of these soil samples varies from 117 to 546µg Cu per gram of soil. A maximum

of 87µg of the adsorbed Cu fraction was not displaceable by 2.5 per cent acetic acid. Factors which mainly determine the specific adsorption of copper by these soils, are organic matter content, pH and clay content.

The removal of the organic matter fraction reduces the specific adsorption capacity of most of these soils, in spite of a small increase in pH. In the presence of organic matter, copper was adsorbed at a pH as low as 4.55 whereas in the absence of the organic matter fraction adsorption took place only above pH 5.1. The size of the non-displaceable copper fraction was also determined by factors like pH, organic matter content and total specific adsorption capacity.

Verwysings

- BROADBENT, F. E. & OTT, J. B., 1957. Soil organic matter metal complexes. I Factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.* 83, 419-427.
- HODGSON, J. F., 1960. Cobalt reactions with montmorillonite. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* 24, 165-168.
- JACKSON, M. L., 1956. *Soil chemical analysis: Advanced course.* Madison: Univ. of Wisconsin.
- McKENZIE, R. M., 1967. The adsorption of cobalt by manganese minerals in soils. *Aust. J. Soil Res.* 5, 235-246.
- MITCHELL, R. L., 1955. Trace elements. In *Chemistry of the Soil*, by F. E. Bear. Amer. Chem. Soc. Monogr. no. 126, 253-258.
- PRATT, P. F., BAIR, F. L. & McLEAN, G. W., 1964. Nickel and copper chelation capacities of soil organic matter. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci., Bucharest, Rumania*, 3, 243-248.
- TILLER, K. G., 1961. Specific sorption of some heavy metal cations by pure minerals and soil clays. PhD-Thesis, Univ. Cornell.
- TILLER, K. G. & HODGSON, J. F., 1962. The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. *Proc. 9th Nat. Congr. Clays & Clays Min. Monograph no. II*, 393-403.