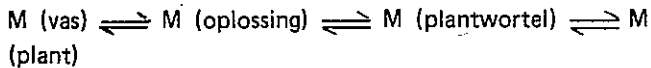


REAKSIES VAN TOEGEDIENDE FOSFOR DRAERS IN GRONDE

J H GROBLER, Departement Bodemkunde Potchefstroomse Universiteit
vir Christelike Hoër Onderwys

Inleiding

'n Lewende plant met sy wortels in die grond vorm met betrekking tot anorganiese voeding 'n oop sisteem, waarin voedingsione aanhoudend van die een kant verwyder word (vaste fase) en by die ander end ophoop (die plant) (Fig 1).



Die vaste fase is die reservoir van meeste plantvoedingstowwe en bevat ook die aktiewe oppervlak wat die konsentrasie van ione in die grondoplossing bepaal. In bostaande vergelyking is dit aangedui met M(vas). Die hoeveelheid M(vas) bestaan self uit komplekse mengsel van chemiese verbindings wat in hulle kristalroosters of op hulle oppervlakte dieselfde voedingselement kan bevat. Die hoeveelheid van 'n plantvoedingselement wat in die vaste fase aanwesig is kan as die kapasiteitsfaktor beskou word.

In bostaande vergelyking word die konsentrasie van die ioon in die grondoplossing met M(oplossing) aangedui. Die vloeibare fase van die grond dien meesal nie as reservoir vir voedingsione nie. Die konsentrasie van 'n ioon in die grondoplossing verteenwoordig die intensiteitsfaktor, wat in die ioonopname-sisteem die drywende krag vorm tot ioonopname deur plante. Die P-konsentrasie in die grondoplossing is gewoonlik van die orde van $10^{-5}M$ tot $10^{-6}M$. 'n Goeie oes sal van 25 tot 50 kg P per hektaar bevat. As ons 'n voggehalte van 20 persent in die grond aanvaar is dit duidelik dat daar op enige gegewe moment nie genoeg P in die grondoplossing is om vir meer as enkele ure in die gewas se behoefte te voorsien nie. Die grondoplossing sal verskeie kere per dag of selfs meer as een keer per uur aangevul moet word, om in die behoefte van die gewas te voorsien. Die voortdurende vernuwing van die grondoplossing met fosfaat en die peil van fosfaat wat in die oplossing gehandhaaf word karakteriseer die grond/fosfaatsisteem.

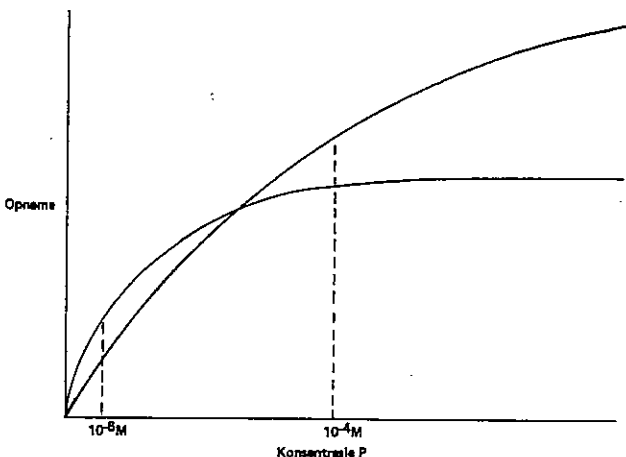
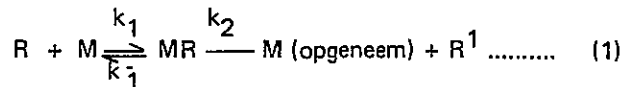


Fig 1

Die vernuwingpatroon sal aansienlik verskil van grond tot grond en sal ook aangepas wees by die onttrekkingstempo deur die plantwortel. Dit is dus van belang om eers kortliks by die opname deur plantwortels stil te staan.

Fosfaatopname deur plante

Die onttrekking van fosfaat deur plante uit die grond is die drywende krag om die reaksie van links na regs te laat verloop. Die opname deur die lewende selle uit die oplossing, transpirasiestroom of die sogenaamde AFS ('apparent free space') kan voorgestel word deur die draermodel of 'carrier'-hipotese. Ek wil nie op die besonderhede ingaan nie, maar alleen daarop wys dat die model 'n verklaring bied vir die verwantskap tussen die fosfaat-ioonkonsentrasie in die oplossing en die hoeveelheid wat opgeneem word. Die eenvoudige model kan soos volg voorgestel word:



As die konsentrasie van M verhoog word sal die maksimum opnamesnelheid, V_{max} verkry word as die konsentrasie van MR gelyk is aan die maksimum konsentrasie van die draer wat aanwesig is ΣR dws wanneer $\{MR\} = \{\Sigma R\} \dots(2)$

Volgens die wet van massawerking is

$$\frac{\{R\}\{M\}}{\{MR\}} = \frac{k_1 + k_2}{k_1} = K_m \dots\dots\dots (3)$$

Volgens vergelyking (1) is die snelheid van opname van M, $V = k_2 \{MR\}$ en die maksimumopnamesnelheid is dan $V_{max} = k_2 \{\Sigma R\} \dots\dots\dots (4)$

Die hoeveelheid draer, R, wat te enige tyd beskikbaar is $\{R\} = \{\Sigma R\} - \{MR\} \dots\dots\dots (5)$

$$V = -K_m \frac{V}{\{M\}} + V_{max} \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{en } \frac{1}{V} = \frac{1}{\{M\}V_{max}} - K_m + \frac{1}{V_{max}} \dots\dots\dots (7)$$

Die grafieke van V teenoor $\frac{V}{\{M\}}$ en $\frac{1}{V}$ teenoor $\frac{1}{\{M\}}$ is reguitlyne waaruit V_{max} en K_m bereken kan word. Vir fosfaat (trouens vir meeste ione) is twee draers aangetoon, een by lae en een by hoë konsentrasies in die oplossing. In die fosfaatsisteem is twee verskillende metaboliese produkte reeds bepaal vir garswortels.

Die algemene opnamepatroon van fosfaat teenoor die konsentrasie vertoon 'n Langmuir-tipe kromme. (Kyk Fig 1) Die draer-hipotese kan dmv 'n bakkiespomp model voorgestel word. (Kyk Fig 2).

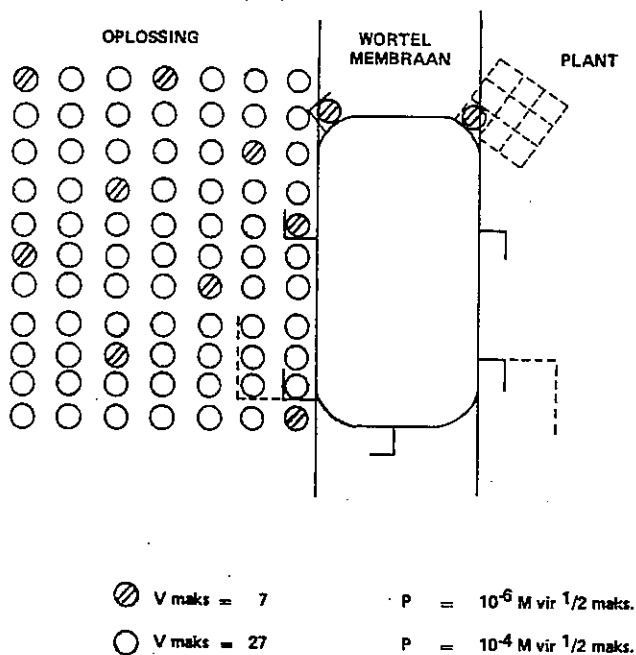


Fig 2 Skematiese voorstelling van draer meganisme

Die draer vir lae konsentrasies sal dus betreklik gou versadiging bereik waarna die draer vir hoër konsentrasies eers effektief in werking kom. Dit is verder duidelik dat H_2PO_4 die oorwegende vorm is waarin die fosfaat in die grondoplossing aanwesig is en deur die plant opgeneem word. Die sukses van fosfaatvoeding sal dus grootliks afhang van die instandhouding van voldoende konsentrasie H_2PO_4 in die grondoplossing om dié te vervang wat deur die plantwortels opgeneem word.

Die konsentrasies van fosfaat wat nodig is vir halfversadiging van die draers is van die order van $10^{-6}M$ vir die lae konsentrasies en $10^{-4}M$ vir die relatief hoë konsentrasies. By 20 persent vog verteenwoordig dit 0,012 kg P (0,006 dpm) en 1,2 kg P (0,6 dpm) per ha respektiewelik. Om die fosfaatmetabolisme instand te hou sal bestendige en doeltreffende aanvullings-tempo uit die vaste fase gehandhaaf moet word.

Fosfaatvoorsiening uit die vaste fase

Pogings om die fosfaatvoorsiening uit die vaste fase aan die grondoplossing dws die ewewigsreaksies tussen die grondwater en grond plus kunsmis, te beskryf het veral twee vorms aangeneem. Die eerste is oplosbaarheidsprodukte en chemiese potensiaal en tweedens oppervlakte-adsorpsievergelyking. Om enigszins 'n begrip te kan vorm van die reaksies wat tussen toegediende misstowwe en die grond plaasvind is dit nodig dat ons 'n begrip sal hê van die twee tipes reaksies. Die voorsiening van P uit die organiese fraksie van die grond deur biologiese omsettinge word buite rekening gelaat omdat dit aanvaar word dat dit prakties 'n baie geringe rol speel.

Oplosbaarheidsprodukte

Die basiese beginsel in die verband is eenvoudig. As die fosfaatverbinding in die vaste fase geïdentifiseer kan word

en sy oplosbaarheidsproduk bepaal word, dan kan die konsentrasie in die grondoplossing te alle tye bereken word omdat die oplosbaarheidsproduk 'n konstante is. Die algemene vergelyking vir enige swak oplosbare sout $MxAy$ in teenwoordigheid van onopgeloste sout is soos volg:

$$\{M\}^x \times \{A\}^y = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (8)$$

As dit in die vorm van logaritmes geskryf word:

$$x \log \{M\} + y \log \{A\} = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (9)$$

As ons verder die skryfwyse van p vir $-\log$ soos by $pH = -\log \{H\}$, aanvaar kan ons die oplosbaarheidsproduk soos volg skryf:

$$x pM + y pA = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (10)$$

Op die wyse kan die oplosbaarheid van verskillende grondfosfate bereken word:

(i) Vir kalsiumfosfate:

$$n(pH_2PO_4 + \frac{1}{2} p Ca) - m(pH + \frac{1}{2} p Ca) = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (11)$$

waar n en m afhang van die aard van die kalsiumverbinding. Vir dikalsiumfosfaat $CaHPO_4$ is $n=m=1$; vir hidroksieapatiet $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is $n=3/7$ en $m=1$; vir trikalsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ is $n=2$ en $m=4$.

(ii) Vir yster- en aluminiumfosfate:

$$(pH_2PO_4 + \frac{1}{3} p Al) - 2 (pH - \frac{1}{3} p Al) = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$(pH_2PO_4 + \frac{1}{3} p Fe) - 2 (pH - \frac{1}{3} p Fe) = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots (13)$$

By normale pH (5-7) is meer as 90 persent van alle P in die grondoplossing in die vorm van H_2PO_4 aanwesig en derhalwe word die oplosbaarheidsvergelykings in die vorm van pH_2PO_4 geskryf.

As die pH en die konsentrasie van of Ca, Al of Fe bekend is kan die H_2PO_4 konsentrasie maklik voorspel word. Hoewel die beginsel eenvoudig is, is die toepassing daarvan nie so eenvoudig nie. In die volgende twee diagramme word die verloop van die pH_2PO_4 konsentrasie by konstante Ca en Al konsentrasies geïllustreer. (Kyk Fig 3 en 4).

As ons nou die aanvaarbare aanname maak dat die Ca- en/of Al-konsentrasies konstant is in die grondoplossing en ons meet die pH, kan uit die diagramme sekere benaderde afleidings gemaak word. Uit Figuur 3 by 'n Ca-konsentrasie van $10^{-3}M$ dws $pCa=3$ kry ons dan by $pH=5$ ($pH - \frac{1}{2}pCa=3,5$) dat ons by die punt is waar dikalsiumfosfaat ook begin presipiteer en $pH_2PO_4 + \frac{1}{2}pCa=3,2$

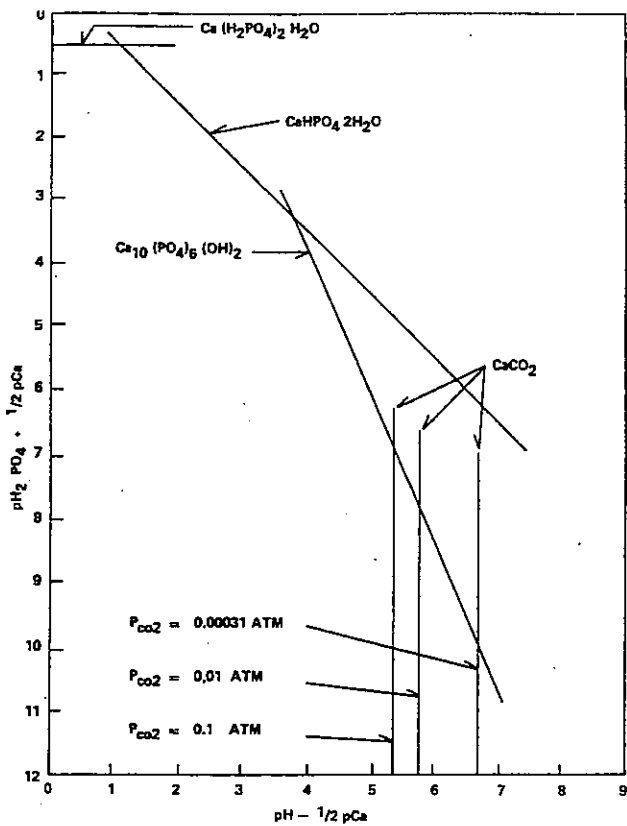


Fig 3

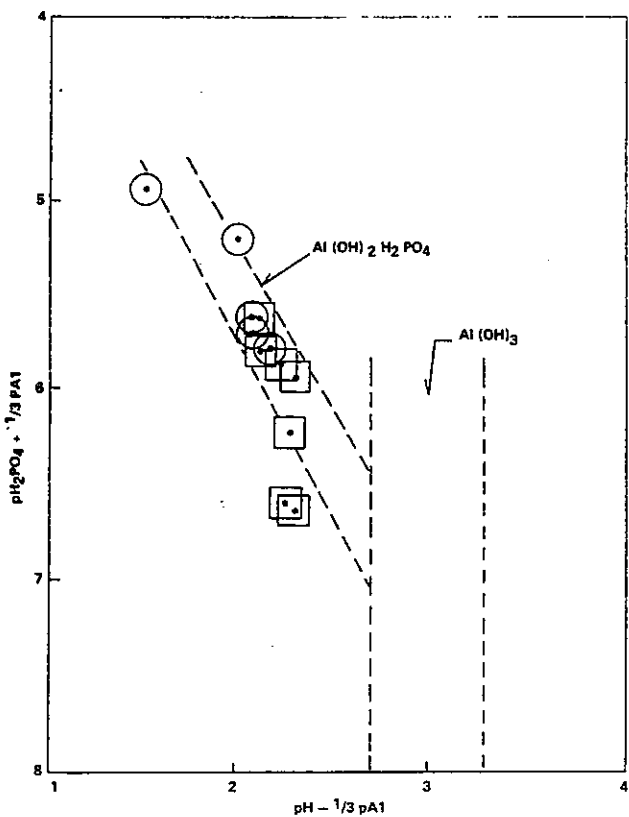


Fig 4

dws $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 1,8$ of $\text{H}_2\text{PO}_4 = \pm 10^{-2}\text{M}$. By $\text{pH} = 7,8$ sal CaCO_3 begin presipiteer en is $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 5,5$ of $\text{H}_2\text{PO}_4 = 3 \times 10^{-6}\text{M}$, by $\text{pH}=6$ is $\{\text{H}_2\text{PO}_4\} = 10^{-4}\text{M}$.

As dieselfde sisteem gekarakteriseer sou kon word deur aluminiumfosfaat en ons sou aanvaar dat die Al-konsentrasie 10^{-6}M is dan sou en by $\text{pH} = 4$ 'n $\{\text{H}_2\text{PO}_4\} = 5 \times 10^{-5}\text{M}$ by $\text{pH} = 5$ sal $\text{Al}(\text{OH})_3$ al begin presipiteer en sal die H_2PO_4 -konsentrasie by ongeveer 10^{-5}M konstant bly.

Niemand het egter nog tot dusver daarin kon slaag om met sekerheid die bestaan van 'n fosfaatverbinding wat as dominante spesie die konsentrasie van fosfaat in die grondoplossing beïnvloed, te identifiseer nie en tweedens sou volgens die beginsels, verdunning geen invloed op die konsentrasie van P moes uitoefen nie en tog kom verandering van P-konsentrasie met verdunning in baie gronde voor.

Schofield het in die verband die fosfaatpotensiaal begrip ingevoer om die grondfosfaatstelsel te beskryf. Hy het naamlik voorgestel dat die $\text{pH}_2\text{PO}_4 + p\text{Ca}$ in 'n $0,005\text{M}$ CaCl_2 -oplossing dws by bekende $1/2\text{pCa}$, as karakteriserend van gronde beskou word.

Beide die benaderings is nie baie suksesvol om die grondfosfaatsisteem te beskryf nie, omdat gelyktydige oplosbaarheidsewewigte optree, en omdat adsorpsiereaksies die presipitasie reaksies en oplosbaarheidsprodukte beïnvloed. Om een grond van die ander te onderskei tov die dominerende fosfaat-chemie, sou dit van nut wees om te weet dat die een grond op die dikalsiumfosfaatoplosbaarheidslyn val terwyl 'n ander met die dihidrosie-ferri-fosfaat-oplosbaarheidslyn ooreenstem. Dit sou kon help om gronde te onderskei omdat dit die finale produk moet wees wat ookal die tussen stadia is, wanneer een of ander fosfaatdraer toegedien word.

Adsorpsieverskynsels

Adsorpsie is 'n oppervlakte verskynsel, dws adsorpsiereaksies vind plaas op die oppervlakte van vaste deeltjies. Die verband tussen die hoeveelheid van die stof wat geadsorbeer word en die konsentrasie in die oplossing (of omgekeerd) toon 'n tipiese Langmuir-isoterm. 'n Groot aantal navorsers het aangetoon dat die voorsiening van P aan die grondoplossing deur adsorpsie vergelykings beskryf kan word. Die tipiese van die Langmuir vergelyking is dat dit twee konstantes bevat wat die adsorpsiemaksimum en die adsorpsie energie respektiewelik beskryf. Die vergelyking toon groot ooreenkoms met dié vir P-opname volgens die draerhipotese.

$$P_{\text{ads}} = K_p \frac{P}{\{P\}} + P_{\text{maks}} \quad \dots \dots \quad (14)$$

waar P_{ads} die hoeveelheid P is wat deur die grond geadsorbeer is by 'n konsentrasie (P), P_{maks} die maksimum is wat geadsorbeer kan word en K_p is 'n skynbare disosiasie-konstante wat verband hou met die adsorpsie energie. (Sien Fig 5).

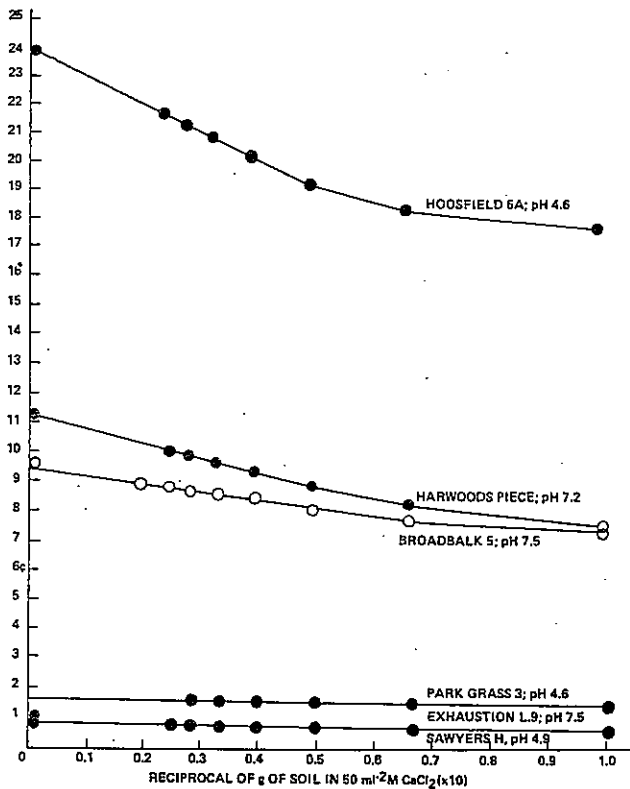


Fig 5

Die belangrikste aspek van die adsorpsie model is dat daar 'n definitiewe verband bestaan tussen die hoeveelheid wat geadsorbeer is en die konsentrasie van P in die ewewig-oplossing. Uit Figuur 5 kan bv afgelei word dat as 'n grond 'n P-adsorpsiemaksimum van $10 \times 10^{-5} \text{M}$ P per gm grond het (200 kg per 2 000 000 kg) dan sal by 50 persent versadiging die ewewigskonsentrasie $5 \times 10^{-6} \text{M}$ P liter wees. By 85 persent versadiging sal dit $3 \times 10^{-6} \text{M}$ P per liter wees. Die betekenis van adsorpsie vir toegediende P is daarin geleë dat hoe meer P toegedien word hoe meer word geadsorbeer. Dit blyk dat by hoër konsentrasies 'n hoër adsorpsie maksimum optree, sodat die ewewigskonsentrasie altyd laag bly. Die laagste adsorpsie-maksima verskil vir verskillende gronde en waardes tussen 10 en 33 mg P per 100 gm grond is gevind (200 tot 700 kg per hektaar).

Die verwagte reaksies van toegediende fosfaatmisstowwe

Fosforhoudende kunsmisstowwe word prakties almal as vastestowwe aan die grond toegedien. Die voorafgaande besprekings oor die reaksie tussen die vaste fase en die grondoplossing kan dus ook as uitgangspunt geneem word by die bespreking van moontlike reaksies tussen die toegediende kunsmis en die grondoplossing. Ons wil ten slotte weet hoeveel van die kunsmis vir die plant beskikbaar kom. Die moeilikheid met die interpretasie is geleë daarin dat beide meganismes in alle gronde optree. As ons kon vasstel dat 'n bepaalde grond gekenmerk word deur oorwegend oplosbaarheidsoorwegings van kalsiumfosfate, aluminiumfosfate of ysterfosfate dan sou ons al sekere afleidings kon maak.

Daar is aanduidings dat in sekere gronde oplosbaarheids-ewewigte oorheers. Uit Figuur 6 is dit duidelik dat verdunning geen of weinig invloed op die P-konsentrasie van die grondoplossings van sekere gronde het nie. Dit is verder duidelik dat pH as sulks nie deurslaggewend vir die tipe reaksie is nie.

Reaksies van toegediende misstowwe

Eerstens kan ons dan afleidings maak of probeer maak aangaande moontlike reaksies van toegediende fosforhoudende misstowwe op 'n grond wat deur kalsiumfosfaat-oplosbaarheidsreaksies getipeer word. Hiervoor kan ons weer na Fig 3 kyk. As ons 'n oplosbare fosfaatmisstof toedien sal die H_2PO_4 -konsentrasie konstant bly by 'n pH reeks van 1,5 tot ongeveer 3,5 wat ooreenkom met die pH van 'n versadigde oplossing van superfosfaat. Reeds by 'n pH van 2,5–3,0 begin dikalsiumfosfaat presipiteer en daal die H_2PO_4 -konsentrasie van by 1 M tot $10^{-1,5} \text{M}$. By pH 5 begin hidroksie-apatiet presipiteer en daal die H_2PO_4 -konsentrasie vinnig tussen pH 5,0 en 6,5 tot 10^{-5}M waarna kalsiumkarbonaat begin presipiteer.

As Al- en Fe-fosfate ook presipiteer sal die konsentrasie P in die grondoplossing nog vinniger daal met styging in pH. In 'n proef waar 24 jaar agtereenvolgens 53 kg/ha superfosfaat op dieselfde perseel toegedien is, is gevind dat die $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 5,64$ en die teoretiese waarde vir fluoorapatiet is 5,62; vir variëet (Al-fosfaat) = 5,22 en Fe-fosfaat = 5,50. Dit wil dus voorkom asof die persele ewewig bereik het met die toegediende oplosbare P wat tot 'n baie lae P-konsentrasie aanleiding gegee het.

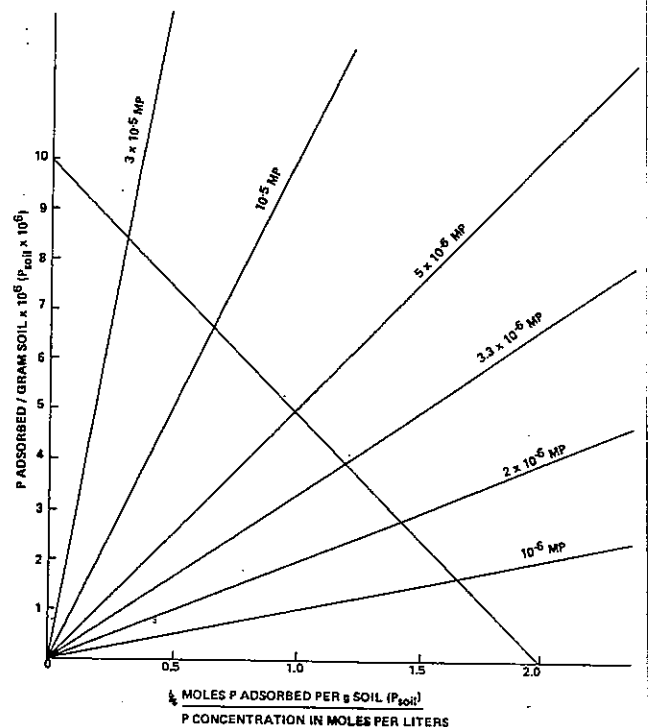


Fig 6

As dikalsiumfosfaat by so 'n tipe grond toegevoeg word soos in Fig 3 beskryf sal die H_2PO_4 -konsentrasie ook maar aanpas by die Ca-konsentrasie en die pH of waar Fe en Al aanwesig is ook by pFe en pAl.

Dieselfde sou geld vir enige swak oplosbare P-bemestingstof. In alle gevalle word die grondoplossing se P-konsentrasie volkome beskryf deur pH, pCa, pAl en pFe.

As ons in die tweede plek 'n grond beskou waar die P-reaksies suiwer deur adsorpsiemeganismes bepaal word, dan kan ons verwag dat die toediening van P-bemestingstowwe heel ander konsentrasie-veranderinge tot gevolg sal hê. Dit word in 'n grondsisteem aangedui deurdat P-konsentrasie met verdunning verander soos afgelei kan word uit 'n tipiese adsorpsiekromme soos Figuur 1.

Die eenvoudigste geval kan ons beskou waar 'n oplosbare verbinding as 'n waterige oplossing toegedien word sodat die P-konsentrasie eweredig met die grond in aanraking sal kom. Van Figuur 5 kan ons dan aflei dat as die vloeibare kunsmis $3 \times 10^{-5}M$ P bevat, dat die grond se adsorpsie vermoë 85 persent versadig sal wees, terwyl $10 \times 10^{-5}M$ of sterker 100 persent versadiging tot gevolg sal hê. Verdere toevoeging van oplosbare P sal uitloging of versadiging van die dieper lae tot gevolg hê. By hoër konsentrasies sal ook P-verliese kan optree.

Toediening van oplosbare fosfate in 'n band of in korrelvorm sal by 'adsorpsiegronde' dus ook tot lokale hoë konsentrasies en dus eventuele uitloging kan lei. Dit is egter gevind dat alle gronde wat tot dusver ondersoek is, nog 'n adsorpsiemaksimum besit wat vir hoë P-konsentrasies geldig is en dus sorg dat selfs by toediening van gekonsentreerde P-oplossings die grondoplossing se P-konsentrasie effektief verlaag word. Die lyn van Figuur 5 is in werklikheid dus twee lyne soos in Figuur 7.

Toediening van wateroplosbare fosfate soos dikalsiumfosfaat en trikalsiumfosfaat kan beskou word as die by-

voeding van 'n versadigde adsorbens. Die P- wat aan die oppervlakte-groepe verbonde is sal maklik gedesorbeer kan word, terwyl dit ook maklik P sal adsorbeer. Die 'maksimum adsorpsievermoë' sal in 'n hoë mate afhang van die soortelike oppervlak van die stof (dws die fynheidsgraad).

In adsorpsiesisteme kan die P-konsentrasie in die grondoplossing afgelei word as die persentasie versadiging, die P_{maks} en K_p bekend is vir altwee die adsorpsiestelsels wat in elke grond aanwesig is.

Dit is hoogs onwaarskynlik dat slegs die een of die ander P-stelsel in enige grond aanwesig is. In die grond wat Grobler (1970) bestudeer is en waarin dit wou voorkom asof die toegediende superfosfaat verander het tot die grond se P-konsentrasie deur fluoorapatiet bepaal is, het verdere toevoeging van H_2PO_4 tot 'n styging in die P-konsentrasie in ooreenstemming met 'n adsorpsie meganisme vertoon soos in Tabel 1 aangetoon word.

Dit is egter duidelik dat of daar presipitatie of adsorpsie plaasvind die ewewigoplossing in enige grond, se konsentrasie is te laag om aan die behoefte van die gewas te voorsien tensy daar gedurig effektiewe aanvulling plaasvind.

Hierdie vraagstuk van lewering is deur Fried & Shapiro (1956) ondersoek en dit het geblyk dat sogenaamde hoë fikserende gronde dws gronde waar oplosbaarheidsisteme oorheers die P-konsentrasie van die grondoplossing konstant gebly het vir agtereenvolgende ekstraksies, terwyl waar adsorpsie ook 'n rol gespeel het, geleidelike uitputting en dus afname in die P-konsentrasie plaasgevind het. Kyk Figuur 7.

Samevattend kan dus beweer word dat om die fosfaatstelsel van 'n grond te tipeer haas onmoontlik is. By toediening van oplosbare fosfaatmisstowwe vind in alle waarskynlikheid 'n kompleks van reaksies plaas waaronder presipitatie en adsorpsie. Dit is baie moontlik dat adsorpsie 'n voorloper is van kristallisatie. Die adsorpsiemeganisme wat sorg vir die beskerming van oplosbare P teen algehele presipitatie is dus 'n belangrike grondreaksie.

Waar minder oplosbare P-misstowwe hoofsaaklik die rol van 'n versadigde tipe adsorpsiekompleks speel, is die soortelike oppervlak of die fynheidsgraad van deurslaggewende belang. Waar die P-status van gronde met die tipe kalsiumfosfate tot so 'n mate opgebou is dat dit die ander oplosbaarheidsreaksies oorheers, sal dit sorg vir 'n bestendige betreklik lae H_2PO_4 -konsentrasie veral by pH waardes tussen 5 en 6.

Vir die behoorlike interpretasie van verskille in opbrengsresultate agy die toediening van verskillende fosfaatdraers moet in die eerste instansie gelet word daarop dat die grond dieselfde is, dat die fisiese toestand van die misstowwe dieselfde is, dat die metode van toediening dieselfde is en dat die gewas dieselfde omgewingstoestande ondervind het.

Verwysings

GROBLER, J.H., 1970. Invloed van superfosfaatbemesting op fosfaatbinding deur 'n lateritiese grond. Tydskr. Nat. Wet. Des.

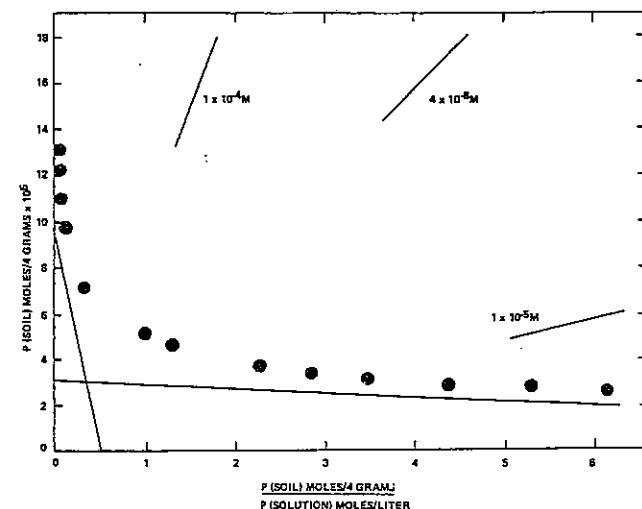


Fig 7