'N STUDIE VAN DIE REAKSIEKINETIKA VAN FOSFAATSORPSIE DEUR TWEE GRONDSERIES

deur

Ockert Johannes van der Walt
M. (Agric.) (Inst. Agrar.)

VOORGELÊ TER VERVULLING VAN 'N DEEL VAN DIE VEREISTES VIR DIE GRAAD

M.Sc.

IN DIE FAKULTEIT NATUURWETENSKAP
(Departement Bodemkunde)

POTCHEFSTROOMSE UNIVERSITEIT VIR C.H.O.

Potchefstroom
Januarie 1976

INHOUD

		BLADSY
HOOFSTUK I	MOTIVERING EN DOELSTELLINGS	1
1.1	INLEIDING	1
1.2	DIE GROND AS FOSFORRESERVOIR	3
1.3	TEORETIESE BESKOUING VAN DIE EWEWIG-REAKSIES WAARAAN FOSFOR IN DIE GROND DEELNEEM	7
1.3.1	Oplosbaarheidsewewigte	7
	(i) Homogene ewewigte	8
	(ii) Heterogene ewewigte	10
1.3.2	Adsorpsie-ewewigte	14
1.3.2.1	Die aard en meganisme van P-adsorp-sie	15
1.3.2.2	Meting van P-adsorpsie	19
1.3.2.3	Fosfaatsorpsievergelykings	20
	(i) Die Freundlichvergelyking ...	21
	(ii) Die Langmuirvergelyking	22
1.4	MOTIVERING VAN ONDERSOEK	23
1.5	DOEL VAN ONDERSOEK	26
HOOFSTUK II	MATERIAAL EN METODES	28
2.1	DIE KEUSE VAN DIE GRONDE	28
2.2	BESKRYWING VAN GROND EN VASSTELLING VAN GRONDSERIES	29
2.3	DIE NEEM VAN GRONDMONSTERS VIR P-SORPSIESTUDIES	33
2.4	DIE MERK VAN DIE GRONDMONSTERS	33
2.5	VOORBEREIDING VAN DIE GRONDMONSTERS	34
2.6	BEPALING VAN FOSFORSTATUS VAN DIE MONSTERS	34

BLADSY

2.7 pH EN WEERSTAND VAN DIE MONSTERS. 35

2.8 SORPSIE VAN FOSFOR DEUR DIE GROND 35

2.8.1 Die ondersoek na die invloed van tyd en fosforstatus van die grond op P-sorpsie 35

2.8.2 Die ondersoek na die kenetika van fosfaatsorpsie deur die grond . 36

HOOFSTUK III DIE INVLOED VAN P-STATUS OP DIE FOSFAATSORPSIE DEUR TWEE GROND-SERIES 38

3.1 INLEIDING 38

3.1.1 Adsorpsietipes 39

3.2 FOSFAATVASLEGGING IN GROND AS 'N ADSORPSIEREAKSIE 40

3.3 DIE METING VAN FOSFAATSORPSIE MET BEHULP VAN DIE LANGMUIRVERGELY-KING 41

3.4 DIE INVLOED VAN EWEWIGTYD, P-STATUS VAN DIE GROND EN KONSEN-TRASIE VAN P IN DIE OPLOSSING OP ADSORPSIE 43

3.5 BESPREKING VAN RESULTATE 49

3.6 BESPREKING EN GEVOLGTREKKINGS ... 59

HOOFSTUK IV REAKSIEKINETIKA VAN FOSFAATSORP-SIE 61

4.1 INLEIDING 61

4.2 PROBLEEMSTELLING 64

4.3 BESPREKING VAN RESULTATE 75

4.4 BESPREKING EN GEVOLGTREKKINGS ... 88

BLADSY

HOOFSTUK V	KINETIKA VAN HETEROGENE ADSORPSIE VOLGENS EKSPONENSIELE MODELLE MET MEER AS EEN KONSTANTE	91
5.1	INLEIDING	91
5.2	KINETIESE MODELLE	91
5.3	GEVOLGTREKKINGS	98
HOOFSTUK VI	GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS .	99
LITERATUURVERWYSINGS		104
DANKBETUIGINGS		111

ABSTRACT

It is a well-established fact that a significant portion of the phosphorus in soils, added by means of fertilizer materials or released from rocks by weathering, is rendered unavailable to plants by means of chemical and/or physical bonding forces. In an attempt to describe and characterize the extent as well as the reversibility of this bonding process, it is necessary to follow one of two lines of thought, i.e. to see it either as a precipitation of phosphatic compounds or as an adsorption of P on the surface of soil particles.

A study of recent research findings suggests that looking at the process as an adsorption process, and more particularly as a process of chemical adsorption, offers better possibilities to explain and describe the whole phenomenon.

In this study an attempt has been made to determine the P-adsorption maxima of samples of two soil series and to study the influence of the original P-status of the soils as well as the length of equilibration time on the P-adsorption maximum.

It was found that the adsorption of phosphate by the soil from a solution was not complete after 64 hours shaking. Since a true equilibrium was not established, it was not possible to determine the adsorption maxima using the concentration range of the original phosphate solutions chosen for this study. The existence of two populations of adsorption sites reported by research workers like Seyers, Browman, Smillie & Corey (1973) was not confirmed in this study, probably as a result of a too low and a too narrow concentration range of the original P-solution. A better fit of experimental data on the Langmuir isotherm was found with Hutton soil than with Avalon soil - as was also found with longer shaking periods with both soils. It is,

however, not certain whether the better fit with longer shaking periods was a result of the fact that fewer data points had been used on the curves since the phosphate in the low concentration solutions was depleted at the end of 48 hours' and 64 hours' shaking periods.

A study of the kinetics of P-sorption by a Hutton and an Avalon type of soil suggests that the adsorption process can be seen in terms of more than one first order reaction taking place simultaneously. A log-log plot of the sorption data of phosphate from a solution by both the Msinga series of the Hutton soil form and Soetmelk series of the Avalon soil form fits a two constant equation of the form:

$$(a - x) = k(t + 1)^{-b}$$

where a = original concentration of P in the solution.

(a - x) = concentration of P in solution at time t.

k & b = constants.

It appears therefore that the use of the above formula presents challenging possibilities for further investigation. The measure of fit of the experimental data on the double log plot of the formula seems too exact to be incidental.

HOOFSTUK I

MOTIVERING EN DOELSTELLINGS

1.1 INLEIDING

Die woorde "vaslegging", en "beskikbaarheid" van fosfor is tot op hede al op soveel verskillende wyses geïnterpreteer dat dit tans nie meer 'n algemeen aanvaarde betekenis het nie. Dit is egter lankal vasgestel dat die herwinning van fosfor deur plante, sowel as deur verskeie chemiese ekstraksiemetodes, selde reglynig gekorreleer is met die hoeveelhede toegedien aan die grond. Dit lei tot die gevolgtrekking dat daar ('n) meganisme(s) in die grond werk wat fosfor - hetsy toegedien in die vorm van bemestingstowwe of vrygestel vanuit rotse - buite die bereik van plante plaas. Hierdie verwyderingsproses is in 'n mindere of meerdere mate omkeerbaar, afhangende van die invloed van die verskillende reagerende stowwe wat normaalweg in gronde teenwoordig is. Dit vorm ook die onderwerp van baie studies wat, geoordeel aan die aantal publikasies, in omvang maklik gelykstaande is aan dié oor die meeste onderwerpe oor grondvrugbaarheid saam.

Baie navorsing oor hierdie onderwerp is gedoen met suiwer sisteme van een of meer verbindings wat in gronde voorkom en aktief met fosfor reageer. Uit bevindings wat met hierdie ondersoeke verkry is, het ingewikkelde en teoretiese bespiegelinge voortgevloei wat tot geen bevredigende praktiese antwoorde gelei het nie. Navorsers soos Schofield (1955) praat dan ook van "chaos" in die denkrigtings. Vroeëre na-

vorsing is meesal toegespits op die samestelling van die verskillende kompleksverbindings asook op die meganisme van vaslegging van fosfaat in die grond. Later is meer aandag gegee aan die ewewigte wat bestaan tussen opgeloste en vaste fases van grondfosfor, aangesien aanvaar word dat plante hulle fosfaatbehoeftes, indien nie geheel-en-al nie, byna volledig uit die oplossingsfase bevredig.

Die konsentrasie opgeloste fosfor in die grondoplossing - hoofsaaklik $H_2PO_4^-$ en HPO_4^{2-} - is op enige tydstip baie gering. Grond is 'n heterogene sisteem en bevat baie bestanddele - hoofsaaklik verbindings van Fe, Al en Ca - wat aktief met fosfor reageer om relatief onoplosbare verbindings te vorm en dus fosfor aan die grondoplossing onttrek.
Die plant neem slegs fosfor op terwyl die fosfor in die oplossingsfase verkeer gedurende omsetting vanaf een (labiele) vaste fase na 'n ander, meer stabiele, vaste fase. Dit is dus logies om af te lei dat hoe langer die fosfor in die grond in 'n oplosbare vorm verkeer, des te groter is die geleentheid vir die plant om dit op te neem. Daar is dus nie net 'n kapasiteitfaktor betrokke nie, maar ook intensiteitfaktore. Hierdie intensiteitfaktore kan waarskynlik voordelig gemanipuleer word indien 'n beter begrip van die reaksiekinetika van die omsettingsproses verkry kan word.

'n Studie van die reaksiekinetika van die omsetting van oplosbare vorms van fosfate na minder oplosbare vorms is dus geregverdig.

1.2 DIE GROND AS FOSFORRESERVOIR

Fosfor neem deel aan verskeie ewewigreaksies in die grond. Sommige ewewigreaksies vind plaas net in die oplossingfase en word genoem homogene ewewigreaksies, terwyl ander plaasvind tussen die oplossingfase en die vaste fase, die sogenaamde heterogene ewewigreaksies.

Die oorkoepelende ewewig:

$$P_{vas} \rightleftharpoons P_{opl}$$

neig sterk na P_{vas} en daarom word grondfosfor geklassifiseer as swak oplosbaar. Met die onttrekking van P aan die grondoplossing word hierdie ewewig versteur. Ten einde dit te herstel, sal die reaksie na regs verloop. Onttrekking van P aan die grondoplossing vind gedurig plaas, nie net deur plantwortels nie, maar ook as gevolg van verskeie fisies-chemiese reaksies waarvan adsorpsie en presipitasie die vernaamste is. Verskeie ander onttrekkingmeganismes waarvan die aard nog nie baie duidelik is nie is waarskynlik ook hierby betrokke. Gevolglik kan hierdie onttrekking nie as 'n tipiese adsorbsiereaksie beskou word nie en word die term "sorpsie" gebruik om dit te beskryf. Indien die P-konsentrasie in die grondoplossing slegs beheer is deur die oplosbaarheid van die mees onstabiele fosfaatverbinding teenwoordig, sou die bepaling daarvan min probleme opgelewer het. 'n Indeks vir die karakterisering van planttoeganklike fosfor is egter 'n baie ingewikkelde saak omdat soveel verskillende reaksies daarby betrokke is. 'n Ondersoek na die aard van die reaksies wat die tempo van P-sorpsie of vrystelling beheer, hou dus waarskynlik meer belofte in vir die bepaling van bogenoemde in-

deks as wat 'n poging om al die verskillende sorpsiemeganismes te ontrafel, inhou.

Die gedrag van fosfor in die grond word deur Larsen (1967) geïllustreer analoog met die voorbeeld van water in 'n put (fig. 1). Ten einde die vergelyking tussen die gedrag van water in die put en die gedrag van fosfor in die grond beter te illustreer, moet die twee sisteme met mekaar vergelyk word (Larsen, 1967 bl. 198).

Fosfor/grond-sisteem	Water/grond-sisteem
1. Wanneer 'n klein hoeveelheid P teenwoordig is, sal dit sterk geadsorbeer word. Die konsentrasie in oplossing sal te laag wees vir presipitering van enige fosfaatmineraal en al die anorganiese fosfaat sal labiel wees.	1. Wanneer slegs 'n klein hoeveelheid water teenwoordig is, sal alles versamel wees in die sentrale trog. Die vlak van die water sal te laag wees om vloei in die minder poreuse materiaal moontlik te maak. Hier sal die vlak van die water in die hoogs poreuse materiaal in die put beheer word deur die hoeveelheid water teenwoordig in die gebied van hoogs poreuse materiaal en die deursnee van die sone.
Die konsentrasie van P in die grondoplossing word hier slegs beheer deur die hoeveelheid anorganiese fosfaat teenwoordig en die omvang van die sorpsiesisteem.	

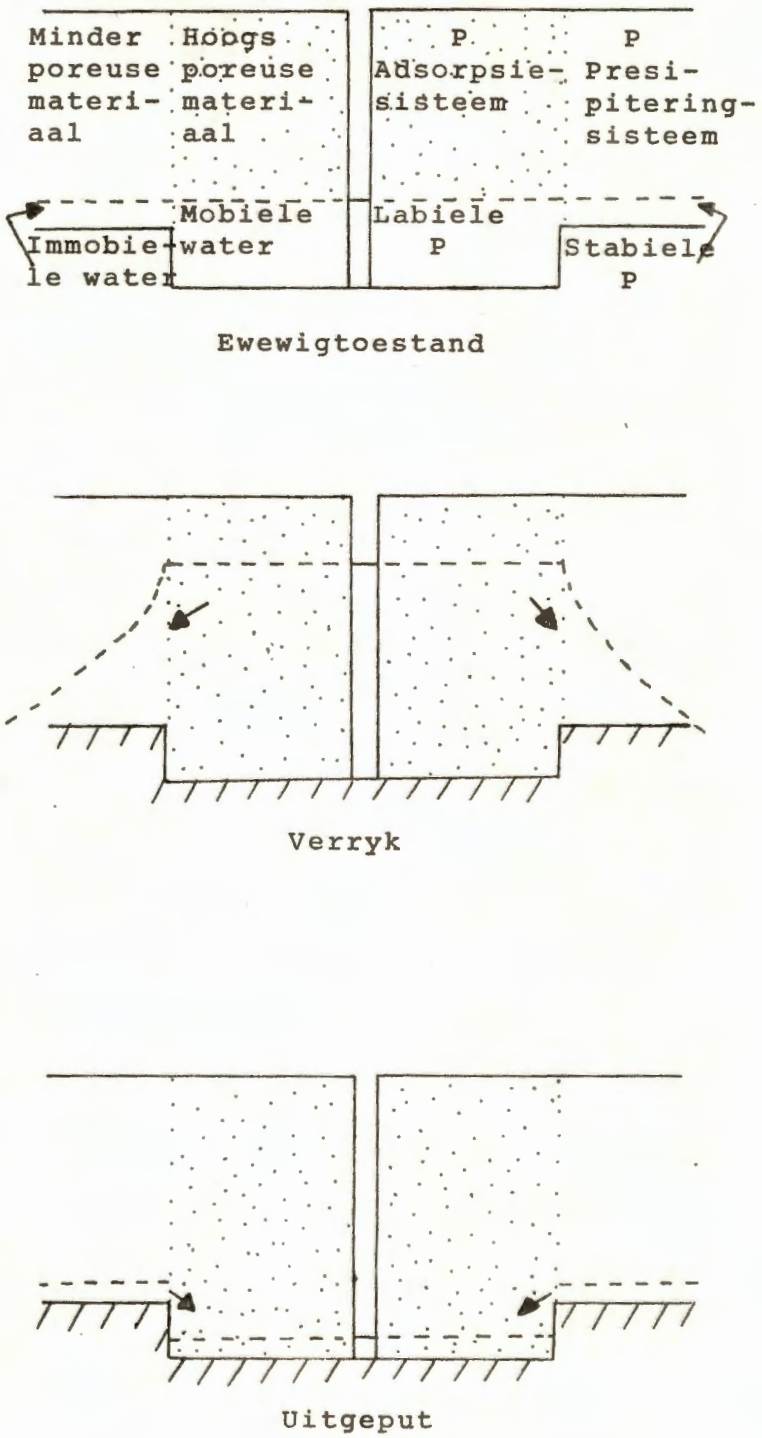


Fig. 1 - "Waterput-analogie" om die gedrag van P in die grond voor te stel.

2. Met toevoeging van fosfor, sal die konsentrasie in dié oplossing styg totdat 'n ewewigvlak bereik is wat ooreenstem met die oplosbaarheidsproduk van een of ander fosforverbinding of fosformineraal. 'n Kristallyne vorm sal dan presipiteer en die fosfor in die raamwerk van hierdie verbinding sal dan nie meer labiel wees nie. Met verdere toevoeging van fosfor sal dit moontlik wees om die konsentrasie in oplossing te laat styg tot bokant die ewewigvlak maar met verloop van tyd sal die vlak daal totdat ewewig heringestel is.

2. Met toevoeging van water sal die watervlak in die put sowel as in die hoogs poreuse materiaal styg tot op die rand van die trog. Wegsyfering van water in die minder poreuse materiaal sal dan plaasvind en immobiele water sal dan begin ophoop. As toevoeging vinniger is as die tempo van wegsyfering sal 'n tydelike verrykte toestand ontstaan. Wegsyfering sal egter voortgaan en uiteindelik sal die watervlak in die put terugsak na die oorspronklike ewewigtoestand

3. Omgekeerd sal by onttrekking die oplosbare sowel as die labiele fosfor uitgeput word en die stabiele fosfor sal stadig gemobiliseer word om die ewewig te herstel.

3. Indien water aan die sisteem onttrek word, nadat dit ewewig bereik het, sal die water in die put sowel as in die hoogs poreuse materiaal sak en immobiele water sal stadig terugvloei om die ewewig te herstel.

Die gedrag van fosfor in die grond kan opgesom word deur die volgende vergelyking:

	Adsorp-sie-ewewig		Oplos-baar-heids-ewewig	
Opgeloste P	$\rightleftharpoons$	Labiele P	$\rightleftharpoons$	Stabiele P

Die oplosbaarheidsewewigte word stadig ingestel want dit het te doen met die oplossing van minerale en verbindings wat so swak oplosbaar is dat dit normaalweg as chemies onoplosbaar beskou word. Dit word heeltemal deur adsorpsie-ewewig wat 'n oppervlakverskynsel is, oorheers.

1.3 TEORETIESE BESKOUING VAN DIE EWEWIGREAKSIES WAARAAN FOSFOR IN DIE GROND DEELNEEM

1.3.1 Oplosbaarheidsewewigte

Die vorms waarin fosfor in die grondoplossing aangetref word, is hoofsaaklik die kompleksverbindings van $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ione met Ca, Fe en Al.

Daar is verder ook verskeie ewewigte by reaksies van fosfor in die grond betrokke. Eerstens is daar homogene ewewigte, d.w.s. ewewigte wat bestaan in die oplossingfase alleen. Tweedens kry 'n mens heterogene ewewigte, d.w.s. ewewigte wat bestaan tussen die oplossingfase en die vaste fase.

(i) Homogene ewewigte

Die ewewigdistribusie van fosfor tussen fosforsuur en fosfaatione kan in die geval van dissosiasie van fosforsuur soos volg voorgestel word:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Uit die wet van massawerking volg dit dat:

$$Ka = \frac{aH^+ \times aH_2PO_4^-}{aH_3PO_4} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

By lae konsentrasies soos wat aangetref word in die geval van fosfaatione in die grondoplossing is dit geregverdig om aktiwiteit te vervang met konsentrasie en vergelyking (2) kan soos volg geskryf word:

$$K\ diss = \frac{\left[H^+\right]\left[H_2PO_4^-\right]}{\left[H_3PO_4\right]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Deur gebruik te maak van die bekende notasie pH = - log H verander vergelyking (3) na:

$$pK = pH - \log \frac{\left[H_2PO_4^-\right]}{\left[H_3PO_4\right]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Fosforsuur is 'n tribasiese suur en het drie dissosiasiekonstantes naamlik:

$$K_1 = 7{,}5 \times 10^{-3}$$
$$K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$$
$$K_3 = 5 \times 10^{-13}$$

(Vogel, 1960 bl. 65).

Dieselfde ewewigdistribusie wat geld vir fosforsuur, geld ook vir die soute $(M)_x(PO_4)_Y$ van hierdie suur en die dissosiasiekonstantes word op dieselfde wyse afgelei.

Met vermeerdering in die ioonsterkte van 'n oplossing van fosforsoute sal die H^+ konsentrasie verhoog en om hierdie rede sal die pH verlaag. In nie-alkaliese gronde is die ioonsterkte van so 'n aard dat die pH in die gebied lê waar $H_2PO_4^-$ en HPO_4^{2-} ione die algemeenste voorkom. Omdat hierdie ione verskillende dissosiasiekonstantes het, sal 'n versteuring van die ioonsterkte 'n verandering in die hoeveelheid opgeloste fosfor in die grondoplossing teweegbring.

Die ione aanwesig in 'n normale grondoplossing wat kompleksverbindings met fosfor kan vorm, is ook in staat om kompleksverbindings met verskeie ander ione (ook teenwoordig in 'n normale grondoplossing) te vorm.

Voorbeelde van laasgenoemde is hidroksiedes, karbonate, sulfate ens. Verder neem fosfor ook deel aan verskeie homogene reaksies. Om dus die oplosbaarheid van een spesifieke fosfaatverbinding te bestudeer in 'n oplossing wat soveel moontlike kompleksverbindinge met dieselfde aantal moontlike oplosbaarheidsewewigte bevat, is 'n haas onbegonne taak. Dit is dus nie verbasend nie dat verskeie navorsers (aangehaal deur Larsen 1967, bl. 158-159) so 'n groot afwyking gekry het waar die konsentrasies van fosfor in grondoplossings vergelyk is met dié voorspel deur oplos-

baarheidsprodukbeginsels. Goeie verklarings vir hierdie afwykings is gebied, maar dit geld slegs vir 'n beperkte aantal gronde waarin bepaalde omstandighede heers.

In 'n poging om die samestelling van die grondoplossing te vereenvoudig, word 'n verdunde $CaCl_2$-oplossing gebruik ten einde 'n ekstrak van oplosbare fosfate te verkry. Die gebruik van bogenoemde verdunde elektroliet verlaag die konsentrasie van ione anders as kalsium en chloried deur onderdrukking van oplosbaarheid sowel as deur verdunning. 'n Verdere voordeel van hierdie metode is dat daar weinig of geen kalsiumchloried-kompleksverbindings gevorm word nie (Sillen & Martell, 1964). Dit is egter selfs in 'n vereenvoudigde grondoplossing, waar 'n enkele elektroliet, soos hier beskryf 'n dominante rol speel, nie moontlik om meer as slegs by benadering die gedeelte fosfor teenwoordig in kompleksvorm te bepaal nie.

Hierdie stelling word bevestig deur Wild (1954), Chakravarte & Talibudeen (1962) en Bache (1963) wat probeer het om fosforkonsentrasie in grondoplossings te korreleer met oplosbaarheidsprodukbeginsels.

(ii) Heterogene ewewigte

Die ewewigskonstante van 'n sout A_xB_y in die volgende ewewigreaksie:

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA + yB \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

kan soos volg gedefinieer word:

$$K = \frac{[A]^x [B]^y}{[A_x B_y]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Indien 'n deel van die sout in onopgeloste vorm teenwoordig is, is $[A_x B_y]$ konstant en die oplosbaarheidsproduk kan dan soos volg geskryf word:

$$K\ opl = [A]^x [B]^y \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

'n Ware konstante kan verkry word deur gebruik te maak van aktiwiteite in plaas van konsentrasie. Deur die gebruik van die konvensionele term $p = -\log_{10}$, kan die oplosbaarheidsproduk uitgedruk word as:

$$pK\ opl = xpA + ypB \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

Toegepas op monokalsiumfosfaat lyk bogenoemde vergelyking soos volg:

$$K\ opl = pCa^{2+} + 2pH_2PO_4^-$$

Hieruit kan die kalsiumpotensiaal soos voorgestel deur Schofield (1955) afgelei word:

$$\tfrac{1}{2}\ pCa + pH_2PO_4 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Hierdie vergelyking geld alleen indien die sisteem in ewewig verkeer.

Schofield (1955) stel voor dat hierdie sogenaamde fosfaatpotensiaal $\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$ d.w.s. die negatiewe chemiese potensiaal van monokalsiumfosfaat gebruik word as 'n indeks vir toeganklikheid van grondfosfor. Hierdie potensiaal word bereken uit die waarde van $\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$ nadat pH en konsentrasies van Ca en P in die grond bepaal is. Verskeie navorsers (aangehaal deur Oertli, 1973, bl. 82)

het die fosfaatpotensiaalkonsep ter verklaring van toeganklikheid van grondfosfor met mindere of meerdere mate van sukses toegepas.

Die voordele van hierdie fosfaatpotensiaalkonsep is kortliks die volgende:

(a) Dit is saaklik ondubbelsinnig en universeel toepasbaar.

(b) Dit maak 'n duidelike onderskeid tussen intensiteit- en kapasiteitfaktore sover dit die toeganklikheid van fosfor betref.

(c) Dit is 'n maklik bepaalbare grootheid ten spyte van eksperimentele probleme wat nie onoorkombaar is nie.

(d) Dit is van toepassing op 'n proses waar elektriese neutraliteit gehandhaaf word en die aktiwiteit van enkelione hoef dus nie bepaal te word nie. Laasgenoemde is 'n bepaling waarvoor daar in elk geval nie 'n gangbare metode bestaan nie. Die rede is dat soute as ioonpare voorkom. Ten einde elektriese neutraliteit te handhaaf, moet daar vir elke anioon in die sisteem 'n korresponderende katioon bestaan. Word 'n ioon dus uit 'n sisteem verwyder, moet dit ðf deur 'n ander ioon met dieselfde lading uitgeruil word, ðf 'n ioon met teenoorgestelde lading moet gelyktydig verwyder word.

Ten spyte van genoemde voordele bestaan daar ook belangrike leemtes in die fosfaatpotensiaalkonsep vir die uitdrukking van fosfaattoeganklikheid. Eerstens is daar in 'n heterogene sisteem

soos grond nie 'n konstante verhouding van katione wat verbindings met fosfate kan vorm nie soos bv. Ca:K. Die oplosbaarheidsprodukte van kalsiumfosfate verskil byvoorbeeld baie van dié van kaliumfosfate en veranderings in die konsentrasieverhouding van die een katioon ten opsigte van die ander sal 'n ooreenkomstige verandering in die fosfaatpotensiaal veroorsaak. Hierdie stelling is eksperimenteel bewys deur Wild (1964).

Oertli (1973) maak die stelling dat die goeie korrelasies van plantreaksies met potensiaal verkry in glashuiseksperimente, die gevolg is van die feit dat fosfaatpotensiale bepaal is by redelik konstante kalsiumpeile. Gevolglik is die enigste veranderlikes wat die potensiale affekteer die fosfaatkonsentrasies. Met die konstante kalsiumpeil en gevolglik ook konstante pCa word slegs 'n korrelasie tussen plantreaksie en pH_2PO_4 verkry. Die konstante pCa op vooraf gekose peile het geen effek nie maar verskuif slegs die zeropotensiaal wat in elk geval arbitrêr gekies kan word. Dit is dus duidelik dat indien die beperking deur 'n konstante pCa deurslaggewend is, en pH_2PO_4 word bepaal vanaf konsentrasie, dat die potensiaalbegrip niks beter is as 'n meer gesofistikeerde naam vir konsentrasie nie.

Die potensiaalkonsep is dus nie 'n genoegsame uitdrukking van die toeganklikheid van fosfor nie. Dit neem nie die opnameproses van die plant in ag nie. As gevolg van plantopname wat gepaard gaan met uitruiling van katione en ook moontlike gelyktydige opname van katione en anione ander as fosfaat, kan die ioonaktiwi-

teite en dus die oplosbaarheidsprodukte wissel en sodoende die potensiaal beïnvloed. Die opnameproses van die plant moet in ag geneem word, aangesien dit eintlik die proses is waaraan die toeganklikheidskonsep moet beantwoord.

1.3.2 Adsorpsie-ewewigte

Selfs in afwesigheid van fosforpresipiterende ione is gevind dat fosfor steeds vanuit die grondoplossing verdwyn deur adsorpsie op die oppervlakte van grondpartikels soos klei en kalsiumkarbonaat. Konsentrasie van fosfor in oplossing kan dus ook beïnvloed word deur adsorpsie. Met versadiging van die adsorpsiesisteem deur toevoeging van fosfor sal die konsentrasie in oplossing styg tot 'n punt waar swak oplosbare komplekse begin presipiteer. Die oplosbaarheid van die verbinding wat op hierdie manier gevorm word, sal dan die boonste limiet van die fosforkonsentrasie in die grondoplossing bepaal. Omgekeerd sal, by verlaging van fosforkonsentrasie in oplossing, swak oplosbare fosforverbindings oplos totdat die adsorpsiesisteem tot so 'n mate versadig is dat dit ooreenstem met die oplosbaarheid van die fosforverbinding teenwoordig in die sisteem wat die minste stabiel is.

Daar is dus in die grond soveel ewewigreaksies gelyktydig aktief dat dit onmoontlik is om een of ander uit te sonder wat bepalend is in die hoeveelheid planttoeganklike fosfor.

1.3.2.1 Die aard en meganisme van P-adsorpsie

Die meganisme van fosfaatvaslegging word gepostuleer as; óf 'n adsorpsie- óf 'n presipiteringproses. Presipitering verwys na 'n proses waarin fosfate neerslaan as moeilikoplosbare verbindings van yster en aluminium in suurgronde en van kalsium in neutrale tot alkaliese gronde. Low en Black (1948) postuleer dat kaoliniet dissosieer in aluminium- en silikaatione volgens die oplosbaarheidsprodukbeginsel en dat fosfaat in die oplossing die aluminium presipiteer en sodoende die ewewig versteur. Dit laat die reaksie verloop in die rigting waarin meer en meer van die aluminium oplos. Sedertdien het navorsing aangetoon dat die gepresipiteerde yster- en aluminiumverbindings nie onder alle omstandighede so moeilik oplosbaar en relatief ontoeganklik vir plante is as wat aanvanklik vermoed is nie. (Hsu, 1965; Juo & Ellis, 1968).

Verskeie en tot 'n mate teenstrydige teorieë is opgestel om die verskynsel van adsorpsie van fosfate en die meganisme waarvolgens dit geskied, te verklaar. Sommige navorsers vergelyk dit met 'n chemiese reaksie en ander vergelyk dit weer met 'n fisiese reaksie. Navorsers soos Hsu & Rennie (1962), Low & Black (1948, 1950) en Mattson, Avasaker, Koulter-Andersson & Vahtras (1953) gaan uit van die chemiese aard van adsorpsie van fosfaat deur die grond en meen dat fisiese adsorpsie nie beskou moet word as 'n fosfaatvasleggingsproses wat enigsins betekenisvol is nie.

Volgens Hsu (1965) het die adsorpsie van fosfaat in grond dieselfde meganisme as dié wat betrokke is by die vorming van die "diskrete

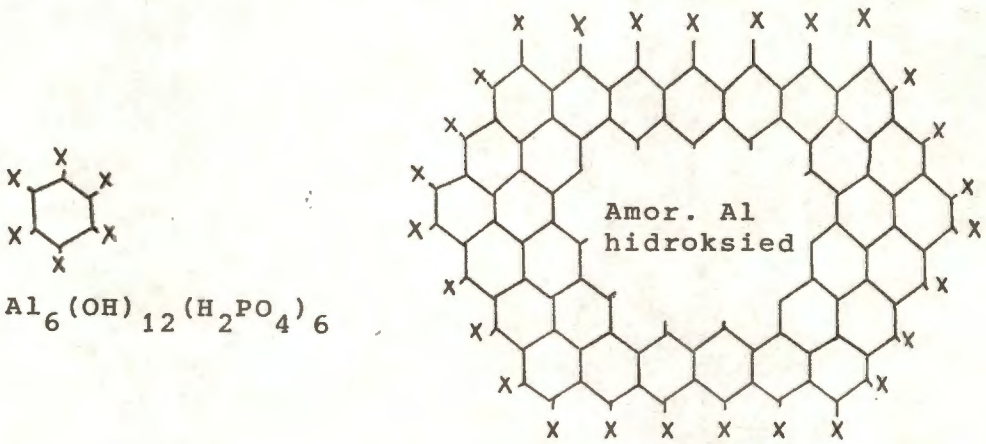
fase" van aluminium- of ysterfosfate wat niks anders is as die aantrekkingskrag tussen fosfaat en aluminium- of ysterione nie. "Adsorpsie is 'n spesiale geval van presipitering waarin aluminium (of yster) behoue bly as 'n bestanddeel van die oorspronklike fase, maar wat met fosfaat reageer deur residuele kragte op die oppervlak van die deeltjie". Om hierdie stelling te onderskryf, haal hy aan uit die werk van Hsu & Bates (1964). Hierin stel hulle die meganisme vir die vorming van $Al(OH)_3$ soos volg voor:

Met toevoeging van NaOH by 'n aluminiumsoutoplossing neig die hidroksielioon om die aluminium aanmekaar te heg en sodoende 'n aaneenskakeling van positief gelaaide polimere te vorm. Hulle postuleer dat die aluminiumatome op die oppervlakte nie ten volle geneutraliseer is nie en in staat is om met die fosfaatione te reageer sonder om uit die oorspronklike vaste fase uitgetrek te word. Of hierdie proses beskou kan word as presipitering of adsorpsie hang slegs af van die grootte van die polimeer. Laasgenoemde is weer afhanklik van pH en die konsentrasie van fosfor in die buite-oplossing. In 'n pH-gebied van ongeveer 4 en teenwoordigheid van 'n hoë fosforkonsentrasie kan die reaksie as 'n tipiese presipitasie beskou word volgens die volgende vergelykings:

(1) $\ldots 6\ Al^{3+} + 6\ H_2PO_4^- \longrightarrow Al_6(OH)_{12}(H_2PO_4)_6 + 12\ H^+$

(2) $\ldots Al_6(OH)_{12}^{6+} + 6H_2PO_4^- \longrightarrow Al_6(OH)_{12}(H_2PO_4)_6$

In 'n effens suur tot neutrale, verdunde fosforoplossing (bv. pH6 tot 7) is amorfe aluminiumhidroksides (d.w.s. hidroksie-aluminiumpolimere met hoë OH^- inhoud) stabiel en word fosfaat slegs op die oppervlakte van die polimeer geadsorbeer. Die verskil tussen die produkte wat ontstaan as gevolg van die twee prosesse word in fig 2 skematies voorgestel.



$Al_6(OH)_{12}(H_2PO_4)_6$

Fig. 2 - Skematiese voorstelling van die ooreenkoms tussen presipitasie en adsorpsie van fosfaat (x = fosfaat-ioon). Links is fosfaat gepresipiteer as $Al_6(OH)_{12}(H_2PO_4)_6$ of $Al(OH)_2\ H_2PO_4$; regs is fosfaat geadsorbeer deur amorfe aluminiumhidroksied (Hsu, 1965 bls. 399).

Verder het eksperimente, gedoen deur Hsu (1965), aangetoon dat in 'n gekonsentreerde fosfaatoplossing, hidroksie-aluminiumpolimere van hoë orde, afgebreek kan word tot eenvoudige sesledige ringverbindings selfs by 'n pH van 7. Aan die ander kant kan fosfate in 'n verdunde oplossing nie presipiteer nie, maar in oplossing bly in die vorm van 'n ioonkompleks soos:

$$Al_6\ (OH)_{12}(H_2PO_4)_6 - x^{x^+}$$

Eksperimente, uitgevoer deur dieselfde navorser, het bewys dat hidrolise, polimerisasie en die reaksie van fosfaat met ferri-yster baie ooreenstem met dié van aluminium. Hidroksie-ferripolimere en ferrihidroksides is egter onstabiel en verander na oksides met veroudering. Hy het gevind dat as 'n effens suur grond vir 'n jaar in 'n verdunde fosfaatoplossing gelaat word, vars ferrihidroksied gevorm word as 'n aparte fase en dat hierdie fase die meeste fosfaat (verwyder uit die oplossing) bevat (Hsu, 1965). Hierdie proses kan dan beskou word as presipitasie omdat 'n definitiewe nuwe fase gevorm word. Dit kan ook beskou word as adsorpsie omdat yster nie in staat is om fosfaat onder hierdie omstandighede vas te lê nie, tensy dit eers neergeslaan is as oppervlak-reaktiewe ferrihidrokside.

Hsu (1965) maak die volgende stellings:

(a) Omdat die OH/Al-verhouding verskil in die onderskeie vorms sal die aktiwiteit van aluminium in die verskillende vorms ook wissel. Alle spesies met dieselfde aktiwiteit sal egter dieselfde geleentheid hê om sonder voorkeur met fosfaat, te reageer.

(b) Hoewel aluminiumhidroksides en ysteroksides as voorbeelde ter illustrasie gebruik is, kan dieselfde beginsels egter toegepas word op kleiminerale soos kaoliniet, aangesien fosfaatvaslegging altyd geskied as gevolg van aantrekking tussen fosfaat en aluminium of yster.

Presipitering vind dus plaas wanneer aluminium of yster geheel en al uit die kristalstruktuur van kleiminerale verwyder word deur fosfate en as 'n aparte fase neergeslaan word, terwyl adsorpsie geskied wanneer, fosfaat slegs die Si-O-Al of Al-OH-bande gedeeltelik ophef en die aluminium- of ysteratome nog steeds deel uitmaak van die kristalraamwerk van die kleiminerale. Die laaste proses is min of meer identies aan isomorfe substitusie.

Hierdie vorm van "isomorfe substitusie" is meer aanvaarbaar as die vroeëre teorie van grootskaalse substitusie van P vir Si in die tetrahedriese struktuureenhede in grondlaagsilikate wat reeds eksperimenteel weerspreek is deur werk gedoen deur Bauwin & Tyner (1957). Die teoretiese verplasing van PO_4 vir OH in 'n kristalstruktuur is ook onwaarskynlik, aangesien die fosfaattetrahedron heeltemal te groot is vir die besetting van die hidroksiel se posisie.

1.3.2.2 Meting van P-adsorpsie

Die kompleksiteit van die adsorpsiesisteem van grond maak die daarstelling van 'n indeks vir karakterisering van grondfosfate baie ingewikkeld. Baie pogings is in die verlede aangewend om die omvang van fosfaatsorpsie te bepaal. Gewoonlik is die hoeveelheid fosfor geadsorbeer vanuit 'n toegediende voorraad bepaal sonder inagneming van die finale konsentrasie of die graad van versadiging van die adsorpsiesisteem van die grond aan die begin of aan die einde van die eksperiment. Bache & Williams (1971, bl. 289) haal die werk van verskeie navorsers

aan wat 'n poging aangewend het om die kapasiteit van fosfaatsorpsie in gronde te meet. Die metodes deur hulle aangewend neem nie die konsep van kwantiteit (Q) sowel as intensiteit (I) in ag nie.

By grondverryking met fosfor sowel as by die onttrekking van P aan die grond vind veranderings plaas in sowel die konsentrasie in oplossing (I) as in die aanwesige labiele fosforvoorraad (Q). Die wyse waarop die verandering plaasvind, verskil van grond tot grond volgens die helling van 'n sorpsievergelyking. Die helling van die kwantiteit-intensiteit-verhouding ($\Delta Q/\Delta I$) - dit is die verhouding tussen die verandering in geadsorbeerde fosfor en aktiwiteit van $H_2PO_4^-$ - word die bufferkapasiteit vir fosfor genoem (Beckett & White, 1964). Hierdie vergelyking word beskou as 'n meer permanente grondeienskap met betrekking tot fosfor (vir vergelyking tussen verskillende gronde) as die totale fosforinhoud wat varieer na gelang van bemestingspraktyke, sowel as die hoeveelheid geadsorbeer vanuit 'n gegewe oplossing. Indien hierdie krommes behoorlik bepaal en gepas is op eksperimentele data, kan inligting (verkry met betrekking tot adsorpsie) waardevol wees t.o.v. die gedrag van fosfor op verskillende grondsoorte. Die versadigingsindeks, bv. adsorpsiemaksima kan ook bepaal word.

1.3.2.3 Fosfaatsorpsievergelykings

'n Sorpsievergelyking verteenwoordig 'n kromme wat die verhouding van 'n hoeveelheid stof, geadsorbeer op die oppervlak van 'n adsorbent, tot

die konsentrasie van die stof in die verdunningsmedium, in kontak met die adsorbent, voorstel.

By die toevoeging van toenemende hoeveelhede fosfaat aan 'n reeks grondsuspensies kan die hoeveelheid P gesorbeer per 100 g grond (x) uitgestip word teen die ewewigkonsentrasie van P (c). Die voorwaarde is dat daar by konstante temperatuur gewerk word. Die kromme sodanig verkry plat uit en skyn 'n maksimum te nader by hoër konsentrasies. Dit is 'n verskynsel wat tipies is van chemiese sorpsiereaksies. By die meeste gronde neem die hoeveelheid P geadsorbeer egter steeds toe - hoewel teen verminderende tempo - met toename in konsentrasie en tyd. Die hoeveelheid P geadsorbeer word gewoonlik gemeet in terme van die afname in konsentrasie in die oplossing in kontak met die grond. Hierdie afname in konsentrasie is egter nie noodwendig die gevolg van tipiese adsorpsie nie. Ander faktore soos presipitering, kristallisasie en "occlution" soos reeds bespreek, kan egter ook op enige stadium in hierdie proses begin optree. 'n Duidelike gedefinieerde adsorpsiemaksimum word nie gevind nie.

Die data verkry kan egter ondersoek word volgens 'n paar adsorpsievergelykings waarvan twee hier bespreek sal word.

(i) Die Freundlichvergelyking

Die Freundlichvergelyking kan soos volg geskryf word:

$$x = a\ c^{b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

waar a en b konstantes is, wat verskil van grond tot grond, x is die hoeveelheid fos-

for geadsorbeer per eenheidsmassa grond en c is die ewewigkonsentrasie van fosfaat in die grond aan die einde van die eksperiment. Hiervan kan die volgende lineêre vergelyking afgelei word:

$$\log x = \log a + b \log c$$

Hierdie vergelyking suggereer dat die adsorpsie-energie eksponensieel afneem met toename in versadiging van die adsorpsie-oppervlak en 'n grafiek van x teenoor log c behoort 'n reguit lyn te gee.

(ii) Die Langmuirvergelyking

Hierdie vergelyking kan soos volg geskryf word:

$$\frac{c}{x} = \frac{c}{X_m} + \frac{1}{KX_m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Hier het die simbole c en x dieselfde betekenis as in die geval van die Freundlich-vergelyking. X_m staan vir die adsorpsiemaksimum en die konstante K verwys na die bindingsenergie. Hierdie vergelyking is gebaseer op die veronderstelling dat die adsorpsie-energie nie varieer met die mate van bedekking van die oppervlakte van die adsorbent nie. 'n Grafiek van $\frac{c}{x}$ teenoor c behoort 'n reguit lyn te gee met helling $\frac{1}{X_m}$ waarvolgens die adsorpsiemaksimum (X_m) bereken kan word.

Muljadi, Posner & Quirk (1966) het met navorsing gedoen op kaoliniet en twee aluminiumoksides (gibsiet en boehmiet) drie adsorpsiestadia gevind oor 'n pH-gebied van 3 tot 10 en 'n ewewigkonsentrasie

wat varieer vanaf 10^{-5}M tot 10^{-1}M. Olsen & Watanabe (1957) het ook hierdie vergelyking toegepas in die berekening van die bogenoemde konstantes. Hulle het gevind dat adsorpsie die Langmuirvergelyking volg, maar slegs in 'n beperkte, lae konsentrasiegebied. Gunary (1970) het ook afwykings van hierdie kromme gevind oor wyer konsentrasiereekse.

Moontlike verklarings vir die afwykings lê daarin dat die bindingsenergie nie konstant is nie en dit lê ook in die afwesigheid van 'n goed gedefinieerde adsorpsiemaksimum. Verder vind die adsorpsie waarskynlik in stadia plaas; die eerste stadium is naamlik adsorpsie op reaktiewe aluminiumatome op die kantvlakke van die kristalrooster en op latere stadia (by hoër konsentrasies) vind migrasie van fosfaatione plaas na sub-oppervlakgebiede van die kleiminerale.

Die Langmuirvergelyking kan egter nogtans gebruik word om P-sorpsie oor beperkte konsentrasiegebiede te karakteriseer. Die Freundlichvergelyking hou ook moontlikhede in vir die beskrywing van die aard van die sorpsiereaksie.

1.4 MOTIVERING VAN ONDERSOEK

Fosfaat kan in 'n grondoplossing teenwoordig wees as 'n anioon geassosieer met 'n wye reeks katione waarvan die parsiële molêre vry-energie verskil. Om hierdie rede is daar byvoorbeeld in 'n grondoplossing sprake van kalsiumpotensi-

aal of kaliumpotensiaal, selfs aluminiumpotensiaal ens. Hoewel Schofield se fosfaatpotensiaalkonsep gebaseer is op die potensiaal van monokalsiumfosfaat deur vereenvoudiging van die sisteem met die toevoeging van 'n verdunde $CaCl_2$-oplossing, lê die beperking van hierdie konsep daarin dat dit nie deurgaans relevant is met die ioonopnameproses van plante nie. Opname van ione deur plante geskied onder andere deur 'n proses van ioonuitruiling. Veronderstel dat in die proses van voedingstofopname die plant H^+ione uitruil vir Ca^{2+}ione afkomstig van $Ca(H_2PO_4)_2$, dan verander die potensiaal vanaf $\frac{1}{2}pCa + pHPO_4$ na $pH + \frac{1}{2}pH_2PO_4$. 'n Ander moontlikheid is die gelyktydige verwydering van 'n anioon en 'n katioon uit die grondoplossing ten einde elektriese neutraliteit te handhaaf. Veronderstel daar is in die grondoplossing KNO_3 sowel as $Ca(H_2PO_4)_2$ en die plant verwyder $Ca^{2+} + 2\ NO_3^-$, dan sal die fosfaatpotensiaal verander vanaf $\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$ na $pK + \frac{1}{2}pH_2PO_4$ Om hierdie rede misluk die potensiaalkonsep as 'n algemene uitdrukking vir toeganklikheid van P vir plante en moet daar na ander moontlikhede gesoek word ten einde 'n indeks vir algemene karakterisering van fosfaatverwantskappe op te stel.

Die meting van fosfaatsorpsie deur middel van sorpsievergelykings bied beter moontlikhede. In hierdie verband is min werk gedoen op Suid-Afrikaanse gronde. Dit geld veral ten opsigte van vergelykende studies met gronde wat tot 'n sekere P-peil opgebou is deur bemesting, teenoor nuwe gronde. Hoewel die sorpsievergelykings

van Freundlich en Langmuir mank gaan aan sekere tekortkomings is daar egter goeie passings van adsorpsiedata op hierdie krommes in die laer konsentrasiereekse verkry. Daar is egter 'n hoë konsentrasie van oplosbare P in die omgewing van toegediende kunsmis in die grond. Die sorpsievergelykings van Freundlich en Langmuir is toepasbaar op gronde wat in 'n natuurlike P-status verkeer, maar gee nie 'n duidelike prentjie in die geval van gronde waarop P-bemestingspraktyke toegepas word nie. Vergelykende studies in hierdie veld van ondersoek is dus noodsaaklik. Die invloed van tyd op die bereiking van 'n adsorpsie-ewewig is ook nog nie behoorlik ondersoek nie.

Die P-konsentrasie in die grondoplossing is nie die enigste bron van toeganklike P aan die plant nie. Dit is egter logies om aan te neem dat, terwyl die plant hoofsaaklik uit die oplossingsfase voed, die skepping van 'n oplosbare P-bron oor 'n redelike lang tyd, die plant in 'n beter geleentheid sal stel om sy P-behoeftes te bevredig. Om hierdie rede is 'n studie van die verband tussen fosfaat, geadsorbeer of vrygestel, en tyd van groot belang. Dit is dan ook nie verbasend dat die kinetika van fosfaatsorpsie en desorpsie in die laaste tyd soveel belangstelling wek nie. Hierdie verwantskap is al deur navorsers beskryf as 'n kinetiese reaksie van die eerste orde (Fried, Hagen, Saiz del Rio & Legget, 1957; Gunary & Sutton, 1967; Larsen & Probert, 1968) of 'n serie van eksponensiële vergelykings. (Amer, Bouldin, Black & Duke, 1955; Arambarri & Talibudeen, 1959; Li, Armstrong, Williams, Harris & Seyers, 1972; Neuman & Neuman, 1958; Pro-

bert & Larsen, 1972; Ulrich Lin & Karapurkar, 1962). Kuo & Lotse (1973) maak die stelling dat ten spyte van goeie passings van eksperimentele data wat verkry kan word deur verskeie eksponensiële terme te gebruik, daar nie rede vir die aanname bestaan dat verskeie gelyktydige reaksies van die eerste orde in die fosfaatadsorpsie- en desorpsieproses 'n rol speel nie.

Daar is egter nog nie genoegsame bewys vir hierdie stelling nie, aangesien min navorsing in dié verband gedoen is op gronde in plaas van op suiwer sisteme van minerale wat in die grond voorkom. 'n Behoorlike ontleding van die adsorpsiekrommes met 'n groot aantal goedgekose tydsintervalle is nodig voordat met sekerheid bepaal kan word of die adsorpsie van fosfaat nie wel 'n reaksie van die eerste orde of 'n reeks reaksies van die eerste orde is nie.

1.5 DOEL VAN ONDERSOEK

Die doel van hierdie ondersoek is om te poog om die adsorpsiemaksimum ten opsigte van fosfaat vas te stel vir twee grondseries wat as hoogs produktiewe akkerbougronde in die Hoëveldstreek geklassifiseer word. Verder sal terselfdertyd ondersoek ingestel word of die tyd toegelaat vir die bereiking van ewewig die fosfaatadsorpsiemaksimum beïnvloed. Die ondersoek word gedoen in die vorm van 'n vergelykende studie op monsters afkomstig uit persele wat met superfosfaatbemesting opgebou is tot 'n peil waar toediening van fosfaatbemestingstowwe nie meer tot 'n betekenisvolle verhoging in die mielie-

opbrengs gelei het nie, teenoor monsters van dieselfde grondserie, aangrensend aan die bogenoemde persele, wat nog geen P-bemesting ontvang het nie. Dit word gedoen ten einde vas te stel of die fosforstatus wat die grond reeds bereik het 'n invloed het op die mate waartoe P geadsorbeer word. Daar sal ook met 'n konsentrasiespektrum gewerk word wat vergelykbaar is met die fosfaatbemestingspeile wat algemeen van toepassing is by mielieverbouing in die Hoëveldstreek.

Tweedens sal die verwantskap tussen die hoeveelheid P geadsorbeer en tyd op monsters van dieselfde gronde ondersoek word. Sodoende kan daar moontlik meer duidelikheid gekry word oor die aard van die P-vasleggingsreaksie in die gronde. Dit kan moontlik lei tot die daarstelling van 'n oplosbare P-bron in die grond vir 'n langer tyd ten einde plante in staat te stel om hul P-behoeftes volledig te bevredig.

HOOFSTUK II

MATERIAAL EN METODES

2.1 DIE KEUSE VAN DIE GRONDE

Daar is besluit om die ondersoek te doen op twee gronde, wat as hoogs produktiewe akkerbougronde in die Hoëveldstreek beskou word. Die keuse het geval op gronde wat a) Die Hutton-grondvorm Msingaserie en b) Die Avalon-grondvorm Soetmelkserie verteenwoordig (Suid-Afrika, Dept. Landbou, grondklassifikasiewerkgroep, 1967). Die rede hiervoor is omdat die vermoede bestaan dat die Hutton-grondvorm 'n baie hoë P-sorpsiekapasiteit het, terwyl dié van die Avalon-grondvorm middelmatig tot laag is.

Daar is beoog om 'n vergelykende studie te doen tussen gronde wat tot 'n hoë P-peil opgebou is met 'n voorafgaande fosfaatbemestingsprogram teenoor dieselfde grondsoort in sy natuurlike toestand t.o.v. P-status. Die P-status word gereflekteer in dpm P met Bray no. II-ekstraksiemetode d.w.s. 0,1N HCl en 0,03N NH_4F (Jackson, 1958, bl. 161). Om hierdie rede is persele uitgesoek waarop die Suid-Afrikaanse misstofvereniging opbrengsstudies gedoen het op bogenoemde grondseries. (Mohr, 1972)

Persele is gekies waar die P-status opgebou is d.m.v. 'n superfosfaatbemestingsprogram tot 'n peil van 35 dpm P in die geval van die Hutton-grondvorm en 25 dpm P in die geval van Avalon-grondvorm. Hierdie peile is gekies, omdat daar gevind is dat 'n superfosfaatbemesting nie meer

'n betekenisvolle verhoging in mielie-opbrengs teweegbring bokant 'n P-status van 25 dpm op Avalongrond en 35 dpm op Huttongrond nie (Mohr, 1972).

2.2 BESKRYWING VAN GROND EN VASSTELLING VAN GROND-SERIES

'n Inspeksiegat van 150 cm diep is by elk van die proefpersele gegrawe en die grond is behoorlik beskryf tot op 'n diepte van 120 cm. Daarna is monsters van elke diagnostiese horison vir verdere laboratoriumanalise geneem ten einde die serie vas te stel.

Die profielbeskrywings van elk van die gronde is soos volg:

(a) Hutton-grondvorm

Horison	Diepte (cm)	Beskrywing
$A_1 + A_p$	0 - 31	(2,5YR3/4) Donker rooibruin sanderige leem, struktuurloos, bros konsistensie, vinnige permeabiliteit, talryke wortels geleidelike oorgang.
$B_{2\ 1}$	31 - 66	(10YR3/6) Donkerrooi sanderige kleileem, struktuurloos, baie bros konsistensie, vinnige permeabiliteit, talryke wortels, geleidelike oorgang.
$B_{2\ 2}$	66 - 120+	(10YR3/6) Donkerrooi sanderige kleileem, struktuurloos, talryke wortels, effens harde konsistensie, vinnige permeabiliteit.

Die grondprofiel is 'n ortiese A-horison op 'n rooi a-pedale B-horison op sediment dus 'n Huttonvorm. Seriekenmerke word op bls. 31 en 32 bespreek.

(b) Die Avalon-grondvorm

Horison	Diepte (cm)	Beskrywing
AP + A_1	0 - 38	(10YR4/3) Bruin fyn sand, struktuurloos, baie bros konsistensie, vinnige permeabiliteit, geleidelike oorgang.
B_1	38 - 53	(10YR4/4) Donker geelbruin sand, struktuurloos, baie bros konsistensie, vinnige permeabiliteit, geleidelike oorgang.
$B_{2\ 1}$	53 - 94	Kleure gemeng, (10YR5/6) geelbruin, ook (10YR6/6) bruingeel sanderige leem struktuurloos, baie bros konsistensie, vinnige permeabiliteit, geleidelike oorgang.
$B_{2\ 2}$	94 - 132	(10YR5/6) Geelbruin sanderige kleileem, swak tot matig ontwikkelde blokstruktuur, bros tot plastiese konsistensie, volop fyn, duidelike, rooierige vlekke frekwent tot volop yster/mangaankonkresies wat toeneem met diepte.

Hierdie grondprofiel is 'n ortiese A- op 'n geelbruin a-pedale B-horison op sagte plintiese B-horison dus 'n Avalonvorm. Seriekenmerke word op bls. 31 en 32 bespreek.

2.2.1 Analitiese data vir vasstelling van serie volgens die metode van Loxton (1970)

2.2.1.1 Deeltjiegrootte distribusie uitgedruk as persentasie van die fraksie kleiner as 2 mm

(i) Die Hutton-grondvorm

Diepte (cm)	0 - 30	30 - 66	66 - 120
Horison	$A_1 + A_p$	$B_{2\ 1}$	$B_{2\ 2}$
Growwe sand	10	10	13
Medium sand	23	20	15
Fyn sand	44	41	45
Slik	5	6	6
Klei	19	22	22

(ii) Die Avalon-grondvorm

Diepte (cm)	0 - 38	53 - 94	94 - 120
Horison	$A_p + A_1$	$B_{2\ 1}$	$B_{2\ 2}$
Growwe sand	1	1	2
Medium sand	25	21	24
Fyn sand	65	58	45
Slik	2	3	3
Klei	8	17	24

2.2.2.2 Uitruilbare katione (m e/100 gm)

(i) Die Hutton-grondvorm

Diepte (cm)	0 - 30	30 - 66	66 - 120
Horison	$A_1 + A_p$	$B_{2\ 1}$	$B_{2\ 2}$
Na	0,05	0,05	0,05
K	0,20	0,15	0,10
Ca	1,35	1,00	0,50
Mg	0,10	0,60	0,60
S-waarde	1,70	1,80	1,25
T-waarde (K A V)	3,05	2,95	3,00

S/100 g klei	-	8,00	-
K A V klei	16	13	14
pH. H_2O	5,0	5,8	5,3
Weerstand (Ohms) by 25°C	3700	3700	3700

(ii) Die Avalon-grondvorm

Diepte (cm)	0 - 38	53 - 94	94 - 120
Horison	$A_p + A_1$	$B_{2\ 1}$	$B_{2\ 2}$
Na	0,10	0,10	0,60
K	0,25	0,30	0,20
Ca	1,75	1,70	2,45
Mg	1,20	2,15	3,20
S-waarde	2,30	4,25	6,45
T-waarde	2,85	4,90	6,85
K A V klei	36	29	28
S/100 g klei	-	25	-
pH. H_2O	5,2	5,1	6,2
Weerstand (Ohms) by 25°C	3500	1500	1000

Na aanleiding van die profielkenmerke soos beskryf in paragraaf 2.2 en die analitiese data weergegee in paragraaf 2.2.1, word hierdie gronde dus as volg geklassifiseer (Suid-Afrika, Dept. Landbou grondklassifikasie werkgroep, 1967).

(a) Huttonvorm - Ortiese A-horison op 'n rooi a-pedale B-horison op sediment.

Msingaserie - Klei-inhoud in B_{21}-horison, tussen 15 en 35 persent en s-waarde per 100 g klei, het 'n waarde wat lê tussen 5 en 15.

(b) Avalonvorm - Ortiese A-horison op 'n geelbruin a-pedale B-horison op 'n sagte plintiese B-horison op sediment.

Soetmelkserie - Klei-inhoud in B_{21}-horison, tussen 15 en 35 persent en S-waarde per 100 g klei, lê hoër as 15.

2.3 DIE NEEM VAN GRONDMONSTERS VIR P-SORPSIESTUDIES

'n Verteenwoordigende grondmonster op elk van die grondseries is soos volg geneem: In persele waar superfosfaatbemesting toegedien is oor 'n aantal vorige seisoene sodat die P-status van die grond opgebou is tot 35 dpm P in die geval van die Huttonvorm, en 25 dpm P in die geval van die Avalonvorm, is op ten minste tien lokaliteite monsters geneem tot op 'n diepte van 30 cm van elke grondsoort. Hierdie monsters is deeglik gemeng en 'n verteenwoordigende monster van ongeveer 10 kg is van elk van hierdie mengsels vir P-sorpsiestudies na die laboratorium geneem. Die P-status van die grond word gereflekteer in dpm fosfor geëkstraheer volgens Bray & Kurtz no. II ekstraksie (Jackson, 1958, bl. 161).

Op dieselfde wyse is monsters geneem van elke grondserie buitekant die bemeste persele waar die grond opsigtelik onversteurd was en dus in sy natuurlike staat verkeer ten opsigte van P-inhoud.

2.4 DIE MERK VAN DIE GRONDMONSTERS

Die volgende laboratoriumnommers is aan die monsters toegeken en hierdie nommers is reg-

deur die ondersoek gebruik. Daar sal verder in hierdie ondersoek deurgaans na hierdie nommers verwys word.

Lab. no. 2408 Msingaserie, monster uit bemeste perseel.
Lab. no. 2409 Msingaserie, monster in veld.
Lab. no. 3018 Soetmelkserie, monster uit bemeste perseel.
Lab. no. 3019 Soetmelkserie, monster in veld.

2.5 VOORBEREIDING VAN GRONDMONSTERS

Die monsters is na die laboratorium gebring, in die son gedroog en deur 'n sif (2 mm) gesif deur dit liggies te vryf. Die fraksie wat deur die sif gegaan het, is gebruik vir die ondersoek. Kluite is met die hand opgebreek. Die gesifte monsters is in glasflesse gestoor.

2.6 BEPALING VAN FOSFORSTATUS VAN DIE MONSTERS

Die fosforstatus van die gronde word gereflekteer in dpm P in 'n ekstrak volgens Bray & Kurtz no. II (1945) en kolorimetries bepaal soos beskryf deur Jackson (1958, bl. 144).

Die fosforstatus van die monsters soos bepaal volgens die bogenoemde metodes is soos volg:

Monster no. 2408	35 dpm P
Monster no. 2409	12 dpm P
Monster no. 3018	25 dpm P
Monster no. 3019	10 dpm P

2.7 pH EN WEERSTAND VAN MONSTERS

Die pH van die grondmonsters is bepaal met behulp van 'n glaselektrode Beckman pH-meter in 'n 1:2 grond/watersuspensie. Die weerstand is bepaal met 'n weerstandsbrug op 'n versadigde pasta by 25°C.

2.8 SORPSIE VAN FOSFOR DEUR GROND

2.8.1 Die ondersoek na die invloed van tyd en fosforstatus van die grond op P-sorpsie

Duplikaatmonsters van 10 g van elke grond is opgeskud op 'n end-oor-end-skudmasjien teen 40 opm in 100 ml 0,02 N $CaCl_2$ wat 2, 4, 6, 8 en 10 dpm P in die vorm van KH_2PO_4 bevat, vir verskillende tye naamlik 2 uur, 8 uur, 12 uur, 24 uur, 48 uur en 64 uur. Hiervoor is gebruik gemaak van 100 ml politeenflessies met skroefdeksels. Die houers van die skudmasjien waarin die flessies met die suspensies geplaas is, is uitgevoer met hitte-isolerende materiaal om temperatuurskommelinge gedurende die skudproses te voorkom. Deur die temperatuur van die suspensies gereeld te toets, is seker gemaak dat die eksperiment by 'n konstante temperatuur naamlik 25°C ± 1°C uitgevoer is.

Na verloop van elke skudperiode soos uiteengesit in die vorige paragraaf, is 'n stel monsters van die skudmasjien verwyder en gefiltreer deur 'n Whatman-filtreerpapier (no. 42) op 'n Buchnertregter wat aan 'n suigpomp verbind is. Die hoeveelheid helder filtraat wat gedurende vyf minute opgevang kon word, is gestoor vir latere bepaling van die hoeveelheid fosfor wat nie deur die grond geadsorbeer is nie. Ten einde mikro-

biologiese aktiwiteit te verhoed, is 'n paar druppels chloroform by elke flessie van sowel die grondoplossingsuspensie as by die helder filtraat gevoeg.

Die hoeveelheid fosfor wat in die filtraat teenwoordig was, is kolorimetries bepaal volgens die metode beskryf deur Jackson (1958, bl. 144). Hierdie metode berus op die ontwikkeling van die sogenaamde molybdofosfor - blou kleur. By 'n 5 ml aliquot van die fosfaatbevattende filtraat in 'n 50 ml fles word 10 ml 5 persent Ammoniumlibdaatoplossing gevoeg, asook 10 ml 2 persent boorsuur gevolg deur 20 ml water. Die blou kleur ontwikkel dan met byvoeging van 5 ml $SnCl_2$ oplossing. Die intensiteit van die blou kleur word dan met 'n kolorimeter bepaal met 'n 660 nm-ligbron. Die fosfaatkonsentrasie word hierna teen 'n standaardkromme afgelees. Na hierdie syfer sal voortaan verwys word as ewewigkonsentrasie of eindkonsentrasie (a - x) en na die hoeveelheid fosfor in die suspensie voor dit geskud is, sal verwys word as beginkonsentrasie. Hier is a die hoeveelheid P in dpm bygevoeg by die suspensie aan die begin van die eksperiment.

2.8.2 Die ondersoek na die kinetika van fosfaatsorpsie deur die grond vanuit 'n oplossing met bekende P-konsentrasie

Dieselfde grondmonsters soos beskryf in paragraaf 2.4 is gebruik. Tien gram grond van elke monster is uitgeweeg in politeenflessies (100 ml) met skroefdeksels. Daarna is 100 ml 0,02 M $CaCl_2$ wat 10 dpm P in die vorm van KH_2PO_4 bevat, daarby gevoeg en op dieselfde end-oor-end-skudmasjien, wat vir die vorige eksperiment gebruik is, geskud. Die voorsorgmaatreëls t.o.v. die kontrole van die temperatuur waarby die eksperiment uit-

gevoer is asook voorkoming van mikrobiologiese aktiwiteit, is hier ook toegepas.

Drie sorpsie-eksperimente is uitgevoer. Die eerste eksperiment het oor 'n tydperk van tien ure plaasgevind, waar met tydsintervalle van een uur 'n stel monsters van die skudmasjien verwyder is en dadelik gefiltreer is. Die tweede eksperiment het oor 'n tydperk van vyftig minute plaasgevind, waar met tydsintervalle van vyf minute 'n stel monsters van die skudmasjien verwyder en gefiltreer is. By die derde eksperiment is elke stel monsters afsonderlik geskud en gefiltreer. Die skudperiodes was 30 sekondes, 60 sekondes, 90 sekondes ens. tot vyf minute. Daar was dus tien tydsintervalle van 'n halfminuut elk.

Die suspensies is dadelik gefiltreer deur 'n Whatman-filtreerpapier (no. 42) op 'n Buchnertregter wat aan 'n suigpomp verbind was. Sodra genoeg van die helder filtraat opgevang is om die P-inhoud te bepaal, is dit vir verdere analise gestoor.

Nadat só 'n helder filtraat van al die monsters by elk van die verskillende tydsintervalle versamel is, is die P-inhoud daarin kolorimetries bepaal volgens die metode beskryf deur Jackson (1958, bl. 144). Na hierdie syfer sal voortaan verwys word as eindkonsentrasie of (a - x), waar a die oorspronklike P-inhoud van die suspensie (10 dpm) is en x die hoeveelheid P wat deur die grondmonster geadsorbeer is.

HOOFSTUK III

DIE INVLOED VAN P-STATUS OP DIE FOSFAATSORPSIE DEUR TWEE GRONDSERIES

3.1 INLEIDING

'n Molekuul onderkant die oppervlak van 'n vloeistof verkeer onder die invloed van aantrekkingskragte in alle rigtings deur medemolekule in die vloeistof. Molekule aan die oppervlak is egter net gedeeltelik omring deur ander molekule en word gevolglik net na binne aangetrek. Dieselfde verskynsel word waargeneem aan die oppervlak van 'n vaste stof, waar die molekule of ione aan die oppervlak van byvoorbeeld 'n kristal nie al hul kragte bevredig deur binding of aantrekking met ander molekule nie. As gevolg van hierdie onversadigde toestand, neig vaste- sowel as vloeistofoppervlakmolekule om hul residuele kragte te bevredig deur gasse of opgeloste stowwe, waarmee hulle in aanraking kom, aan te trek en vas te hou op die oppervlakke van die vaste stof of vloeistof. Hierdie verskynsel van konsentrasie van 'n stof op die oppervlak van 'n vaste stof of vloeistof, heet adsorpsie. Die stof wat op hierdie manier aangetrek word, word die geadsorbeerde fase genoem, terwyl die stof waarop dit aangetrek word, die adsorbent genoem word.

Adsorpsie is gewoonlik slegs baie duidelik kenbaar indien die adsorbent 'n baie groot oppervlakte vir 'n gegewe massa het. Die omvang van adsorpsie kan verhoog word deur die adsorbent op verskillende wyses te aktiveer. Hierdie akti-

vering behels meesal die blootstelling van groter oppervlakke op die adsorbent waarvolgens meer adsorpsie moontlik gemaak word. Die totale adsorpsieoppervlak van die adsorbent kan nie altyd maklik bepaal word nie. Daarom is dit 'n algemene gebruik om die massa van die adsorbent te neem as 'n maatstaf van die oppervlak beskikbaar vir adsorpsie, en dan die hoeveelheid adsorpsie uit te druk per eenheidsmassa van die adsorbent gebruik.

Vir egte adsorpsiereaksies word 'n ewewig verkry tussen die stof in kontak met die adsorbent en dié geadsorbeer op die oppervlak. Verder word aanvaar dat die adsorpsie-energie konstant is (dit impliseer uniforme adsorpsielokaliteite en geen interaksie tussen die molekule van die geadsorbeerde stof nie). Die adsorpsie vind ook plaas op bepaalde lokaliteite. Dit impliseer dat daar nie oordragingsbeweging van geadsorbeerde molekule op die oppervlak van die adsorbent plaasvind nie. Die vernaamste postulaat vir 'n ware adsorpsiereaksie is dat die maksimum adsorpsie ooreenstem met 'n algehele enkel-molekulêre laag van die geadsorbeerde fase (Larsen, 1967, bl. 169).

3.1.1 Adsorpsietipes

Twee tipes adsorpsie word algemeen erken, naamlik nie-spesifieke of fisiese adsorpsie (bindingsenergie ongeveer 10 k kalorie per mol adsorbent), en spesifieke of chemiese adsorpsie (bindingsenergie groter as 20 k kalorie per mol adsorbent).

Baie gevalle van adsorpsie kan nie definitief as een of ander tipe gekategoriseer word nie, maar is in der waarheid 'n kombinasie van beide. Verder word by sommige sisteme fisiese adsorpsie aangetref by lae temperature en by hoë temperature, chemiese adsorpsie.

3.2 FOSFAATVASLEGGING IN GRONDE AS 'N ADSORPSIE-REAKSIE

Vanweë die komplekse aard van die grondsisteem is dit 'n baie moeilike taak om uit te maak of hier werklik sprake is van 'n adsorpsiereaksie en indien wel, of dit fisiese of chemiese adsorpsie is. Sommige navorsers beskou die verwydering van fosfaat uit die grondoplossing as 'n kombinasie van verskillende prosesse en gebruik die term sorpsie as 'n kollektiewe beskrywing van die verskillende prosesse (Hemwall, 1957).

'n Oorsig oor die aard van die grondreaksies wat 'n rol speel by die onttrekking van fosfaat uit die grondoplossing word gegee deur McGee (1972). Hy maak die stelling dat daar in breë trekke twee gedagterigtings is met betrekking tot die reaksies wat plaasvind tydens fosfaatvaslegging. Eerstens is daar die navorsers wat vaslegging van toegediende fosfaat beskou as 'n presipiteringsreaksie. Om hierdie rede benader hulle die beskikbaarheidsprobleem uit die oogpunt van oplosbaarheidsprodukte van yster- en aluminiumfosfate. Tweedens is daar die navorsers wat fosfaatvaslegging hoofsaaklik sien as die gevolg van oppervlak-adsorpsie.

Die argument ten opsigte van die beskouing van fosfaatvaslegging as 'n adsorpsiereaksie of nie, word deur McGee (1972) breedvoerig bespreek. Hy kom tot die gevolgtrekking dat fosfaatadsorpsie belangriker is as presipitering. Verder blyk, na aanleiding van die literatuuroorsig deur bogenoemde navorser, dat dit veilig is om fosfaatvaslegging as 'n spesifieke of chemiese adsorpsiereaksie te beskou, hoewel die moontlike deelname van ander vasleggingsmeganismes nie heeltemal oor die hoof gesien kan word nie.

Op grond hiervan kan die volgende belangrike aannames gemaak word:

(i) Dat adsorpsie van fosfaat deur die grond aanleiding gee tot 'n enkellaagbedekking van die geadsorbeerde fase (fosfaat) op die adsorbent (grond). Om hierdie rede is dit moontlik om 'n adsorpsiemaksimum te bepaal.

(ii) Dat die hoeveelheid geadsorbeer kenmerkend is van sowel die geadsorbeerde fase as die adsorbent, terwyl by fisiese adsorpsie, die adsorpsie slegs 'n funksie van die adsorbent is.

3.3 DIE METING VAN FOSFAATSORPSIE MET BEHULP VAN DIE LANGMUIRVERGELYKING

Die Langmuirvergelyking hou groot voordele in vir die bepaling van 'n adsorpsiemaksimum sowel as vir die berekening van die relatiewe bindingsenergie. Hierdie vergelyking is ook deur

verskeie navorsers met 'n groot mate van sukses gebruik om die adsorpsie van fosfaat deur gronde vanuit oplossings te beskryf (Olsen & Watanabe, 1957; Rennie & McKercher, 1959; Hsu & Rennie, 1962; Seyers et al. 1973).

By die afleiding van die Langmuirvergelyking word daar van die volgende basiese veronderstellings uitgegaan:

(i) Die adsorpsie gaan slegs aan tot 'n enkellaag (X_m) van die geadsorbeerde fase op die adsorbent gevorm is (sien 3.2.3 (ii) van Hoofstuk I). Hierdie aanname is algemeen geldig vir chemiese adsorpsie, aangesien binding redelik spesifiek is en residuele kragte wat kan lei tot multilaag-adsorpsie afwesig is.

(ii) Die bindingsenergie tussen die geadsorbeerde fase en die adsorbent is konstant.

Hierdie aanname word egter nie deur eksperimentele gegewens ondersteun nie, aangesien hierdie bindingsenergie meesal afneem by toename in oppervlakbedekking. Volgens Adamson (1960) is die aanname in baie gevalle, veral by 'n lae mate van oppervlakbedekking, geldig genoeg sodat die fout geïgnoreer kan word.

(iii) Die molekules van die geadsorbeerde fase kom voor op spesifieke lokaliteite.

Hier is die aanname weer eens geldig waar die mate van oppervlakbedekking (soos in die geval van 'n enkellaag) tersprake is. Binding is hier dus spesifiek en chemies van aard.

Die aannames gemaak in die afleiding van die Langmuirvergelyking is dus algemeen geldig, waar chemiese adsorpsie (dus ook die adsorpsie van fosfaat deur gronde) bestudeer word.

3.4 DIE INVLOED VAN EWEWIGTYD, P-STATUS VAN DIE GROND EN KONSENTRASIE VAN P IN DIE OPLOSSING OP ADSORPSIE

Die toestande waaronder die instelling van ewewig plaasvind tydens die adsorpsieproses het 'n belangrike invloed op die resultate wat verkry word. Omdat grond so 'n heterogene sisteem is, is dit nie moontlik om al die faktore wat 'n rol speel in die natuur in 'n laboratorium te reproduseer nie. Sekere faktore kan egter die resultate beïnvloed en moet bestudeer word.

Uit die literatuur is dit moontlik om sekere faktore wat ewewig beïnvloed, konstant te hou. Hierdie faktore is bv.: Die effek van mikro-organismes, temperatuur, teenwoordigheid van ander ione, verhouding van grond : oplossing en beginkonsentrasie van P in die oplossing.

Ten einde die effek van mikro-organismes uit te skakel, is 'n paar druppels chloroform by elk van die skudflessies gevoeg. Om adsorpsietoestande so na as moontlik aan natuurlike omstandighede te laat plaasvind met betrekking tot ander ione, is ewewigstudies uitgevoer in 0,02M $CaCl_2$. By hierdie konsentrasie behoort die Cl-ione nie die adsorpsie van P te beïnvloed nie, aangesien Cl^- swak aangetrek word

(De Haan, 1965) en dus nie sodanig met fosfaatione vir adsorpsie meeding dat dit 'n betekenisvolle invloed op P-adsorpsie sal hê nie.

Volgens Muljadi, Posner & Quirk (1966) is die kragte vir adsorpsie van fosfaat deur kaoliniet, gibbsiet en pseudoboehmiet hoofsaaklik entropies van aard. Geringe temperatuurskommelinge behoort dus nie 'n betekenisvolle invloed op fosfaatsorpsie in gronde te hê nie. Hulle het egter bevind dat toename in temperatuur die adsorpsie van fosfaat effens laat toeneem het. Hierdie verskynsel skryf hulle toe aan 'n omkeerbare toename in die aantal fosfaatsorpsielokaliteite. Ten einde sulke moontlike effekte te voorkom, is hierdie studie uitgevoer by 'n temperatuur van 25°C $\pm$ 1°C.

Die invloed van die verhouding grond tot oplossing sowel as begin P-konsentrasie in oplossing is eksperimenteel ondersoek deur McGee (1972). Hy het tot die gevolgtrekking gekom dat fosfaatsorpsie onafhanklik is van die verhouding grond tot oplossing asook die beginkonsentrasie van P in die oplossing. Hy maak egter die stelling dat lae verhouding grond tot oplossing (hoër aanvangskonsentrasies van P) langer sal neem om 'n toestand van ewewig te bereik as hoë verhoudings grond tot oplossing. Daar word gemeen dat die bindingsenergie 'n eienskap is wat karakteristiek is vir 'n spesifieke grond. Uit ondervinding blyk dat Huttongronde in die Hoëveldstreek 'n hoë adsorpsie-affiniteit vir fosfaat het, terwyl Avalongronde 'n lae adsorpsieaffiniteit het. By Huttongronde word dus 'n hoë bindingsenergie en 'n hoë adsorpsiemaksi-

mum verwag, terwyl by Avalongronde 'n laer bindingsenergie en 'n laer adsorpsiemaksimum verwag word. Die mate waarin die grond se adsorpsiekompleks reeds versadig word, bv. deur voorafgaande bemesting, behoort ook 'n invloed te hê op die bereiking van 'n adsorpsie-ewewig (Mohr, 1972).

In die lig van bogenoemde bespreking is besluit dat 'n vergelykende adsorpsiestudie met 'n Msinga serie en 'n Soetmelkserie, wat elk 'n verskillende P-status toon, geregverdig is. Verder is besluit om 'n konstante verhouding grond tot oplossing te gebruik, maar om die invloed van verskillende beginkonsentrasies van P in die oplossing op die bereiking van 'n ewewig te ondersoek. Die eksperiment, soos beskryf in hoofstuk 2.8.2, is uitgevoer en die resultate word in tabel I aangegee.

TABEL I - Hoeveelheid fosfaat geadsorbeer uit oplossings van verskillende konsentrasies teen verskillende tye.

Lab. no.	Tyd geskud	Ewew. kons. (begin)	Ewew. kons. (eind)	dpm P geads.
2408	2 uur	-	-	-
		2	0,65	1,35
		4	0,95	3,05
		6	2,10	3,90
		8	2,60	5,40
		10	3,675	6,32
2409	2 uur	-	-	-
		2	0,45	1,55
		4	1,45	2,55
		6	2,40	3,60
		8	2,675	5,325
		10	3,70	6,30

Tabel I (vervolg)

Lab. no.	Tyd geskud	Ewew. kons. (begin)	Ewew. kons. (eind)	dpm P geads.
3018	2 uur	-	-	-
		2	0,625	1,375
		4	2,225	1,775
		6	3,975	2,025
		8	5,375	2,625
		10	5,80	4,20
3019	2 uur	-	-	-
		2	1,835	0,165
		4	3,66	0,34
		6	4,51	1,49
		8	6,01	1,99
		10	7,20	2,80
2408	8 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	0,20	3,80
		6	1,30	4,70
		8	1,05	6,95
		10	2,30	7,70
2409	8 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	0,50	3,50
		6	1,60	4,40
		8	1,30	6,70
		10	2,225	7,775
3018	8 uur	-	-	-
		2	0,70	1,30
		4	0,075	3,925
		6	3,425	2,575
		8	4,575	3,425
		10	6,625	3,375
3019	8 uur	-	-	-
		2	2,150	-
		4	3,725	0,275
		6	5,95	0,05
		8	6,805	1,195
		10	8,375	1,625
2408	12 uur	-	-	-
		2	0,10	1,90
		4	0,15	3,85
		6	1,05	4,95
		8	1,35	6,65
		10	2,65	7,35
2409	12 uur	-	-	-
		2	0,125	1,875
		4	0,60	3,40
		6	1,075	4,925
		8	1,40	6,60
		10	2,255	7,745

Tabel I (vervolg)

Lab. no.	Tyd geskud	Ewew. kons. (begin)	Ewew. kons. (eind)	dpm P geads.
3018	12 uur	-	-	-
		2	1,52	0,48
		4	3,33	0,67
		6	4,10	1,90
		8	5,525	2,475
		10	6,725	3,275
3019	12 uur	-	-	-
		2	2,25	-
		4	3,025	0,975
		6	4,850	1,150
		8	7,800	0,200
		10	8,500	1,500
2408	24 uur	-	-	-
		2	0,200	1,80
		4	0,400	3,60
		6	0,775	5,225
		8	1,125	6,875
		10	1,925	8,075
2409	24 uur	-	-	-
		2	0,175	1,825
		4	0,400	3,600
		6	0,750	5,250
		8	1,125	6,875
		10	1,925	8,075
3018	24 uur	-	-	-
		2	2,025	-
		4	-	4,00
		6	4,50	1,50
		8	7,15	0,85
		10	7,35	2,65
3019	24 uur	-	-	-
		2	0,845	1,155
		4	3,020	0,980
		6	5,120	0,880
		8	7,320	0,680
		10	7,430	2,570
2408	48 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	0,15	3,85
		6	0,325	5,675
		8	1,05	6,950
		10	1,25	8,75
2409	48 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	0,125	3,875
		6	0,250	5,75
		8	0,925	7,075
		10	1,375	8,625

Tabel I (vervolg)

Lab. no.	Tyd geskud	Ewew. kons. (begin)	Ewew. kons. (eind)	dpm P geads.
3018	48 uur	-	-	-
		2	0,900	1,10
		4	1,30	2,70
		6	3,25	2,75
		8	4,575	3,425
		10	6,475	3,525
3019	48 uur	-	-	-
		2	1,100	0,90
		4	3,225	0,775
		6	4,600	1,400
		8	6,300	1,700
		10	7,600	2,400
2408	64 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	-	4,00
		6	-	6,00
		8	-	8,00
		10	0,425	9,575
2409	64 uur	-	-	-
		2	-	2,00
		4	-	4,00
		6	-	6,00
		8	-	8,00
		10	0,50	9,50
3018	64 uur	-	-	-
		2	0,35	1,65
		4	1,125	2,875
		6	1,925	4,075
		8	1,675	6,325
		10	1,925	8,075
3019	64 uur	-	-	-
		2	0,75	1,250
		4	2,525	1,475
		6	3,350	2,650
		8	5,50	2,50
		10	7,25	2,750

3.5 BESPREKING VAN RESULTATE

Die Langmuiradsorpsievergelyking kan soos volg geskryf word:

$$A = \frac{K_1 K_2 C}{(1 + K_1 C)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

waar A = Die hoeveelheid P geadsorbeer/eenheidsmassa grond.

K_1 = 'n Konstante wat verband hou met die bindingsenergie.

K_2 = Adsorpsiemaksimum

C = Eindkonsentrasie P in ewewigsoplossing.

Deur herrangskikking kan vergelyking (12) ook soos volg geskryf word:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{C}{K_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

'n Plot van $\frac{C}{A}$ teenoor C behoort dan 'n reguit lyn te gee, waarvan K_2 (d.w.s. die helling $^{-1}$ van die lyn) en K_1 (die helling/afsnit op die y-as) afgelees kan word.

'n Ander alternatief vir die weergawe van vergelyking (12) is die volgende:

$$A = K_2 - \frac{A}{K_1 C} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

(Vgl. Seyers et al. 1973, bl. 359).

In hierdie geval behoort 'n grafiek van A teenoor $\frac{A}{C}$ 'n reguit lyn te gee, waarvan K_2 direk afgelees kan word (die afsnit op die y-as) en K_1 kan bereken word as die helling $^{-1}$ van die lyn.

Uit tabel I blyk dit dat die twee gronde aansienlik verskil in hul vermoë om P uit die ewewigoplossing te adsorbeer; by skudperiodes van 24 uur en langer, het die Msinga-monsters tot 100 persent P uit die ewewigoplossings geadsorbeer, terwyl die Soetmelkmonsters hoogstens 80 persent P geadsorbeer het by die langste skudperiodes. Die monsters wat die Msingaserie verteenwoordig, toon weinig verskil in sy P-adsorpsievermoë, waar die P-status opgebou is tot 35 dpm en waar die P-status die oorspronklike peil verteenwoordig. Die twee Msinga-monsters toon 'n goeie reglynige verwantskap tussen P geadsorbeer en oorspronklike P-konsentrasie in die ewewigoplossing by alle skudtye. Die Soetmelk-monsters toon 'n opvallende laer P-sorpsievermoë. Die P-status van die monsters blyk ook hier 'n invloed te hê op die fosfaat-sorpsievermoë van die grond, aangesien die adsorpsiesyfers van die monsters vanaf die onversteurde grond hoër is as dié van die monsters uit die bemestingspersele. Terwyl die adsorpsiesyfers van die Msinga-monsters neig om reglynig gekorreleer te wees, toon die data van die Soetmelk-monsters 'n baie swak reglynige korrelasie.

'n Grafiek van $\frac{C}{A}$ teenoor C (sien fig. 3 tot fig. 14 met adsorpsiedata verkry in hierdie studie toon die volgende:

(a) <u>By die monsters wat die Msingaserie verteenwoordig (monsters no. 2408 en 2409)</u>:

Hierdie lineêre verwantskap het verbeter met die verlenging van skudtye soos blyk uit die mate waarin 'n reguit lyn van die vorm $y = ax + b$ op die gegewens pasbaar is. (Vgl. tabel II asook fig. 3 tot fig. 14).

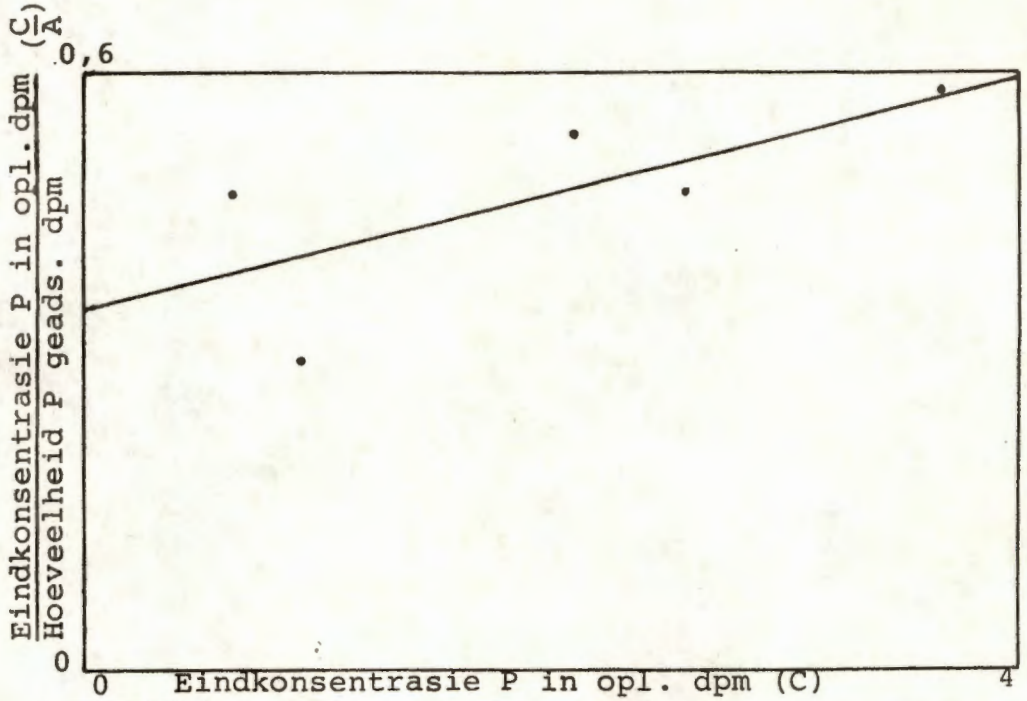


FIG. 3 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met geen vorige P-bemesting gedurende 2 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

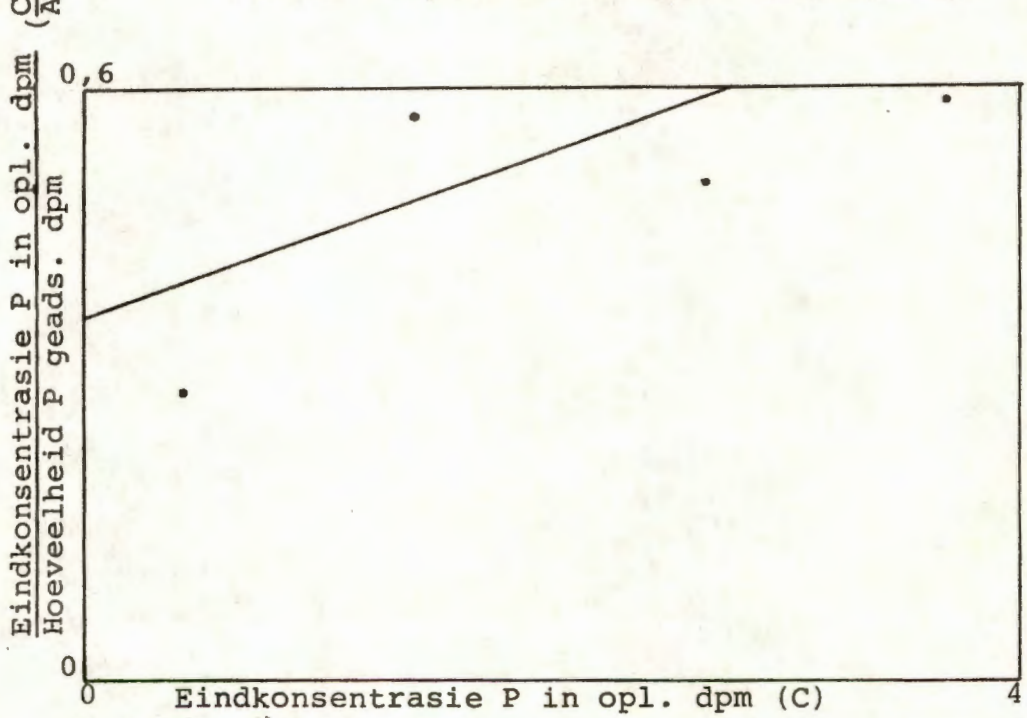


FIG. 4 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met vorige P-bemesting gedurende 2 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

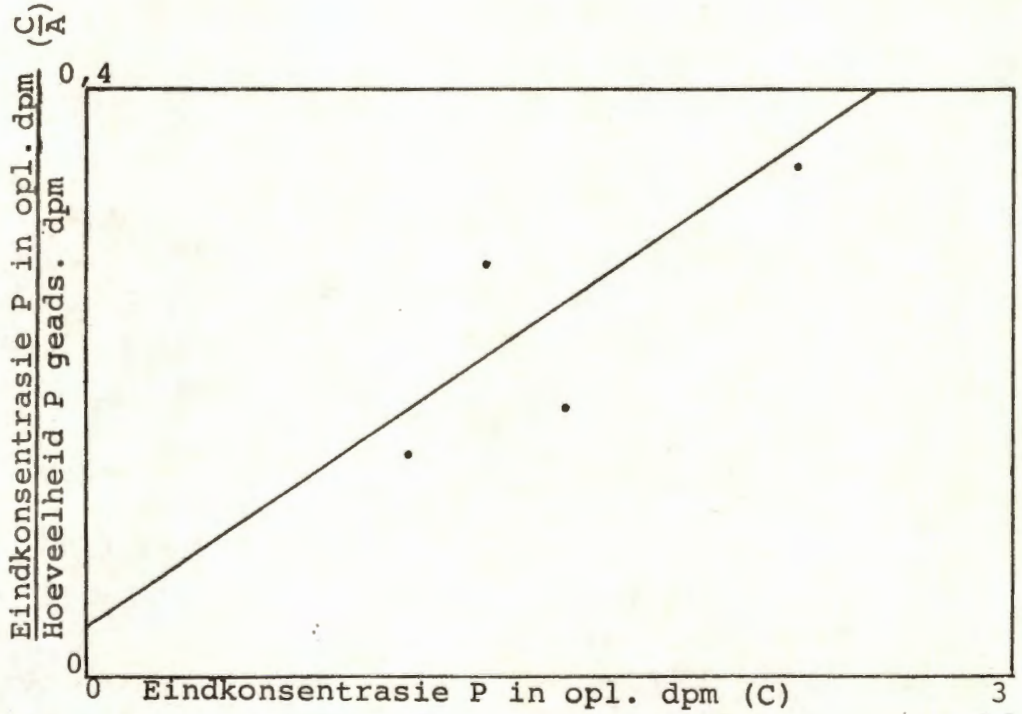


FIG. 5 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met geen vorige P-bemesting gedurende 8 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

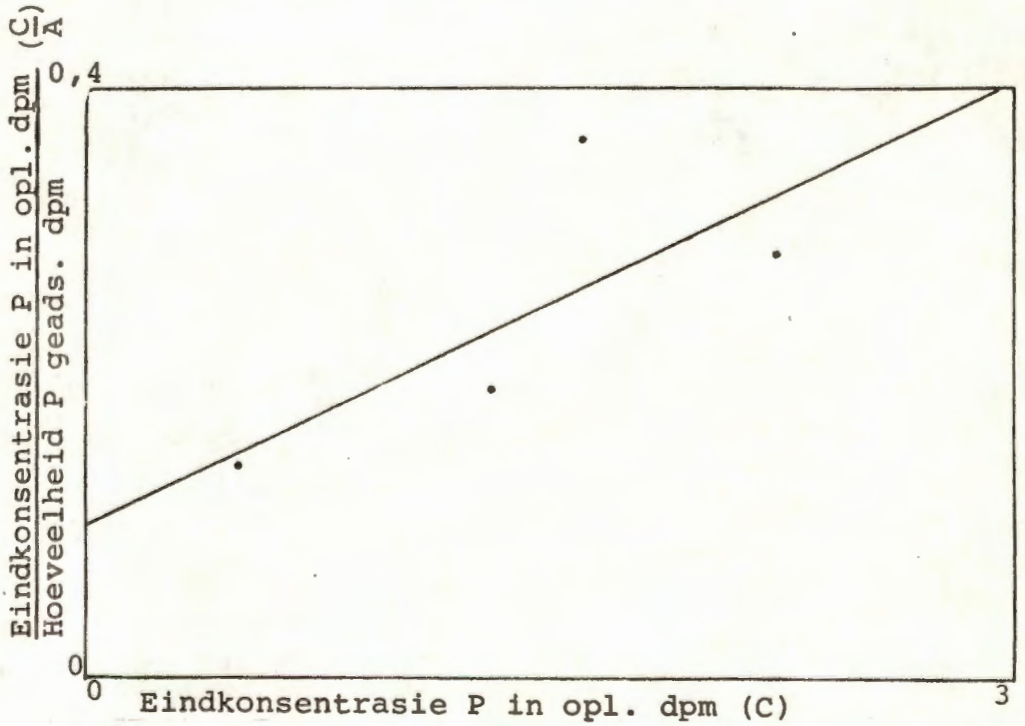


FIG. 6 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met vorige P-bemesting gedurende 8 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

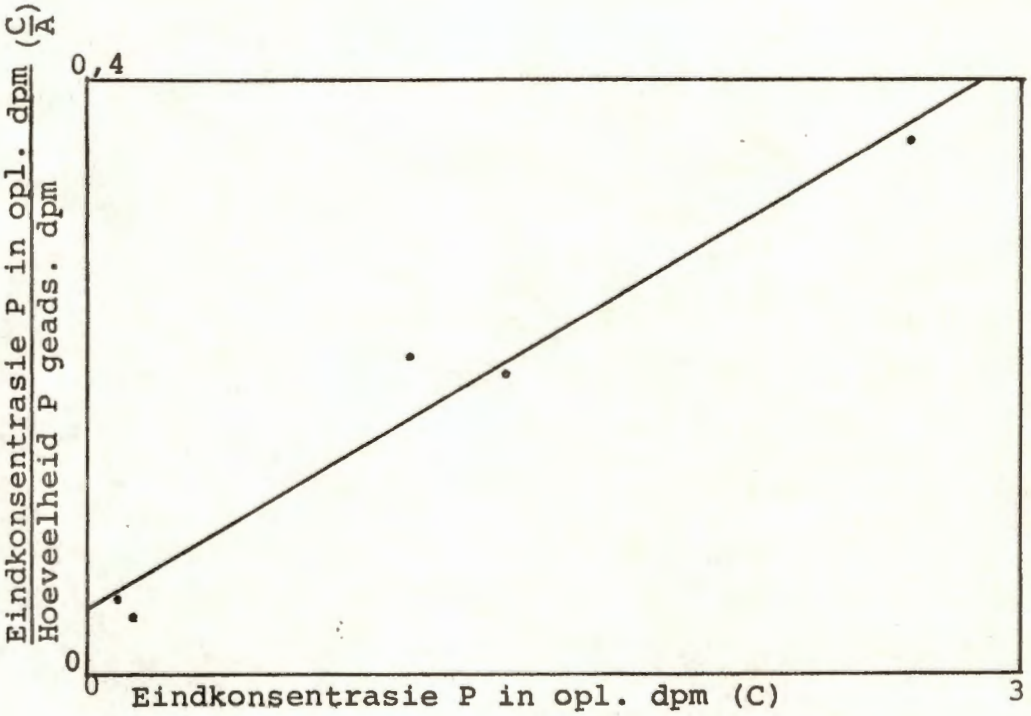


FIG. 7 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met geen vorige P-bemesting gedurende 12 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

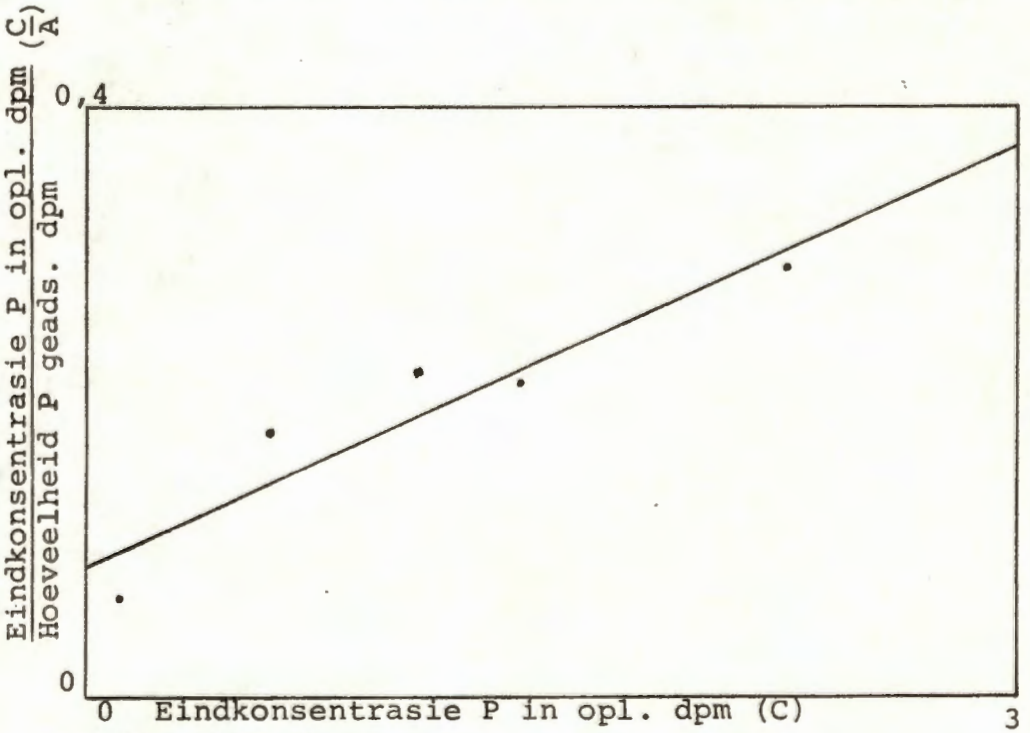


FIG. 8 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met vorige P-bemesting gedurende 12 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

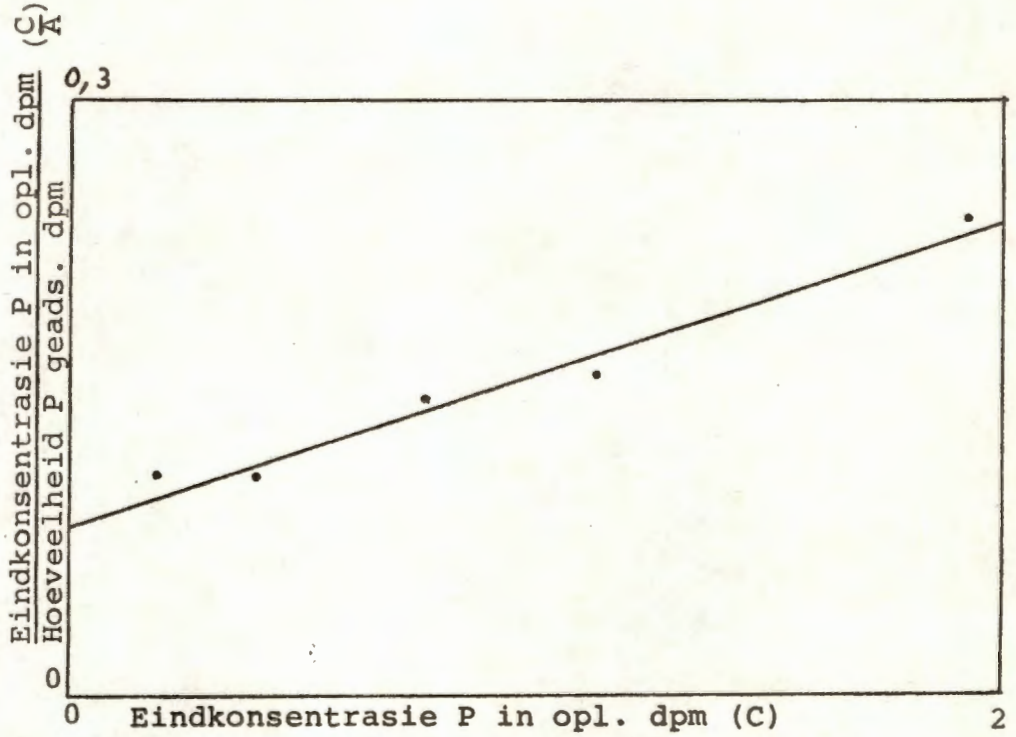


FIG. 9 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met geen vorige P-bemesting gedurende 24 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

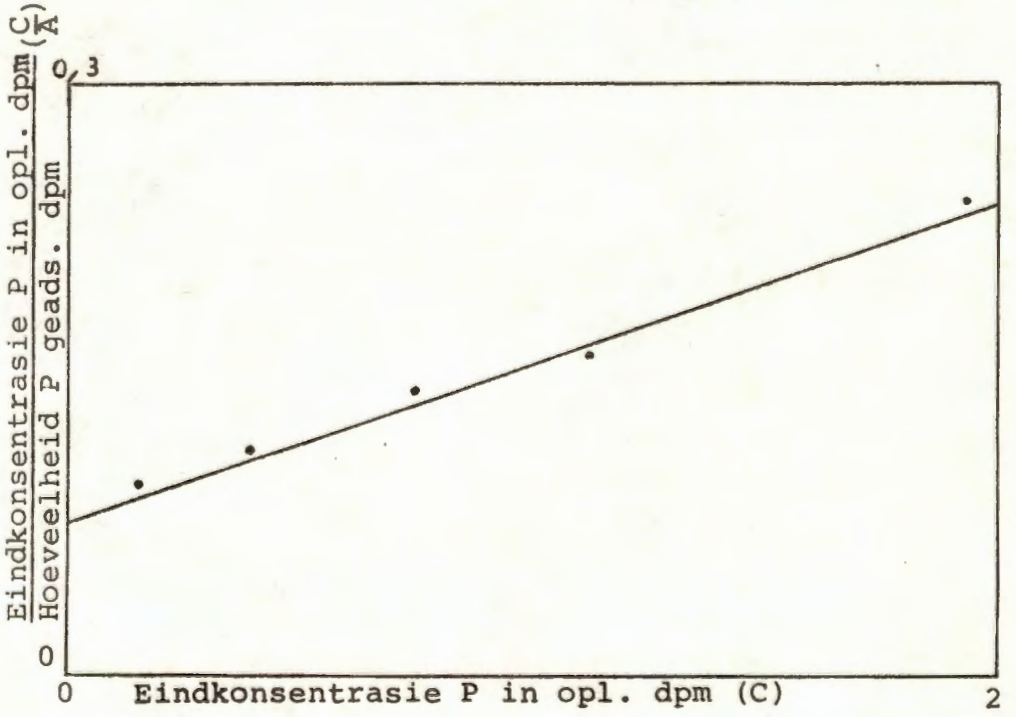


FIG. 10 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met vorige P-bemesting gedurende 24 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

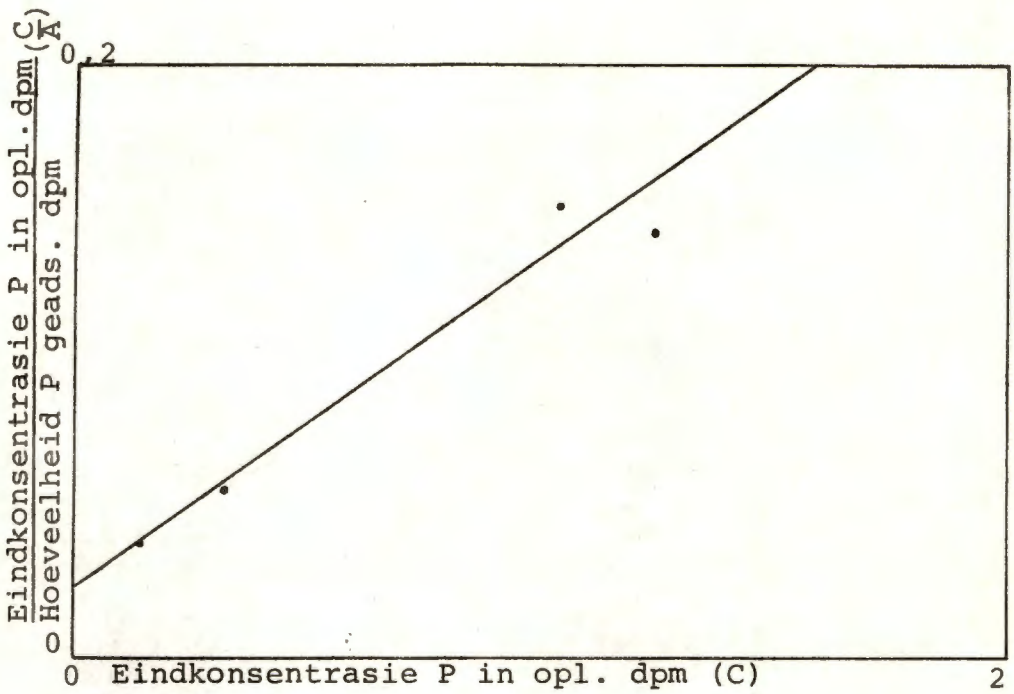


FIG. 11 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met geen vorige P-bemesting gedurende 48 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

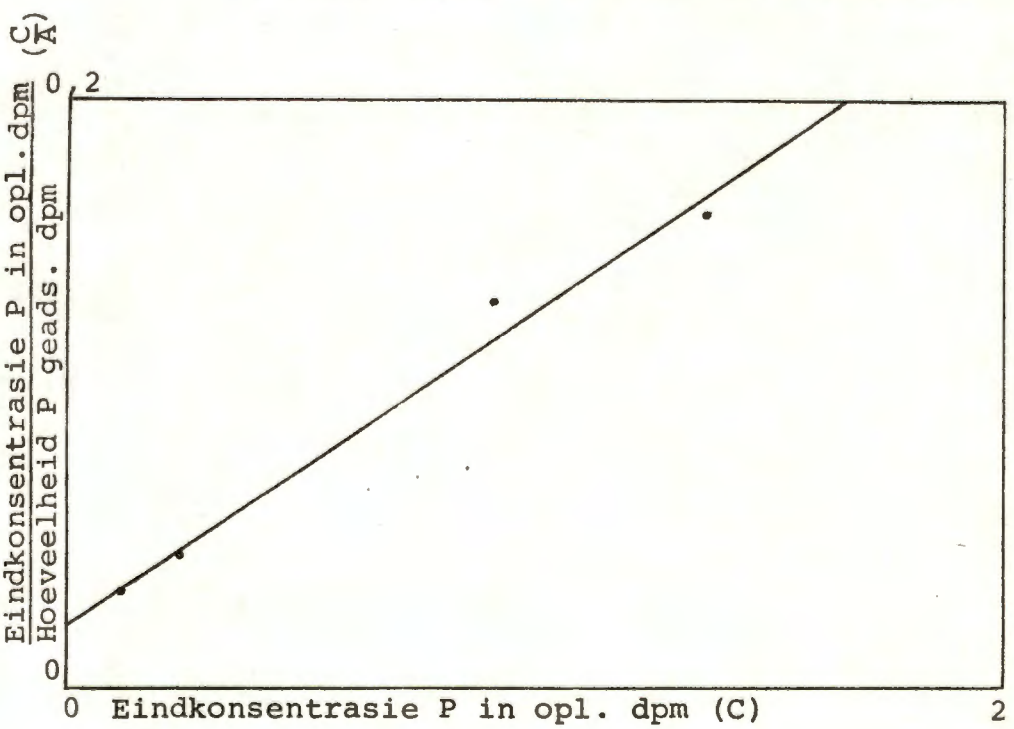


FIG. 12 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Msinga-monsters met vorige P-bemesting gedurende 48 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

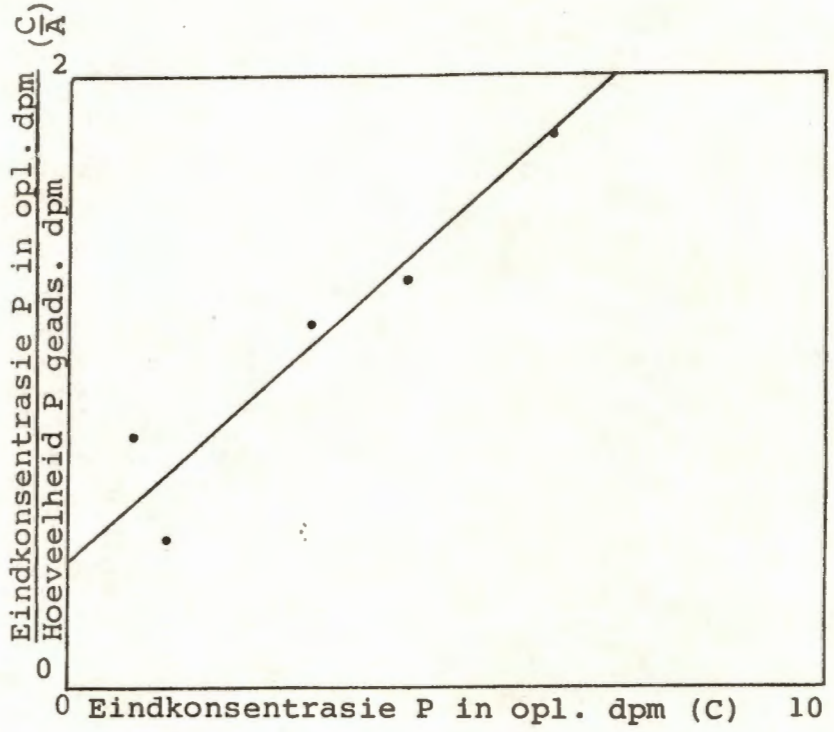


FIG. 13 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Soetmelk-monsters met vorige P-bemesting gedurende 48 uur skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

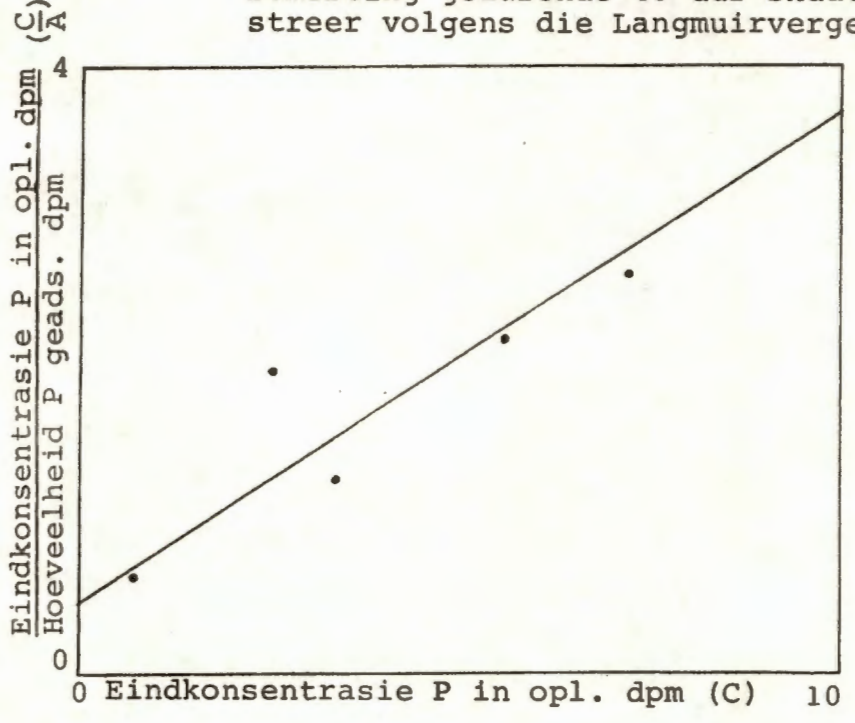


FIG. 14 - Grafiek wat die sorpsie van toegevoegde P deur Soetmelk-monsters met vorige P-bemesting gedurende 64 ure skudtyd illustreer volgens die Langmuirvergelyking.

TABEL II - Adsorpsiemaksima (K_2) naamlik die helling, en bindingsenergie (K_1) d.w.s. die afsnit op die y-as, soos beskryf deur 'n lineêre Langmuir-grafiek, betrokke by die sorpsie van toegediende anorganiese P.

Monster no.	Skudtyd	Helling*	Y-afsnit*	Passing*
		(K_2)	(K_1)	
2408	2 uur	0,05764	0,36388	48,12889
2409	"	0,08418	0,36354	44,39770
3018	"	-	-	-
3019	"	-	-	-
2408	8 uur	0,14260	0,03300	90,50398
2409	"	0,10041	0,10547	53,4773
3018	"	-	-	-
3019	"	-	-	-
2408	12 uur	0,12357	0,04444	92,55373
2409	"	0,09521	0,08906	88,54409
3018	"	-	-	-
3019	"	-	-	-
2408	24 uur	0,07561	0,08713	97,46555
2409	"	0,08047	0,07935	99,18133
3018	"	-	-	-
3019	"	-	-	-
2408	48 uur	0,11080	0,02301	96,41984
2409	"	0,10657	0,02021	98,24914
3018	"	0,24321	0,34532	73,42165
3019	"	-	-	-
2408	64 uur	-	-	-
2409	"	-	-	-
3018	"	0,38241	0,45482	72,96451
3019	"	-	-	-

* Bepaal m.b.v. 'n Hewlett-Packard elektroniese rekenaar.

Daar moet egter op gelet word dat by skudtye van 48 uur en langer, al die fosfaat aan die oplossing onttrek is by die laer konsentrasies. Met 'n skudtyd van 64 uur was daar nog slegs by die oplossing met beginkonsentrasie van 10 dpm P, enige fosfaat in die oplossing oor na afloop van die reaksie. Daar kan dus by hierdie skudperiode nie 'n reguit lyn op die

data gepas word nie. Die goeie passings wat verkry is by 48 uur skudtyd is gedeeltelik die gevolg van die feit dat die lyn hier oor vier punte gepas is, terwyl dit by skudtye van twee ure, agt ure en 24 ure oor vyf punte gepas is. Die toename in die helling van die reguit lyn by hierdie skudtyd word waarskynlik ook hierdeur verklaar. Daar moet ook op gelet word dat met verlenging van skudtyd vanaf 8 uur na 24 uur, die helling van die reguit lyn wat oor die datapunte gepas is, verminder het.

Die feit dat met verlenging van skudtye meer en meer fosfaat aan die oplossing onttrek word, wek die vermoede dat die reaksie-ewewig tot 'n skudtyd van 64 uur nog nie ingetree het nie. Olsen en Watanabe (1957) rapporteer dat hulle 'n toestand van "naby" ewewig verkry het tussen een en drie dae.

Die herhaaldelik gerapporteerde afwykings van 'n enkele lineêre verwantskap (Olsen en Watanabe, 1957; Seyers et al. 1973) op 'n punt, wat die bestaan van twee groepe adsorpsielokaliteite laat vermoed, is nie in hierdie studie gevind met die gronde wat die Msingaserie verteenwoordig nie. Hierdie bevindings sal later onder "gevolgtrekkings" vollediger bespreek word.

(b) By die monsters wat die Soetmelkserie verteenwoordig (Monsters no. 3018 en 3019):

'n Lineêre verwantskap tussen $\frac{C}{A}$ en C is slegs by skudtye van 48 uur en 64 uur gevind en ook net by die monster afkomstig uit die bemestingspersele (monster no. 3018).

In hierdie verband word verwys na tabel II en figure 13 en 14. Daar kan ook op gelet word dat die lineêre verwantskap by hierdie twee monsters baie swakker was as wat die geval was by die monsters van die Msingaserie. Dit word bewys deur die mate waarop 'n reguit lyn van die vorm $y = ax + b$ op hierdie data pas (sien tabel II). Dit wil voorkom dat daar in die geval van die Soetmelk-monsters 'n gebied van die adsorpsiereaksie gewerk is wat heeltemal verskil van dié by die Msingamonsters.

3.6 BESPREKING EN GEVOLGTREKKINGS:

Die feit dat 'n passing van 'n reguit lyn op die data verbeter het met verlenging van die skudperiode dui daarop dat, indien die sorpsie van fosfaat deur die grond 'n ewewig bereik, dit 'n baie stadige proses is. Die feit dat die hellingsgradient van die lyn afneem met verlenging in skudtyd, asook die feit dat daar by verlenging van skudtye vanaf 48 uur tot 64 uur, nog steeds P uit die oplossing onttrek is, dui daarop dat hierdie gradiënt wel afhanklik van tyd is oor 'n tydperk van 2 uur tot 64 uur. Hierdie resultate is dus kontrasterend met dié wat verkry is deur Kuo & Lotze (1973, bl. 402). Die eindkonsentrasies waarmee in hierdie eksperiment gewerk is, kan dus nie as ware ewewigkonsentrasies beskou word nie en dit moet dus die konstruksie van 'n grafiek van $\frac{C}{A}$ teenoor C beïnvloed.

Uit die literatuur blyk dat daar groot verskille is t.o.v. die adsorpsiemaksima van verskillende gronde. Hierdie adsorpsiemaksima hou verband met verskillende grondeienskappe soos pH, uitruilbare aluminium, oppervlak van gronddeeltjies ens. Olsen & Watanabe (1957) vind 'n adsorpsiemaksimum van 0,79 millimol P per 100 g grond, d.w.s. 244,9 dpm. Vergelyk hierdie syfer met dié wat gevind is deur Seyers et al. (1973) wat adsorpsiemaksima gevind het wisselende tussen 1,5 en 3,15 dpm. Ellis (1975) haal adsorpsiesyfers van 42,5 mg P per 100 g grond aan vir Balmoralklei van Natal, asook 49,0 mg P per 100 g grond vir Warsawleem en 88 mg P per 100 g grond vir Griffinklei van Natal.

In hierdie eksperiment is gewerk met beginkonsentrasies wat wissel tussen 2 dpm P en 10 dpm P in die grondoplossing. Van hierdie oplossings is 100 ml opgeskud met 10 g grond. Die hoogste adsorpsiesyfer verkry (naamlik met Msingaserie teen 64 uur skudtyd) is 95 persent van die P in die oplossing van 10 dpm; d.w.s. 1,9 mg/10 g grond of 19 mg/100 g grond.

Die resultate wek dus die vermoede dat die adsorpsiemaksimum vir die Msingaserie gesoek moet word by 'n punt hoër as 19 mg per 100 g grond. Die swak korrelasies wat verkry is by Soetmelkserie kan nie verklaar word nie. Daar kan slegs bespiegel word dat die afwyking van die reguit lyn d.w.s. die adsorpsiemaksimum reeds oorskry is by die oplossingskonsentrasie (begin) van 2 dpm fosfaat.

HOOFSTUK IV

DIE REAKSIEKINETIKA VAN FOSFAATSORPSIE

4.1 INLEIDING

Met die beskouing van fosfaatvaslegging as 'n langsame adsorpsie of selfs 'n presipiteringsreaksie is dit logies om aan te neem dat die produkte wat in die sisteem deur die reaksie gevorm word uit die oplossing verwyder word. Gevolglik sal die snelheid van die reaksie slegs afhang van die konsentrasie van die fosfaatione in oplossing. In daardie geval kan dit as 'n reaksie van die eerste orde beskou word

Volgens die wet van massawerking is die snelheid van enige unimolekulêre reaksie, A ----⇒ Produkte; op enige tydstip (t) direk eweredig aan die konsentrasie van A, naamlik C_A, teenwoordig in die sisteem op daardie spesifieke moment (Maron & Prutton, 1958).

$$\text{d.i.} \quad -\frac{dC_A}{dt} \propto C_A$$

$$\text{of} \quad \frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

die eweredigheidsfaktor k_1 word die spesifieke snelheidskonstante van die eerste-orde-reaksie genoem. Indien $C_A = 1$ gestel word in vergelyking (14), stel hierdie konstante die spoed van die reaksie voor. Vir enige eerste-orde-reaksie moet k_1 'n konstante eienskap van die reaksie weerspieël, onafhanklik van konsentrasie en slegs 'n funksie van temperatuur.

Hierdie differensiaal vergelyking kan in 'n makliker hanteerbare meer praktiese vorm geskryf word. Laat a die oorspronklike konsentrasie van A wees en x die afname in die konsentrasie van A as gevolg van die reaksie tot op tydstip t,

dan is $C_A = a - x$ op tydstip t

$$\text{dus} \quad \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

en vergelyking (14) word dus:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Hierdie vergelyking gee die snelheid van 'n eerste-orde-reaksie in terme van die aanvanklike konsentrasie en die hoeveelheid stof wat reageer. Met integrasie van vergelyking (15), terwyl in gedagte gehou word dat aan die begin van die reaksie t = 0 en x = 0 en by tyd t, is x = x, word die volgende verkry:

$$\int_0^x \frac{dx}{a - x} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\Big[- \ln (a - x) \Big]_0^x = \Big[k_1 t \Big]_0^t$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Enige eerste-orde-reaksie moet vergelyking (16) bevredig.

Ten einde vas te stel of 'n besondere reaksie aan hierdie vergelyking voldoen, kan van verskeie metodes gebruik gemaak word. Eerstens, met die beginkonsentrasie van 'n reagens (sowel as die konsentrasie na afloop van verskillende tye) bekend, kan a, (a - x) en t in vergelyking (16) gestel word en k_1 daaruit opgelos word.

Indien dit 'n reaksie van die eerste orde is, kan 'n serie van k_1 so bereken word wat konstant is binne die grense van akkuraatheid van die eksperiment. Indien die k_1-waardes 'n hoë mate van variasie toon, is die reaksie nie van die eerste orde nie en moet vergelykings van hoër orde daarin gesoek word ten einde een te vind wat die waargenome data bevredig.

Vergelyking (16) kan ook grafies soos volg getoets word:

$\text{In } \frac{a}{a - x}$ $= k_1 t$ kan as volg geskryf word:

$\text{In } (a - x) = k_1 t + \text{ln } a$

$\text{Log}_{10} (a - x) = \left[\frac{-k_1}{2{,}303}\right] t + \log_{10} a$ ..... (17

Aangesien a vir 'n gegewe eksperiment konstant is behoort 'n grafiek van $\log_{10} (a - x)$ teenoor t 'n reguit lyn te gee waarvan die y afsnit $\log_{10} a$ sal wees en die helling $\frac{-k_1}{2{,}303}$. Gevolglik sal 'n grafiek wat so gekonstrueer word van eksperimentele gegewens 'n reaksie van die eerste orde verteenwoordig, indien dit 'n reguit lyn gee.

'n Derde metode om 'n eerste-orde-reaksie te toets, is die metode van fraksionele leeftyd. In hierdie metode word die tyd benodig om 'n definitiewe fraksie - gewoonlik die helfte - van die reagens te verander, bepaal deur 'n aantal verskillende waardes van a. By die verandering van een helfte van die reagens is $(a - x) = \frac{a}{2}$

en die tyd (t) benodig om dit te laat plaasvind, volg dan uit vergelyking (16)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{\frac{1}{2}a}$$

$$= \frac{\ln 2}{k_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

t is dan bekend as die halfleeftyd van die reaksie. Volgens vergelyking (18) is die halfleeftyd van enige eerste-orde-reaksie onafhanklik van die beginkonsentrasie. Dit neem m.a.w. 'n eerste-orde-reaksie net so lank om halfpad na voltooiing te verloop indien die konsentrasie hoog is, as wat dit neem indien die konsentrasie laag is.

Ter wille van algehele duidelikheid moet die eenheid vir tyd en konsentrasie gekonstateer word. In die geval van eerste-orde-reaksies maak die eenhede waarin konsentrasie uitgedruk word egter nie saak nie, aangesien k_1 afhang van die verhouding tussen twee konsentrasies. Gevolglik kan enige gerieflike eenheid ten opsigte van konsentrasie gebruik word net solank a en (a - x) uitgedruk word in dieselfde eenhede.

4.2 PROBLEEMSTELLING

Die tydafhanklikheid van die adsorpsiekonstantes, soos blyk uit die vorige hoofstuk, maak dit noodsaaklik dat die reaksies ook kineties bestudeer word. Die verwantskap tussen die hoeveelheid fosfaat geadsorbeer en vrygestel deur die grond, en tyd, is deur verskeie navorsers ondersoek.

Fried et al. (1957) het reeds gevind dat die spoed waarmee P in die grondoplossing vrygestel word deur die volgende vergelyking beskryf kan word:

$$\frac{d\,C_p\,(opl)}{dt} = k\,C_p\,(grond) \quad \ldots\ldots\ldots\

Amer et al. (1955) asook Arambarri en Talibudeen (1959) het die vaslegging van fosfaat teenoor tyd ondersoek. In albei gevalle is daar tot die gevolgtrekking gekom dat die vaslegging van fosfaat met drie afsonderlike eerste-orde-reaksies wat gelyktydig plaasvind, gekarakteriseer word.

Probert en Larsen (1972) haal werk aan van navorsers soos Neuman en Neuman (1958), Arambarri en Talibudeen (1959) en Ulrich et al. (1962) wat fosfaat-adsorpsiedata op 'n kinetiese model, bestaande uit 'n serie eksponensiële terme, gepas het. Probert en Larsen (1972 plaas hierdie model naas 'n vergelyking van Edington (1965) ('n sogenaamde "two constant equation") en kom tot die volgende slotsom:

> "It is realized that the physical meaning of the two constants in the equation (after Edington) is uncertain but this is equally true of the constants in the 'series of exponentials equation', where the interpretation must be of a series of phosphate 'fractions' which undergo exchange at progressively slower rates".

Hierdie navorsers het almal gebruik gemaak van lang tydsintervalle, naamlik een uur en langer. Daar is egter in hierdie ondersoek gevind dat betekenisvol meer fosfaat gedurende die eerste uur en selfs korter tye vasgelê word as gedurende die tweede en derde uur. 'n Ondersoek oor kort tydsintervalle is dus geregverdig.

'n Eksperiment met tydsintervalle so kort soos 30 sekondes is dus uitgevoer (sien hoofstuk 2) en die resultate word in tabelle III, IV, V en VI weergegee.

TABEL III - Hoeveelheid fosfaat (dpm) in 'n oplossing teenwoordig (a - x), nadat dit vir verskillende periodes met 10 g grond van die Msingaserie met P-peil van 35 dpm, opgeskud is.

Monster no.	Tyd geskud (min.) (t)	dpm P in filtraat (a - x)
2408	0,5	7,4
	1	5,8
	1,5	6,5
	2	5,4
	2,5	5,5
	3	5,4
	3,5	4,8
	4	5,3
	4,5	4,4
	5	4,2
	5	4,6
	10	3,5
	15	3,1
	20	3,1
	25	3,1
	30	3,1
	35	2,9
	40	3,0
	45	2,7
	50	2,6
	60	2,5
	120	2,0
	180	2,1
	240	2,0
	300	1,6
	360	1,5
	420	1,3
	480	1,45
	540	1,2
	600	1,3

'n Grafiese voorstelling van hierdie resultate word weergegee in fig. 15 met tyd (t) in minute op die x-as en eindkonsentrasie P, (a - x) op die y-as.

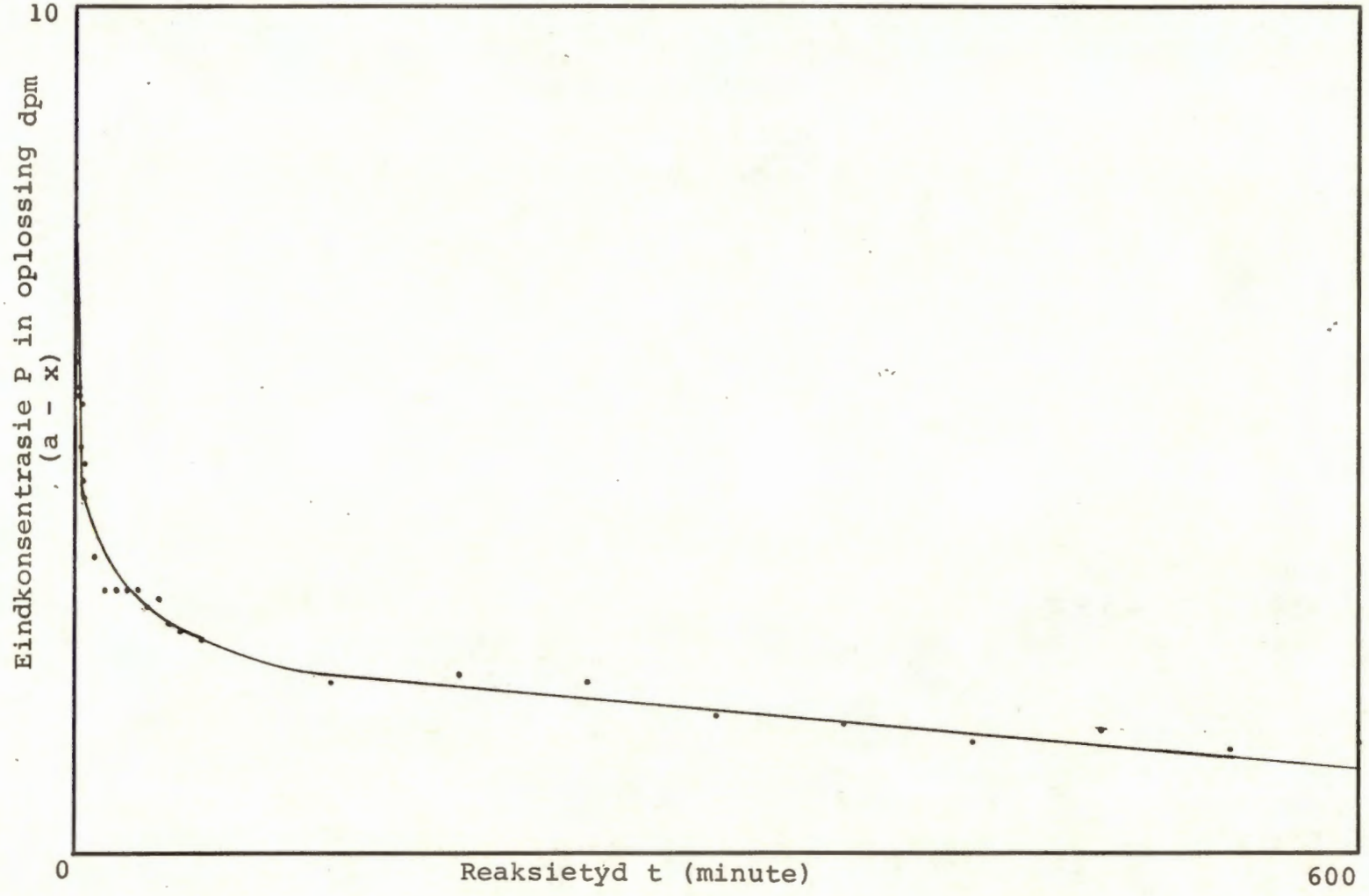


FIG. 15 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie teenoor tyd vir 'n Msingaserie met P-bemesting (monster 2408).

TABEL IV - Hoeveelheid fosfaat (dpm) in 'n oplossing teenwoordig (a - x), nadat dit vir verskillende periodes met 10 g grond van die Msingaserie met P-peil van 12 dpm, opgeskud is.

Monster no.	Tyd geskud (min.) (t)	dpm in filtraat (a - x)
2409	0,5	6,5
	1	6,5
	1,5	5,7
	2	6,0
	2,5	5,8
	3	4,8
	3,5	4,9
	4	4,5
	4,5	4,3
	5	4,1
	5	3,9
	10	3,7
	15	3,5
	20	3,1
	25	3,1
	30	2,9
	35	2,9
	40	2,9
	45	2,7
	50	2,5
	60	2,6
	120	2,35
	180	1,8
	240	2,2
	300	1,6
	360	1,6
	420	1,2
	540	1,45
	600	1,3

'n Grafiese voorstelling van hierdie resultate word weergegee in fig. 16 met tyd (t) in minute op die x-as en eindkonsentrasie P, (a - x) op die y-as.

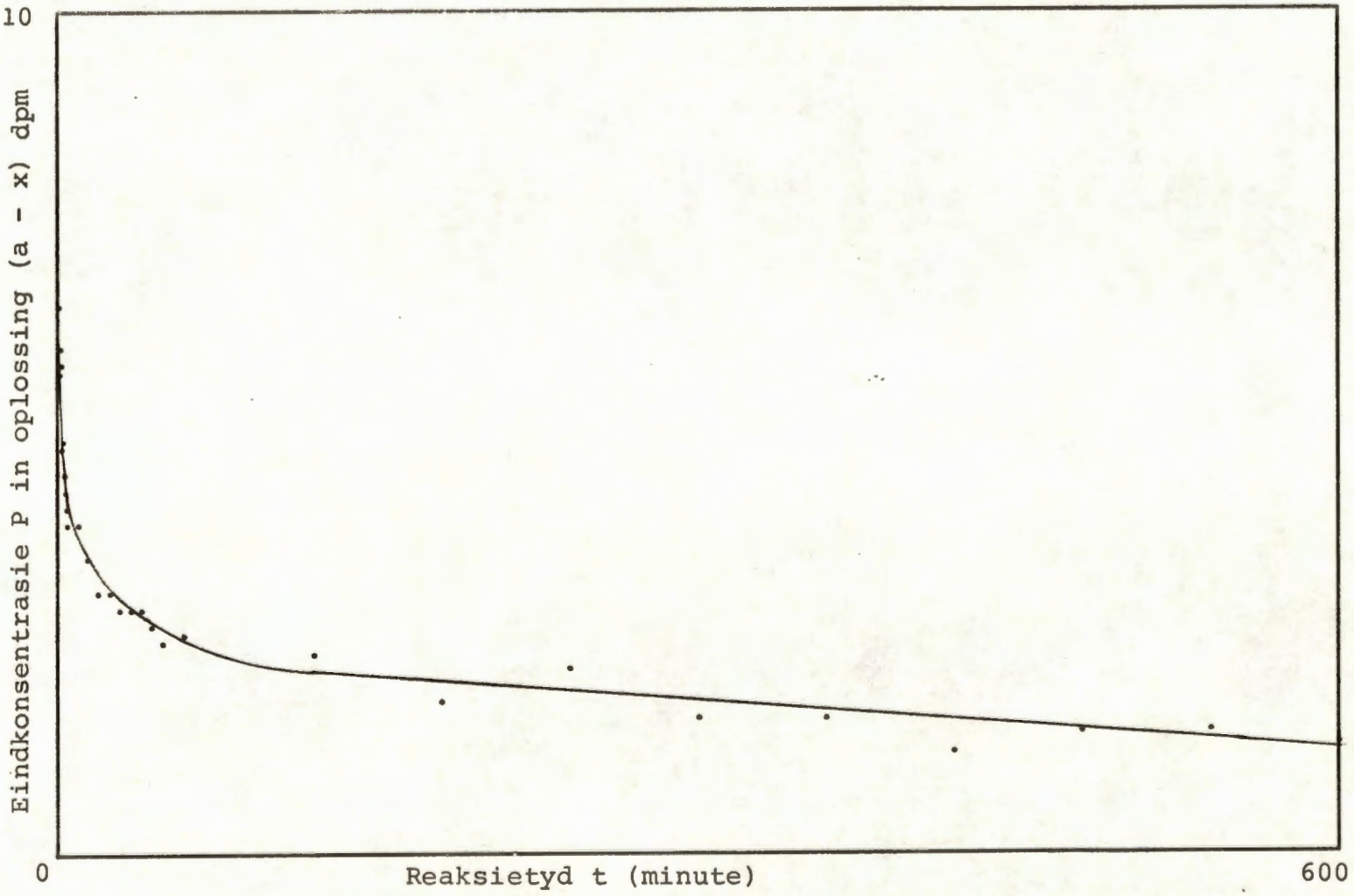


FIG. 16 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie teenoor tyd vir 'n Msingaserie met geen vorige P-bemesting (monster 2409).

TABEL V - Hoeveelheid fosfaat (dpm) in oplossing teenwoordig (a - x), nadat dit vir verskillende periodes met 10 g grond van die Soetmelkserie met P-peil 25 dpm opgeskud is.

Monster no.	Tyd geskud (min.) (t)	dpm P in filtraat (a - x)
3018	0,5	9,3
	1	8,9
	1,5	8,8
	2	8,5
	2,5	8,3
	3	8,2
	3,5	8,5
	4	8,3
	4,5	8,1
	5	8,1
	5	7,3
	10	7,7
	15	7,5
	20	7,3
	25	7,8
	30	7,4
	35	7,4
	40	7,3
	45	5,8*
	50	7,3
	60	7,4
	120	7,3
	180	6,85
	240	6,7
	300	6,3
	360	6,7
	420	5,8
	480	6,3
	540	6,3
	600	5,9

'n Grafiese voorstelling van hierdie resultate word weergegee in fig. 17 met tyd (t) in minute op die x-as en eindkonsentrasie P, (a - x) op die y-as.

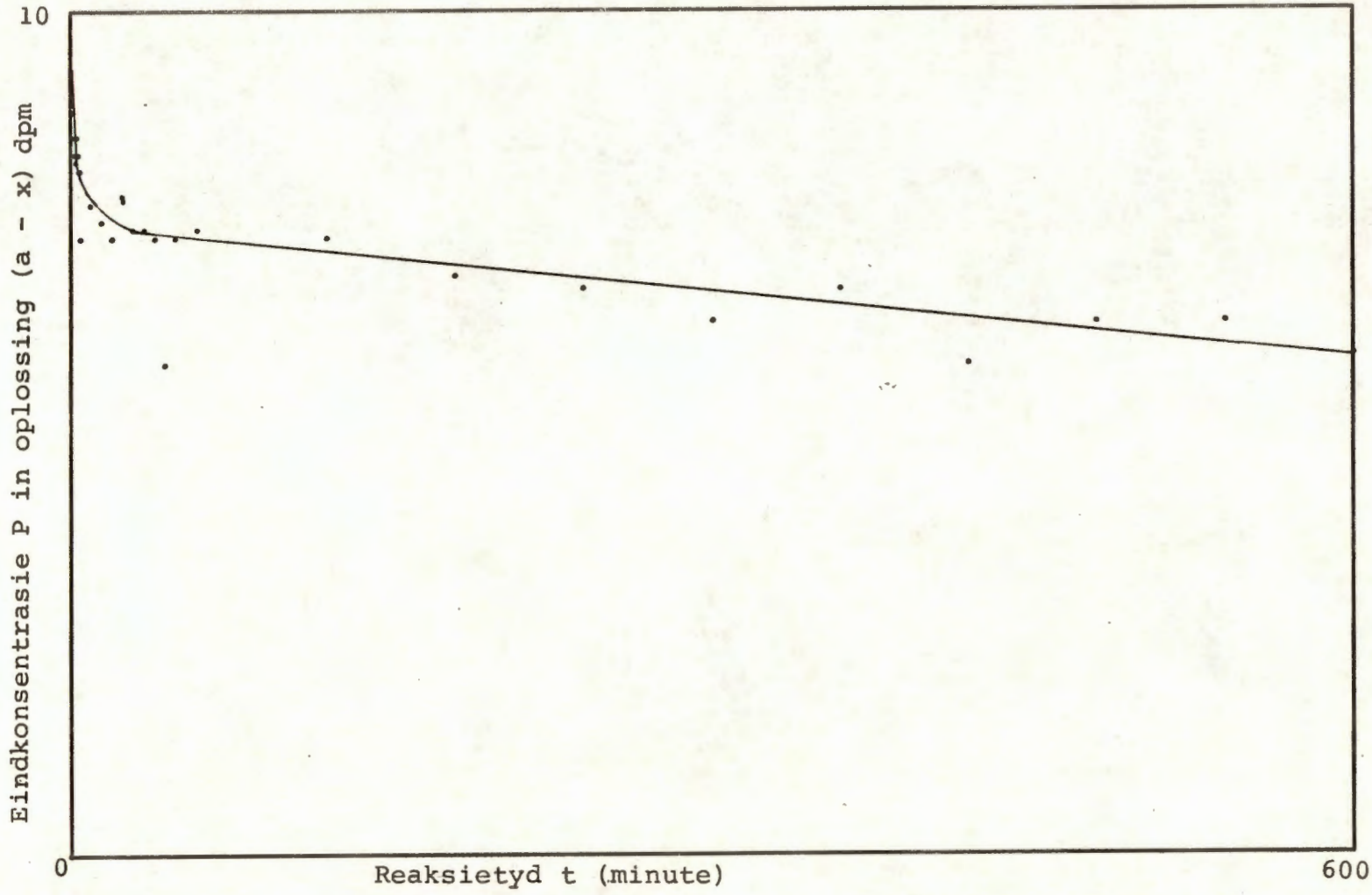


FIG. 17 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie <u>met</u> vroeëre P-bemesting (monster 3018).

TABEL VI - Hoeveelheid fosfaat (dpm) in oplossing teenwoordig (a - x) nadat dit vir verskillende periodes met 10 g grond van die Avalonvorm met P-peil 10 dpm opgeskud is.

Monster no.	Tyd geskud (min.) (t)	dpm P in filtraat (a - x)
3019	0,5	8,6
	1	8,05
	1,5	7,6
	2	7,3
	2,5	7,3
	3	6,8
	3,5	6,5
	4	6,4
	4,5	6,3
	5	6,4
	5	6,2
	10	5,3
	15	5,3
	20	5,6
	25	5,3
	30	5,6
	35	4,9
	40	5,2
	45	4,8
	50	4,8
	60	5,1
	120	4,8
	180	4,2
	240	4,2
	300	3,9
	360	4,1
	420	3,95
	480	3,8
	540	3,3
	600	3,5

'n Grafiese voorstelling van hierdie resultate word weergegee in fig. 18 met tyd (t) in minute op die x-as en eindkonsentrasie P, (a - x) op die y-as.

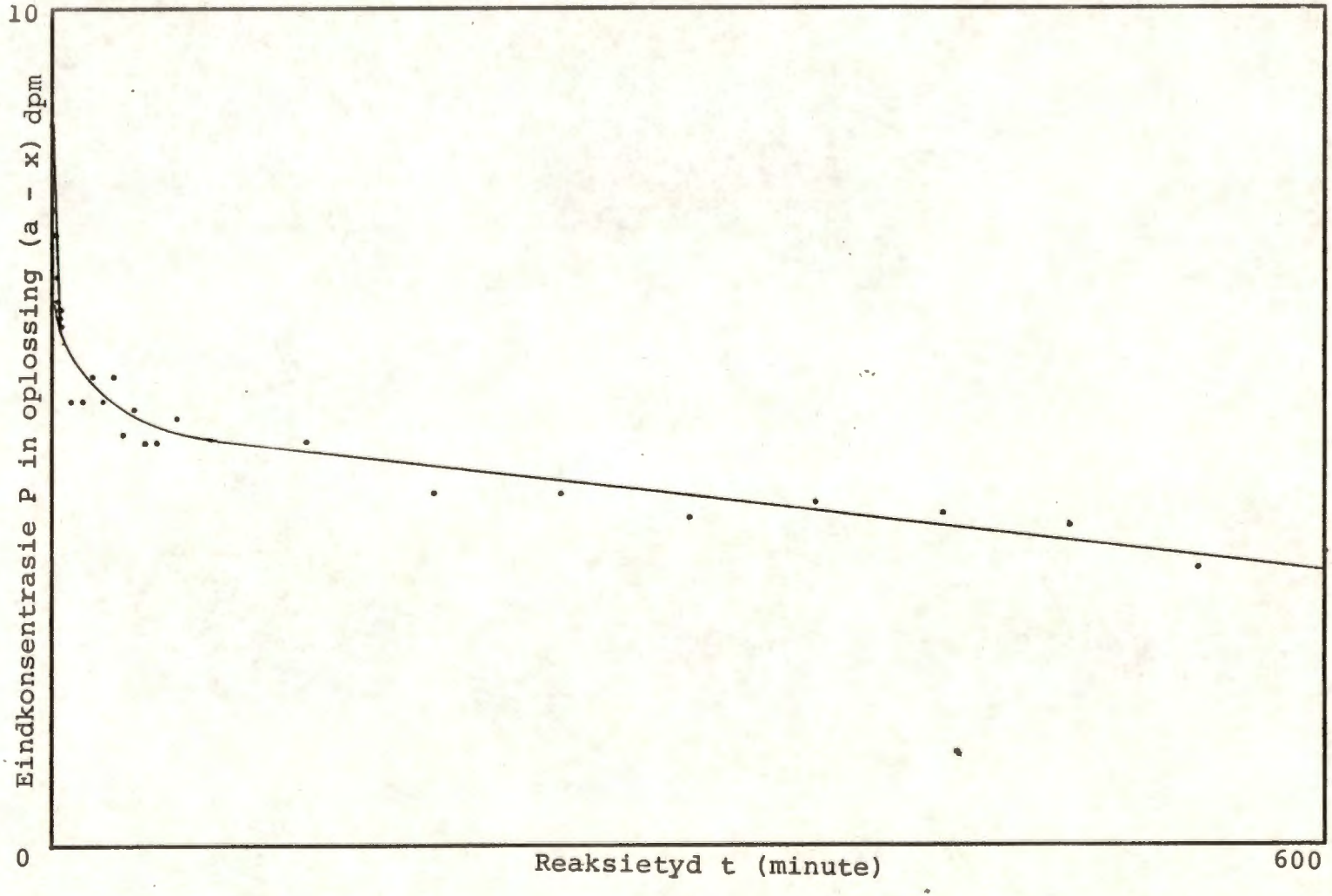


FIG. 18 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie met geen vorige P-bemesting (monster 3019).

Die sorpsie van fosfaat uit 'n oplossing deur 'n grond kan nou as 'n chemiese reaksie beskou word, waarin die grond as een reagens optree en die fosfaatoplossing as die ander reagens.

Die orde van hierdie reaksie word ondersoek deur die hoeveelheid fosfaat wat uit die oplossing verdwyn, te meet oor 'n tyd t en hierdie waarde op 'n logaritmiese skaal uit te stip teenoor verskeie tydsintervalle soos weergegee in fig. 19 tot fig. 22.

Uit die vorm van die krommes in figure 15 tot 18 sowel as uit die in fig. 19 tot fig. 22 blyk dat daar aanvanklik - veral gedurende die eerste uur van die reaksie, - 'n betekenisvolle persentasie van die fosfaat in die oplossing geadsorbeer word deur die grond en dat hierdie adsorpsietempo met verloop van tyd verminder in so 'n mate dat die laaste gedeelte van hierdie krommes met 'n konstante tempo daal. Die P-adsorpsie oor die tydsinterval van tien uur beantwoord dus nie aan die toets vir 'n eerste-orde-reaksie nie, soos blyk uit figure 19 tot 22.

4.3 BESPREKING VAN RESULTATE

Die vorm van die kurwes toon aan dat hier minstens twee reaksies, wat gelyktydig verloop, plaasvind, aangesien die kurwes almal in twee fases verdeel kan word. Die eerste fase is 'n fase van vinnige verdwyning van P uit die oplossing, hoofsaaklik gedurende die eerste uur, en dan 'n latere stadiger fase van P-verdwyning tussen een uur en tien uur. 'n Poging om die krommes van log (a - x) teenoor t op te deel in

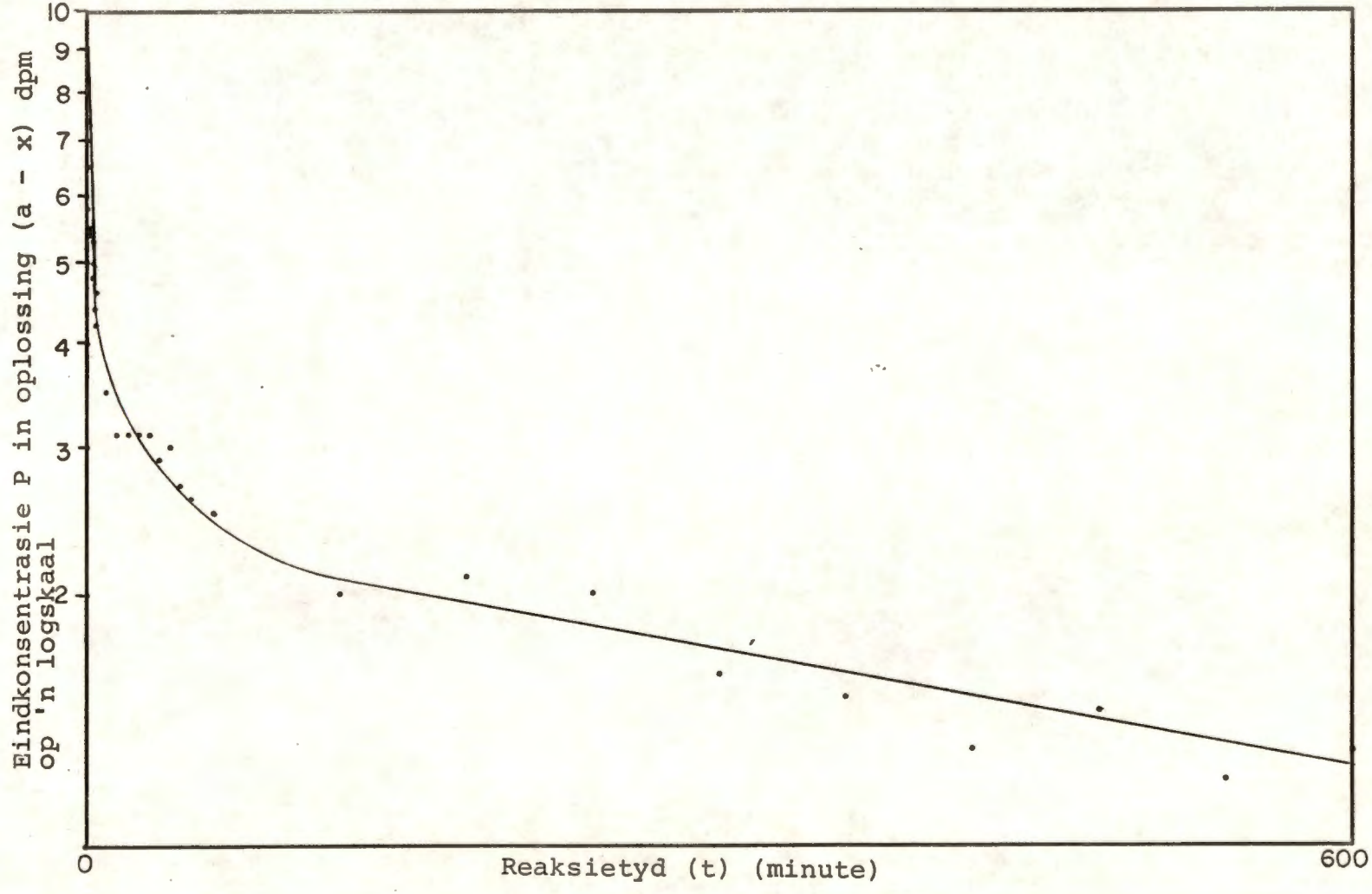


FIG. 19 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Msingaserie <u>met</u> vorige P-bemesting (monster 2408).

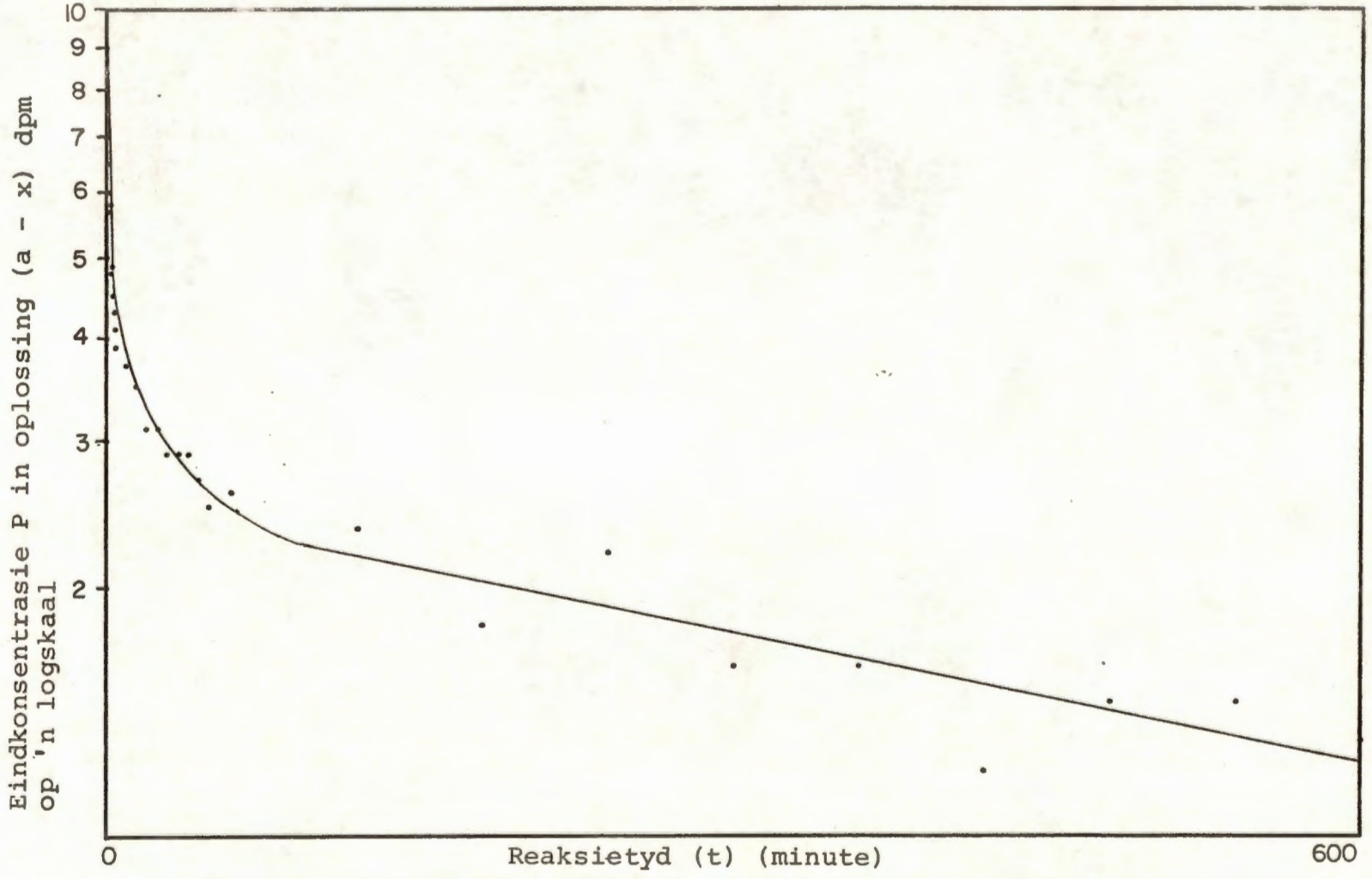


FIG. 20 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Msingaserie met geen vorige P-bemesting (monster 2409).

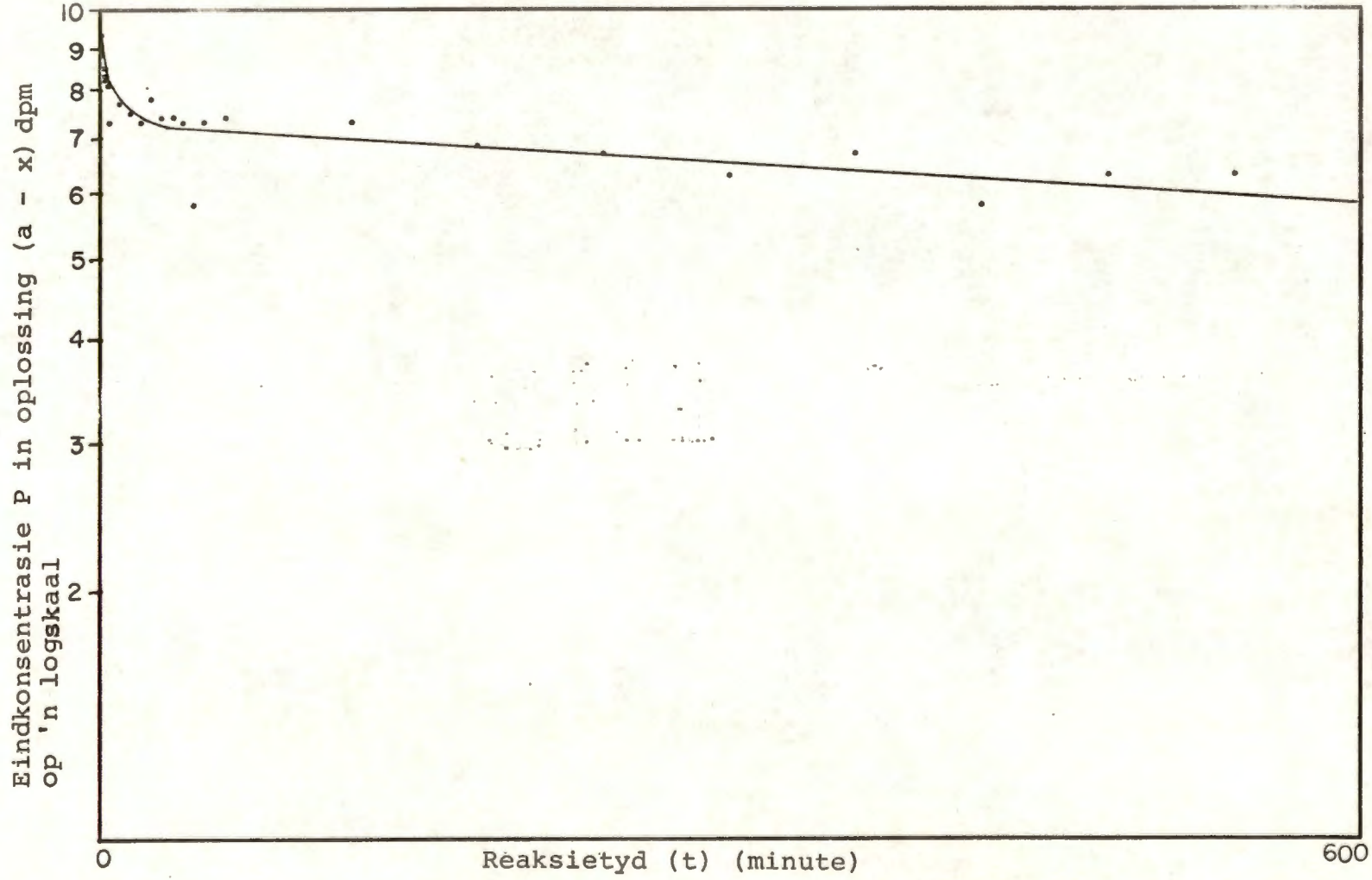


FIG. 21 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie met vorige P-bemesting (monster 3018).

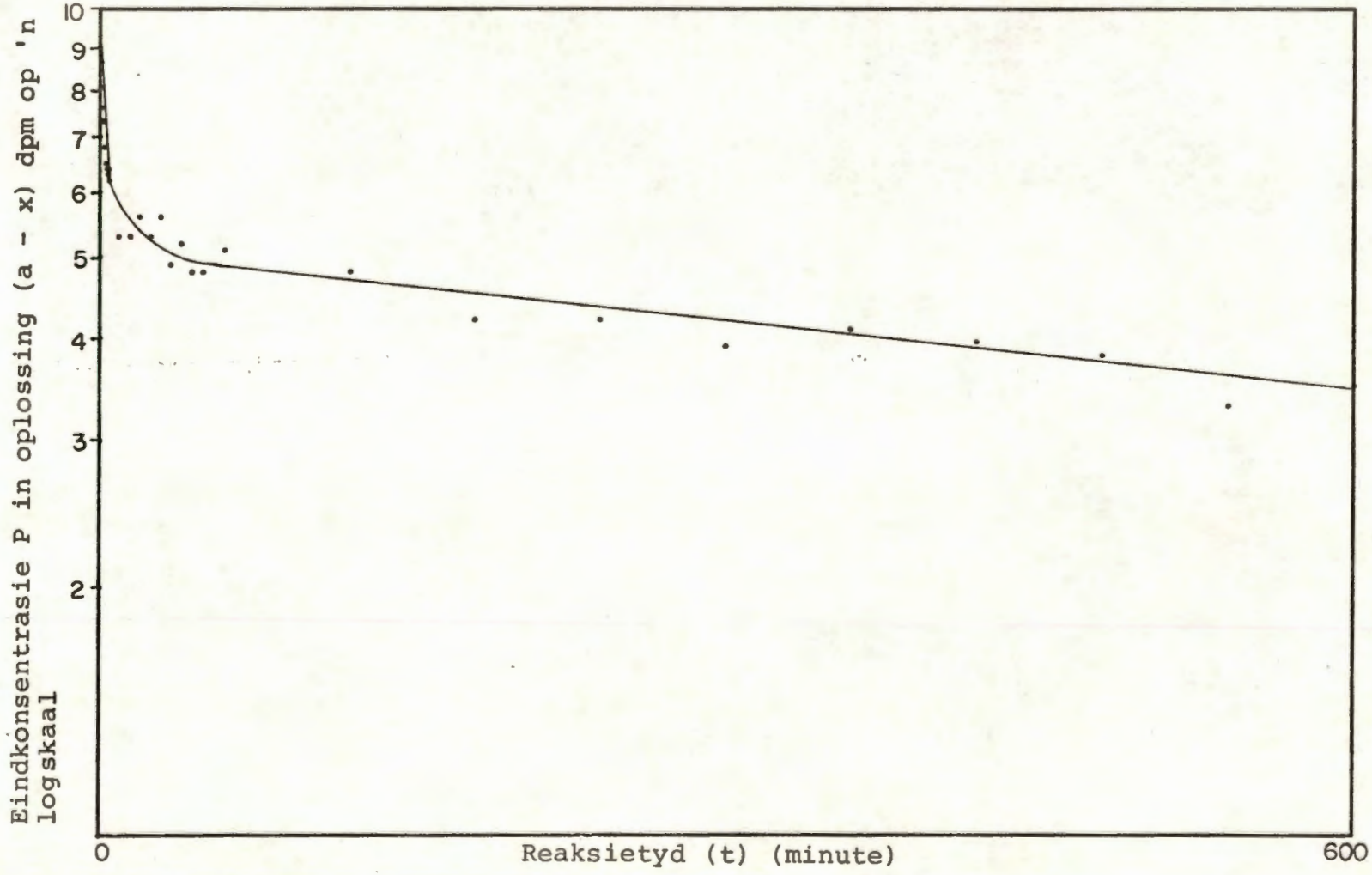


FIG. 22 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie met <u>geen</u> vorige P-bemesting (monster 3019).

twee reguit lyne soos beskryf deur Gurpide, Mann & Sandberg (1964) is aangewend.

Die tegniek, deur hierdie navorsers gebruik om 'n kromme waarby daar meer as een hellingskonstante betrokke is te beskryf, is soos volg toegepas.

Die vergelyking van 'n twee-fase-kromme kan soos volg geskryf word.

$$y = a\,e^{-\alpha t} + be^{-\beta t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

waar y in hierdie eksperiment a - x sou voorstel

t = reaksietyd

a en b is die onderskeie afsnitte op die y-as van fase 1 en 2 onderskeidelik, wat die krommes log (a - x) vs t voorstel.

α en β is die hellingskonstantes van die krommes.

Indien $\alpha > \beta$. kan vergelyking (20) soos volg herrangskik word.

$$y = be^{-\beta t}\,(1 + \frac{a}{b}e^{-\alpha t + \beta t})$$

$$= be^{-t}\,(1 + \frac{a}{b}e^{-(\alpha - \beta)t})$$

$$y' = b\,e^{-\beta t}$$

$$\ln y' = \ln b - \beta t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

Vergelyking 21 is dus 'n reguit lyn met helling $-\beta$ en afsnit op die y-as = ln b.

Deur hierdie lyn te trek met die beste passing deur die punte ln (a - x) vs t, kan y' bepaal word.

Om nou 'n reguit lyn deur die tweede fase van die kurwe te konstrueer, word soos volg te werk gegaan. Trek af y' vanaf die waargenome waarde vir y naamlik (a - x) dit gee 'n waarde y". Dit wil sê $y'' = y - y'$

$$= a\, e^{-\alpha t}$$

$$\text{dus } \ln y'' = \ln a - \alpha t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

In hierdie eksperiment is daar vir elke grondsoort, waarby P-sorpsie teenoor tyd ondersoek is, eers tien tydsintervalle van een uur elk gekies. Daar is waargeneem dat gedurende die eerste uur 'n groot persentasie van die totale P-sorpsie plaasgevind het. Die eksperiment is toe herhaal met tien tydsintervalle van vyf minute elk. Weer eens is waargeneem dat daar gedurende die eerste tydsinterval van vyf minute 'n groot persentasie van die totale P-sorpsie plaasgevind het. Daar is toe besluit om die eksperiment te herhaal met tien tydsintervalle van dertig sekondes elk. Dit kom dus daarop neer dat met die eerste herhaling van die eksperiment die eerste een tiende gedeelte van die oorspronklike krommes tien maal vergroot is. Met die tweede herhaling is die eerste een tiende van die tweede krommes weer eens tien maal vergroot.

Met die uitstip van hierdie data op 'n gemeenskaplike x-as is twee derdes van die totale aantal datapunte aangedui op die eerste een tiende gedeelte van die krommes (sien figure 15 - 18). As gevolg hiervan was dit baie moeilik om waardes vir y" grafies af te lees, omdat die verskille tussen die waardes baie gering is en moeilik af te lees is op die reguit lyn wat op elk van die verskillende gedeeltes van die krommes gepas word.

Daar is toe besluit om van die volgende metode gebruik te maak:

Die waardes van ln (a - x) is vir t = 10 minute, t = 9 minute, t = 8 minute ens. op 'n elektroniese rekenaar ingevoer en die passing van 'n reguit lyn op hierdie data is elke keer bereken. Dieselfde prosedure is herhaal met die data vanaf die beginpunt van die krommes m.a.w. vir tyd t = 0,5 minute, t = 1 minuut, t = 1,5 minute ... ens. Dit is dus logies dat die passing oor die eerste twee datapunte 100 persent sal wees in albei gevalle. Daarna sal dit afwyk, maar met die toevoeging van meer datapunte op die lyn sal die passing van 'n reguit lyn 'n toenemend getrouer toets van 'n eerste-ordereaksie gee. Die passing sal verbeter tot op die draaipunt van die krommes waarna die passing van 'n reguit lyn weer swakker begin word.

In fig. 23 tot fig. 26 word die waarde van (a - x) op 'n logaritmiese skaal teenoor tyd (t) voorgestel met 'n reguit lyn wat die beste passing verteenwoordig oor elke fase van die krommes. Die besonderhede van elke reguit lyn, naamlik hoogste persentasie passing en helling en afsnit op die y-as, word in tabel VII vir elke grondmonster weergegee.

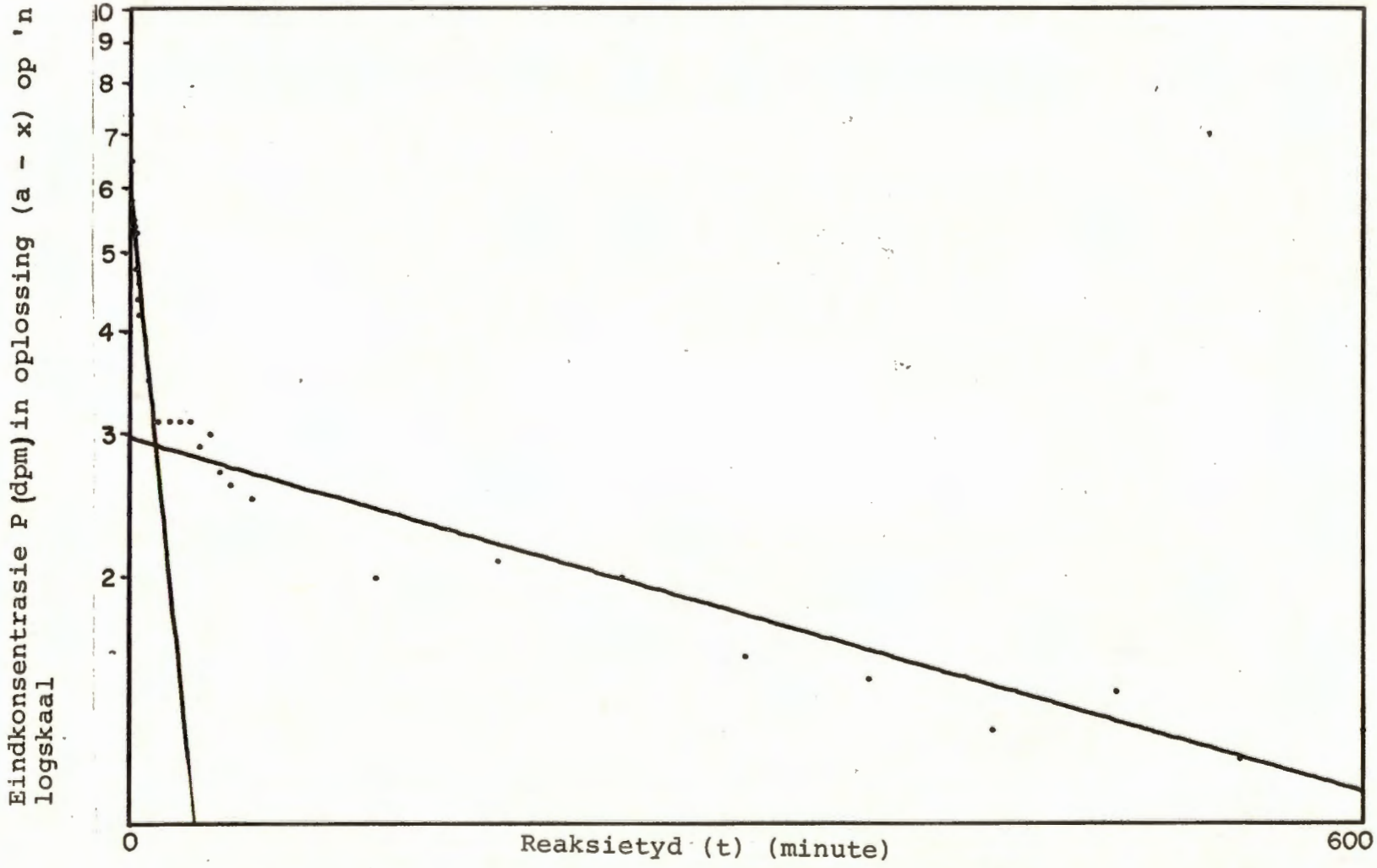


FIG. 23 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Msingaserie met vorige P-bemesting met reguitlyne gepas deur twee fases van die kromme (monster 2408).

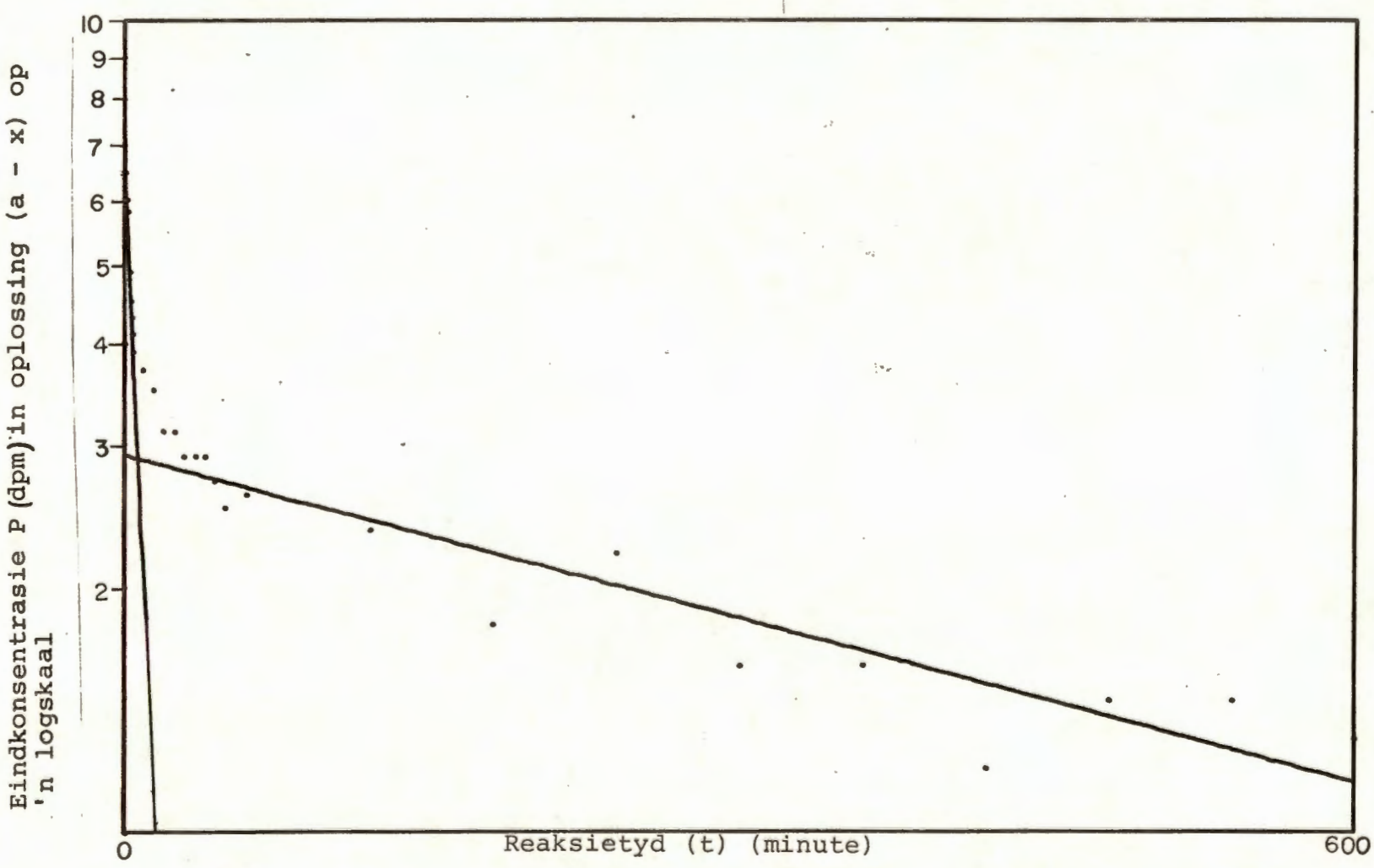


FIG. 24 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Msingaserie met geen vorige P-bemesting met reguit lyne gepas deur twee fases van die kromme (monster 2409).

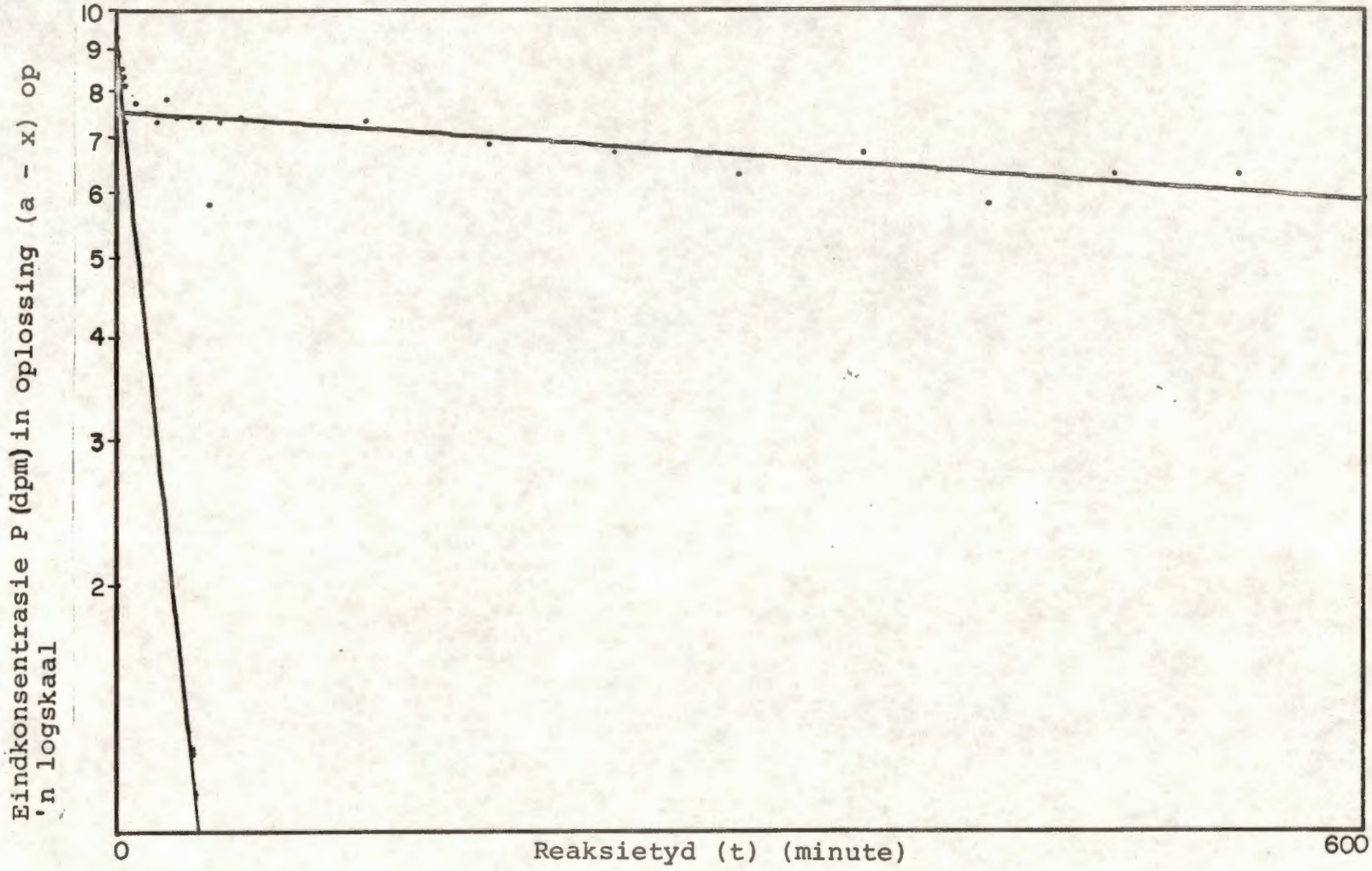


FIG. 25 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie met vorige P-bemesting met reguit lyne gepas deur twee fases van die kromme (monster 3018).

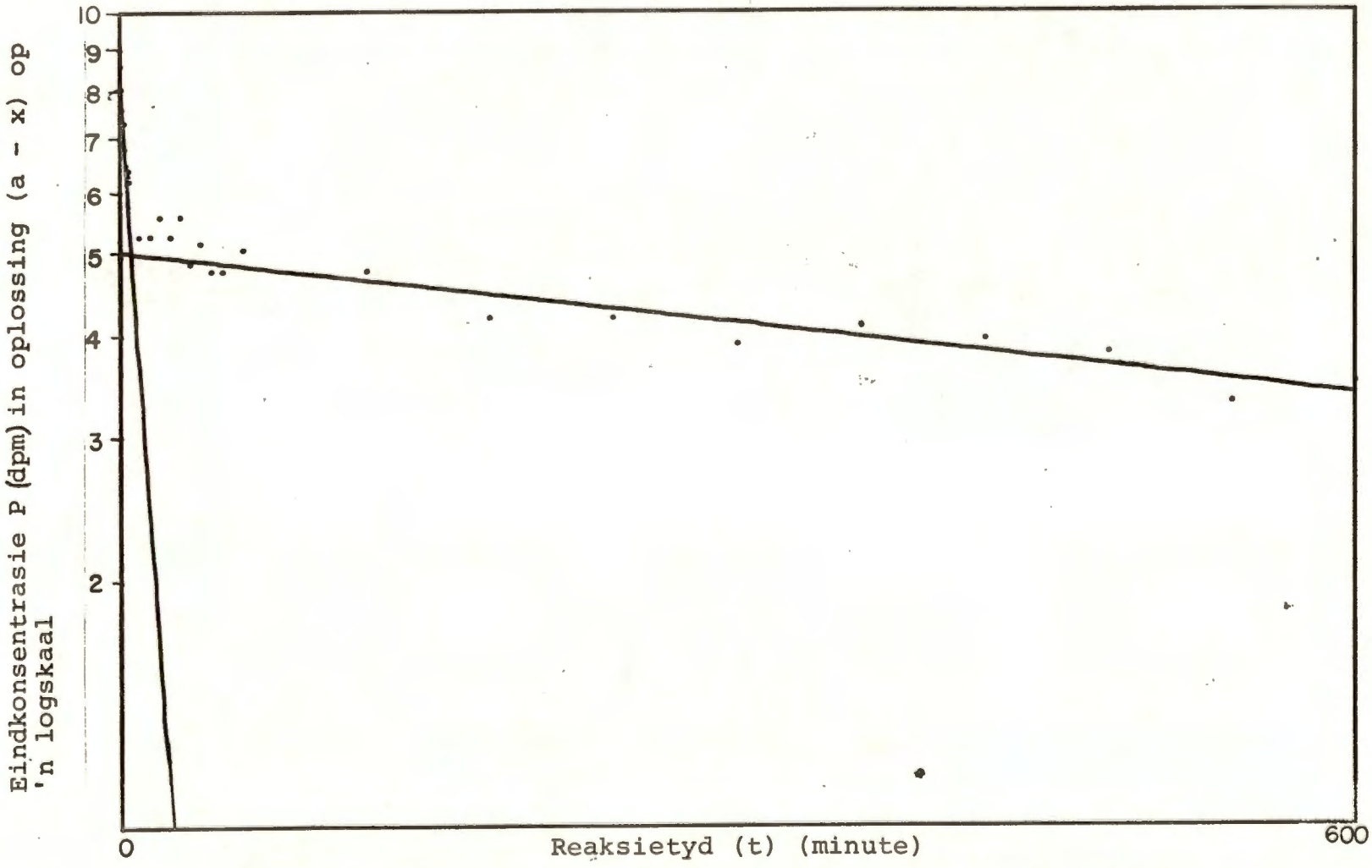


FIG. 26 - Grafiese voorstelling van fosfaatsorpsie op 'n logskaal teenoor tyd vir 'n Soetmelkserie met geen vorige P-bemesting met reguit lyne gepas deur twee fases van die kromme (monster 3019).

TABEL VII - Besonderhede van reguit lyne wat op elke fase van die adsorpsiekrommes van die verskillende grondmonsters gepas is.

Monster no.	Fase van adsorpsiekrommes	Aantal punte waaroor gepas	Hoogste passing %	Log_e van y-afsnit	Helling
2408	A	13	84,43	1,83943	-0,05462
	B	18	92,50	1,0871	-0,00167
2409	A	11	94,57	1,96451	-0,11333
	B	17	88,93	1,06787	-0,00154
3018	A	5	97,59	2,25148	-0,05470
	B	18	86,83	2,01815	-0,00042
3019	A	8	97,15	2,17176	-0,08265
	B	14	90,91	1,62202	-0,00067

Uit tabel VII blyk dat in die geval van monster no. 2408 al die datapunte by een van die twee reguit lyne ingesluit kan word, terwyl die hoogste persentasie van passing steeds geldig is. In die geval van monster no. 2409 is daar slegs twee datapunte wat nie ingesluit kan word by enige van die twee reguit lyne sonder dat by elkeen die hoogste persentasie passing geldig is nie. Indien een ekstra punt by die reguit lyn wat gepas word oor fase A van die krommes ingesluit word, sal die passing verminder na 78,72 persent en by insluiting van die tweede ekstra datapunt na 70,62 persent. Indien die ekstra punte ingesluit word by fase B van die krommes verminder die persentasie passing by insluiting van die eerste ekstra punt na 88,33 persent en by insluiting van die tweede ekstra punt na 87,54 persent.

By bestudering van die data ten opsigte van monster no. 3018 is daar sewe datapunte wat nie by enige van die twee reguit lyne ingesluit kan word sonder vermindering van die hoogste persentasie passing van 'n reguit lyn nie. By fase A van die krommes ten opsigte van hierdie monster kan daar egter vyf ekstra punte ingesluit word met 'n passing van 79,92 persent, en by fase B kan nog vier ekstra punte ingesluit word met 'n passing van 82,5 persent.

Wat betref die data ten opsigte van monster no. 3019, kan agt datapunte nie ingepas word op die reguit lyne sonder vermindering van die hoogste passingspersentasie nie. Daar kan egter by die reguit lyn ten opsigte van fase A nog vier datapunte ingepas word met vermindering van persentasie passing slegs tot 89,69 persent en by die reguit lyn ten opsigte van fase B kan vyf datapunte nog ingepas word, terwyl die persentasie passing maar slegs verminder tot 90,12 persent.

Hierdie datapunte kan dus beskou word as oorgangspunte wat by enige van die twee lyne kan tuishoort. Die feit dat al die datapunte by een van die twee lyne ingepas kan word, terwyl die passing nooit laer as ongeveer 80 persent is nie dui daarop dat die passing van twee reguit lyne op elk van die krommes 'n geregverdigde afleiding is.

4.4 BESPREKING EN GEVOLGTREKKINGS

Uit hierdie gegewens blyk dat die adsorpsie van fosfaat uit 'n oplossing deur die grond beskou kan word as minstens twee eerste-orde-reaksies

wat gelyktydig plaasvind. Uit vergelyking 18 kan die halfleeftyd ($t_{\frac{1}{2}}$) van elkeen van hierdie reaksies bereken word en die reaksiekonstantes α en β kan uit vergelyking 22 en vergelyking 21 onderskeidelik bereken word. Dit is weergegee in tabel VII as die hellings van die reguit lyne gepas op elke fase van die adsorpsiekrommes. Die halfleeftyd asook die afsnit op die y-as van die reguit lyne gepas op die data sowel as die reaksiekonstantes word weergegee in tabel VIII.

TABEL VIII - Halfleeftye en reaksiekonstantes ten opsigte van fosfaatsorpsiereaksies van verskillende gronde.

Monster no.	Fase	$t_{\frac{1}{2}}$* min.	Reaksiekonstante* ($minute^{-1}$)	Y-afsnit*
2408	A	12,690	$5,462 \times 10^{-2}$	6,293
	B	415,058	$1,67 \times 10^{-3}$	2,966
2409	A	6,116	$1,133 \times 10^{-1}$	7,131
	B	4450,096	$1,540 \times 10^{-3}$	2,909
3018	A	12,672	$5,47 \times 10^{-2}$	9,502
	B	1660,35	$4,2 \times 10^{-4}$	7,524
3019	A	8,387	$8,265 \times 10^{-2}$	8,773
	B	1034,548	$6,7 \times 10^{-4}$	5,063

* Bepaal m.b.v. 'n Hewlett-Packard elektroniese rekenaar

Die ooreenkoms in $t_{\frac{1}{2}}$ sowel as reaksiekonstantes van die A-fases van die Msinga- en Soetmelkseriemonsters uit die bemeste persele (monster no. 2408 en no. 3018) is baie treffend. Albei hier-

die gronde kom van persele waar die P-status opgebou is tot 'n peil waar verdere toevoeging van fosfaat geen verhoging in mielie-opbrengs tot gevolg gehad het nie. Die begintoestand van hierdie grond met betrekking tot P-versadiging was dus gelyk. Kuo & Lotse (1973) maak die volgende bewering:

> "At low surface saturation, the adsorbed phosphate molecules tend to locate themselves so that a minimum of potential energy is obtained. With increasing phosphate adsorption the distance between the adsorbed phosphate molecules decreases and the perturbation energy as well as the total potential energy of adsorbed phosphate molecules increases. Thus the surfaces of the adsorbent may not necessarily contain sites of different energy levels, but may hold the adsorbed molecules at different energy levels because of interactions between the adsorbed molecules".

Monster no. 2408 en monster no. 3018 verskil sterk ten opsigte van 'n hele aantal chemiese en fisiese eienskappe, maar was albei aan die begin van die eksperiment tot 'n vermoedelike maksimumpeil versadig met fosfaat. Hierdie versadigingspeil is moontlik die peil waar die geadsorbeerde fosfaatmolekules hulself sodanig gerangskik het dat die genoemde minimum potensiële energievlak reeds bereik is by al twee monsters. Die adsorpsie uit die oplossing het dus by hierdie twee monsters vanaf 'n gelyke beginpunt plaasgevind. Die twee-fase-aard van die adsorpsie is moontlik 'n vinnige oppervlakbedekking van die adsorbent, sowel as 'n meer geleidelike presipiteringproses (occlution). Die vinnige oppervlak-adsorpsie is dus net afhanklik van die mate van bedekking van die adsorpsiemateriaal deur die fosfaatmolekule en is vir beide die grondmonsters gelyk aangesien dit by albei op 'n vergelykbare vlak begin het.

HOOFSTUK V

KINETIKA VAN HETEROGENE ADSORPSIE VOLGENS EKSPONENSIËLE MODELLE MET MEER AS EEN KONSTANTE

5.1 INLEIDING

Die kinetiese studies dui aan dat daar meer as een adsorpsiereaksie gelyktydig optree of dat meer as een adsorpsiemaksimum en energie van adsorpsie optree.

Navorsers soos Seyers et al. (1973), asook Holford Wedderburn & Mattingly (1974) het goeie passings va adsorpsiedata op tweefase Langmuirvergelykings gevind, maar hierdie vergelykings is lomp en moeilik hanteerbaar. Die gebruik van eksponensiële vergelykings gebaseer op die Freundlichvergelyking bied egter beter moontlikhede en geniet in die jongste navorsing al meer aandag.

5.2 KINETIESE MODELLE

Die Freundlichvergelyking vir die beskrywing van die variasie van die hoeveelheid adsorpsie per eenheidsoppervlakte of eenheidsgewig met druk, kan soos volg beskryf word:

$$y = k\, P^{\frac{1}{n}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

waar y die massa of volume gas voorstel, geadsorbeer per eenheidsoppervlakte of eenheidsmassa van die adsorberende stof, P die druk by ewewig, en k en n die empiriese konstantes wat afhang van die aard van die gas en vaste stof en van die temperatuur van die sisteem.

Hierdie vergelyking kan grafies soos volg getoets word:

Neem logaritmes aan weerskante, dan word bogenoemde vergelyking:

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

'n Grafiek van log y teenoor log P behoort dan 'n reguit lyn te gee waarvan die helling $\frac{1}{n}$ en die y afsnit, log k is (Maron & Prutton, 1958, bl. 218).

Kuo & Lotse (1973, bl. 402) skryf die Freundlich-vergelyking soos volg:

$$x = k\, C^{n/m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

waar x = mg P geadsorbeer per g grond
C = finale fosfaatkonsentrasie in dpm P
n en m is konstantes met m > n
k is 'n konstant

Hulle stel voor dat 'n tydafhanklike faktor $(1 - e^{-k_2 t})$ in hierdie vergelyking ingevoer word en skryf bogenoemde vergelyking soos volg:

$$x^m = k_1 (t - e^{-k_2 t})\, C^n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

waaruit k_1 en k_2 konstantes is, $k_1 = k^m$ en t is reaksietyd.
Hieruit word die volgende vergelyking afgelei:

$$x = K\, C_o\, t^{\frac{1}{m}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (27)$$

hier is C_o die beginkonsentrasie van P, en K is 'n konstante wat afhanklik is van die konsentrasie van die oplossing. 'n Grafiek van die hoeveelheid P geadsorbeer as 'n funksie van tyd op 'n logskaal gee 'n reguit lyn waaruit die waar-

des van $\frac{1}{m}$ en K onderskeidelik bereken kan word van die helling en y-afsnit.

Probert & Larsen (1972) haal die werk van Edington (1965) en Holtzman (1965) aan, waarin daarop gewys word dat verskeie reaksies wat beskryf kan word deur 'n serie van eksponensiële terme, makliker en eenvoudiger beskryf kan word deur die volgende vergelyking:

$$1 - x = \left(\frac{t + y}{y}\right)^{-b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

waar (1 - x) die hoeveelheid P is wat in die oplossing oorbly na afloop van die reaksie by tydstip t, en b en y konstantes is. Hierdie vergelyking is afgelei met inagneming van beginsels betrokke by kristallisasie en herkristallisasieprosesse. Dit is egter ook die integraal van die snelheidsvergelyking ("rate equation") vir 'n n de-orde-reaksie.

$$\frac{dc}{dt} = - k C^{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

waar $n = \frac{1}{b} + 1$

Vergelyking (29) kan ook soos volg geskryf word (Probert & Larsen, 1972, bl. 79).

$$100(1 - x) = 100\left(\frac{t + y}{y}\right)^{-b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

en met $t >> y$ word vergelyking (30) benader tot

$$\log 100(1 - x) = B - b \log t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

Die verwantskap tussen vaslegging van fosfaat deur 'n adsorbent en tyd word ook dikwels opgedeel in 'n serie van eksponensiële terme

$$x = A_o - A_1 e^{-a_1 t} - A_2 e^{-a_2 t} - A_n e^{a_n t} \quad \ldots\ldots \quad (32)$$

wat in terme van die hoeveelheid P wat in oplos-

sing verkeer by tydstip t soos volg geskryf kan word.

$$100(1-x) = C_o + C_1 10^{-c_1 t} + C_2 10^{-c_2 t} + C_n 10^{-c_n t} \quad .. \quad (33$$

Probert & Larsen (1972) het bevind dat albei hierdie modelle die eksperimentele data wat hulle daarmee getoets het, bevredigend beskryf. Hulle kom egter tot die volgende slotsom:

> "The 'sum of exponentials' model becomes so complex as to make the analysis self-defeating since it cannot lead to the design of experiments to check the proposed mechanisms and indeed there would seem to be no sound reason for expecting to find discrete 'fractions' of exchangeable phosphate in soil. On the other hand, the slope of the log- log plot in equation (31) can be related to a conventional order of reaction and thus offers some scope for investigation. This alone seems sufficient grounds for giving the re-crystallyzation mechanism further consideration".

Fitter & Sutton (1975) het ook adsorpsiedata op 'n Langmuir- en 'n Freundlichvergelyking gepas, sowel as op 'n empiriese vergelyking wat baie ooreenstem met die konvensionele Freundlichvergelyking, d.i.:

$$\Delta P = b\, C^{\,k} - a \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

waar C die konsentrasie van P in die oplossing is en Δ P die hoeveelheid P geadsorbeer. Hierdie vergelyking sluit 'n derde term (a) in. Dit verteenwoordig teoreties die hoeveelheid fosfaat wat uit die oplossing verwyder moet word ten einde die konsentrasie na zero te verminder, aangesien Δ P = -a wanneer C = o.

Hierdie navorsers het 'n grafiek opgestel van ΔP teenoor C en nie teenoor tyd nie. Hulle het beter passings van hul data op hierdie model gevind as op die Langmuir- en Freundlich-vergelyking.

Vergelyking (34) kan ook as volg geskryf word:

$$\log (\Delta P + a) = \log b + k \log C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

Uit vergelyking (35) kan die waardes van b en k dus maklik bepaal word.

Na aanleiding van die voorafgaande besprekings is die data, weergegee in tabelle III tot VI van die vorige hoofstuk grafies weergegee op 'n dubbele log-skaal in figure 27 tot 30.

Uitstekende passings op 'n reguit lyn is vir al die grondmonsters gekry. Die besonderhede word weergegee in tabel IX.

TABEL IX - Besonderhede van krommes ten opsigte van adsorpsie as 'n funksie van tyd van Msinga- en Soetmelkserie-monsters (fig. 27 - fig. 30). Soos bepaal met 'n Hewlett-Packard rekenaar.

Monster no.	Helling	y Intersept	Passing %
2408	-0,2804	2,0552	97,38
2409	-0,2680	2,0103	96,50
3018	-0,0637	2,2153	83,03*
3019	-0,1347	2,1300	94,56

* By monster no. 3018 is daar twee waardes wat skerp afwyk vanaf die gemiddelde (gemerk x op fig. 27). Hierdie afwyking is opvallend toe te skryf aan moontlike eksperimentele foute. Insluiting hiervan by die gegewens gee waar-

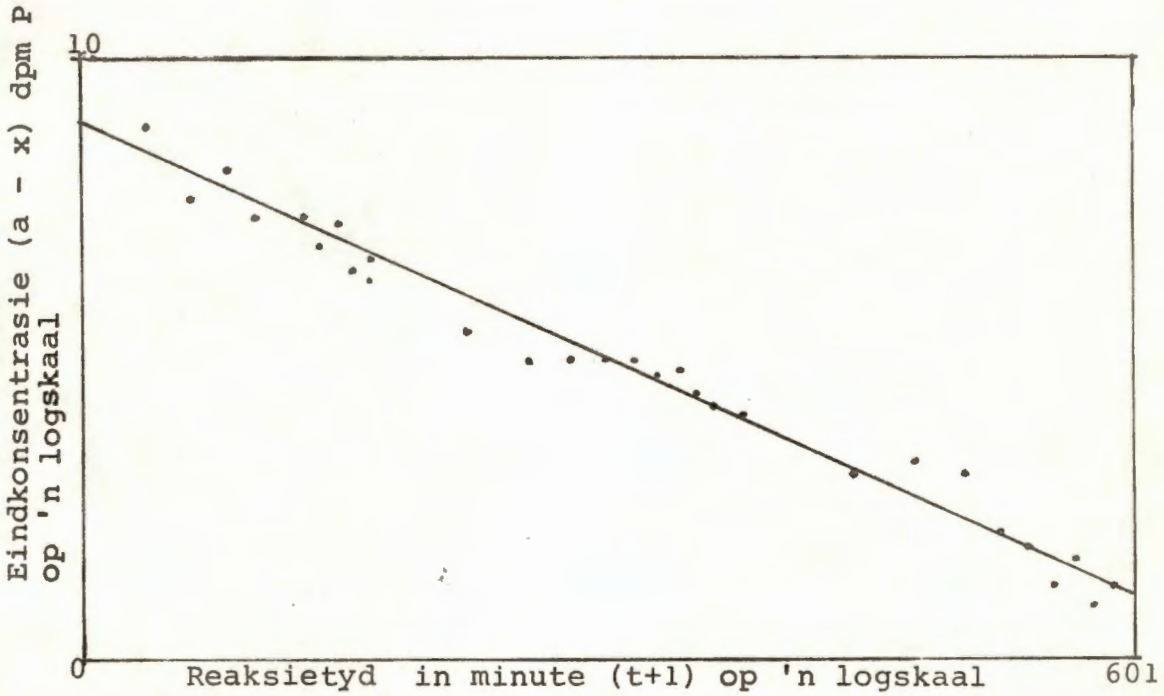


FIG. 27 - Fosfaatadsorpsie deur Msingaserie met vorige P-bemesting as 'n funksie van tyd, gestip op 'n logaritmiese skaal.

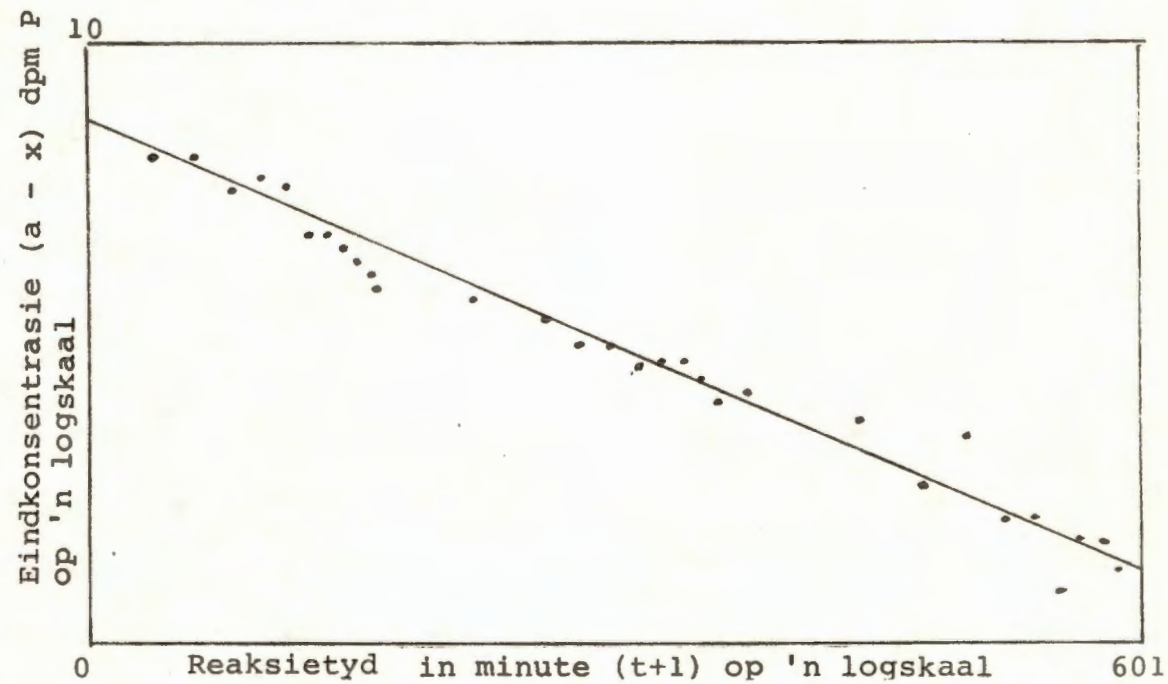


FIG. 28 - Fosfaatadsorpsie deur Msingaserie met geen vorige P-bemesting as 'n funksie van tyd, gestip op 'n logaritmiese skaal.

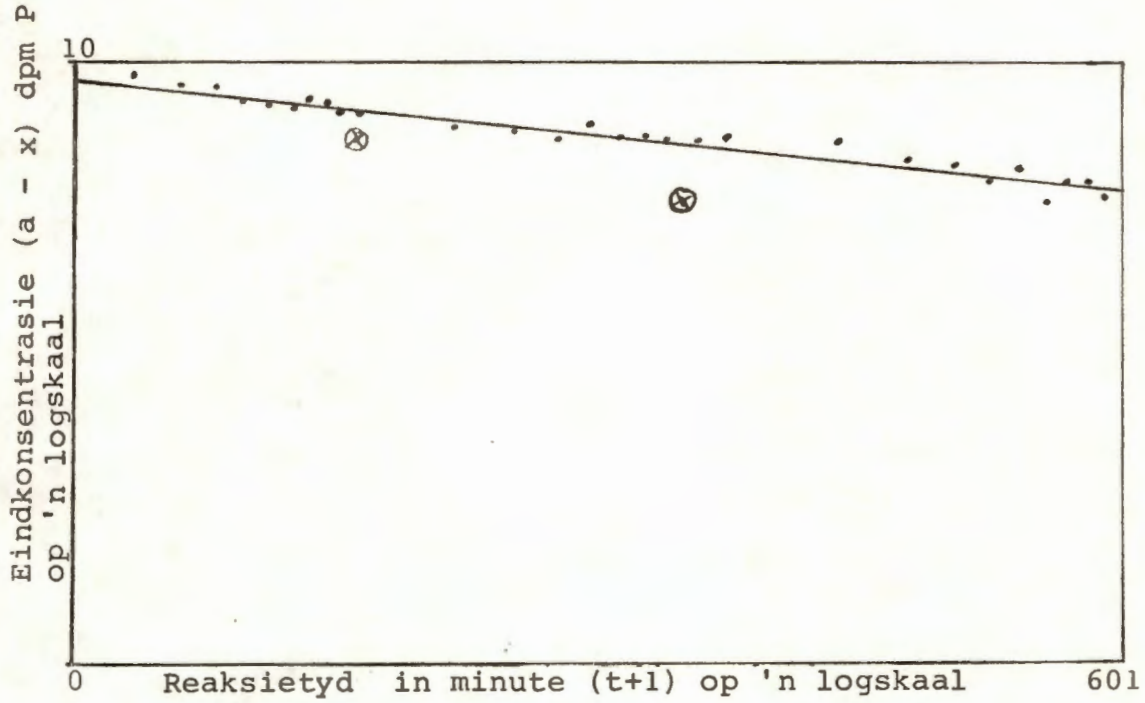


FIG. 29 - Fosfaatadsorpsie deur Soetmelkserie met vorige P-bemesting as 'n funksie van tyd, gestip op 'n logaritmiese skaal.

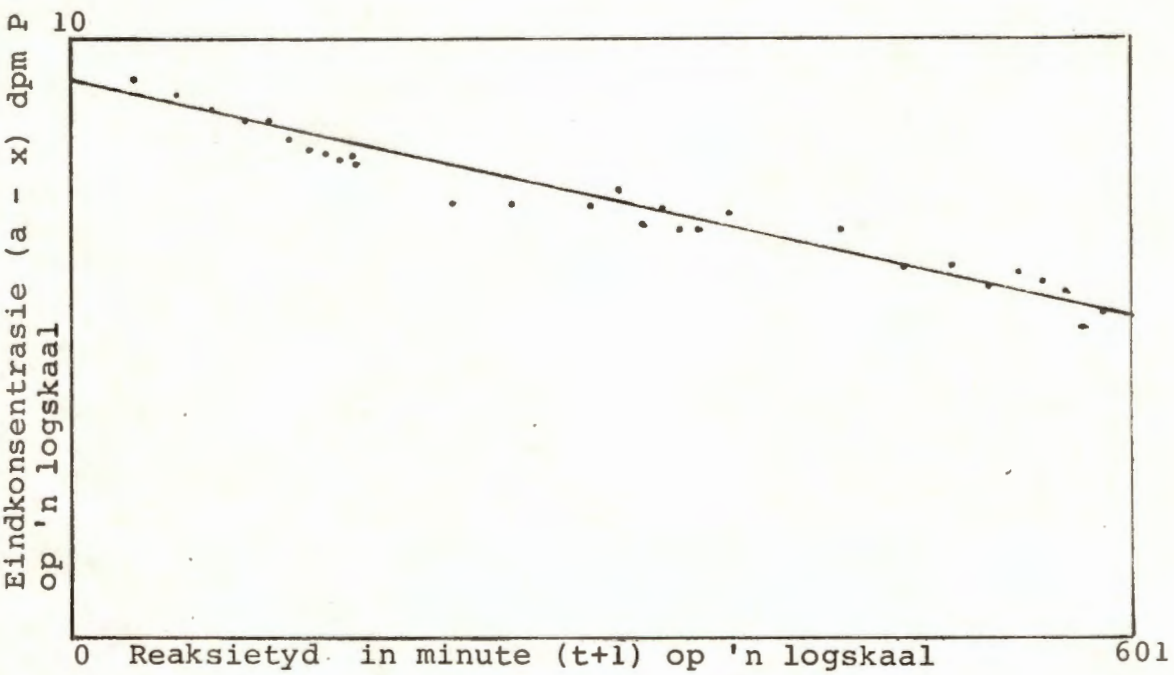


FIG. 30 - Fosfaatadsorpsie deur Soetmelkserie met geen vorige P-bemesting as 'n funksie van tyd, gestip op 'n logaritmiese skaal.

skynlik aanleiding tot die vermindering in persentasie passing.

5.3 GEVOLGTREKKINGS

Uitstekende passings van eksperimentele data wat die sorpsie van fosfaat uit 'n oplossing deur grond teenoor tyd verteenwoordig, is gevind met die stip daarvan op 'n dubbele logskaal.

Hieruit kan die volgende vergelyking afgelei word om die kinetika van P-sorpsie te karakteriseer:

$$\triangle P = (a - x) = k(t + 1)^{-b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

waar a = die oorspronklike konsentrasie P in oplossing;

(a - x) = konsentrasie P in oplossing by tydstip t

k & b = konstantes

die rede waarom t + 1 geneem is, is om die sorpsie oor die hele konsentrasiespektrum te ondersoek, (d.w.s. vanaf zero tyd waar x = 0) en log 0 'n onmoontlike getal is.

Hierdie vergelyking bevat twee onbekende konstantes naamlik k en b waarvan die aard op hierdie stadium nie duidelik is nie. Die passing van die data op 'n log-log krommes wat deur hierdie vergelyking beskryf word is egter te goed om toevallig te wees en verdere ondersoek na die aard van die konstantes bied 'n interessante uitdaging.

HOOFSTUK VI

GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS

Die oplosbare fosfate in die grondoplossing neem deel aan verskeie reaksies en die verbindings wat dit vorm met die verskillende komponente in die grond is soms baie kompleks van aard en moeilik om te ontleed. Omvangryke oorsigte oor die werk gedoen in hierdie verband is opgestel deur navorsers soos Larsen (1967), Olsen (1953) en Wild (1950).

Baie navorsers was gemoeid met die ondersoek na die aard van die verbindings waarin fosfate in die grond gepresipiteer word. In die latere jare het ondersoeke na die adsorpsie van fosfate op kleikolloïede steeds meer aandag begin kry. In die jongste tyd word navorsingwerk op grondfosfate meer en meer toegespits op reaksiekinetika van P-adsorpsie. Die studie wat onderneem is met die opstel en skryf van hierdie verhandeling is dan ook in hierdie volgorde aangepak.

Die ondersoek na die aard van die fosfaatverbindings, in die vaste sowel as in die oplossingsfase van die grond, lei tot die volgende:

Die reaksies betrokke in die presipitering en kompleksering van fosfate in die grond is uiters ingewikkeld en baie moeilik om te bestudeer. Daar moet gedurig vergelykings getref word tussen suiwer sisteme en die sisteme wat in die grond heers. Omdat grond 'n baie komplekse sisteem is wat direk of indirek beïnvloed word deur verskeie faktore is hierdie vergelykings tussen grond en suiwer sisteme nie altyd ewe geldig nie.

Die kennis van die chemie van grondfosfate is baie nuttig. Die postulaat dat die grondfosfate in 'n wye reeks

gronde voorkom in minder toeganklike, gepresipiteerde of selfs kristallyne vorme op die grondpartikels, wat in ewewig verkeer met die labiele, bruikbare vorme, lei tot navorsing na 'n beter begrip van ewewigreaksies. 'n Beter begrip van die beginsels wat die verandering van fosfate van die oplosbare na die onoplosbare vorme en omgekeerd beheer, vloei hieruit voort. Die uiteindelike doel van hierdie ondersoek is om ons in staat te stel om hierdie reaksies sodanig te beheer en te beinvloed dat die omsetting van die oplosbare na die onoplosbare vorme vertraag of versnel kan word. Sodoende kan opname deur plante gestimuleer word of kan verlies deur loging sowel as deur immobilisasie van fosfate beperk word.

Omdat die verdwyning van fosfate uit die grondoplossing sowel as die herwinning daarvan vanuit die meer stabiele vorme van kardinale belang is by veral plantvoeding, is kennis van die aard en snelheid van hierdie reaksies nie alleen nuttig nie, maar ook noodsaaklik ten einde die beheer daarvan te bewerkstellig. Dit stuur die moderne navorsing al meer en meer in die rigting van fisies-chemiese navorsing. Toepassing van hierdie beginsels op die fosfaatsorpsieverskynsels in 'n wye reeks goed gedefinieerde gronde, behoort te lei tot die moontlikheid om grondvrugbaarheidsbeginsels wat deur fosfaatvoeding van plante geraak word, te manipuleer.

In hierdie studie is daar dan ook van hierdie beginsels gebruik gemaak ten einde die adsorpsiemaksima van twee grondseries wat as hoogs produktiewe akkerbougronde in die Hoëveldstreek van Transvaal beskou word, te bepaal. Met die aanvangkonsentrasiespektrum in die ewewigoplossings wat gebruik is, kon nie baie duidelike antwoorde verkry word ten opsigte van die genoemde adsorpsiemaksima van hierdie gronde nie. 'n Gevolgtrekking wat hieruit gemaak kan word, is dat die verwagte adsorpsiemaksimum waarskynlik buite hierdie spektrum lê.

Die waarskynlikheid bestaan dat ons hier met gronde te doen het wat 'n fosfaat-adsorpsiekapasiteit het wat baie hoog is en nie vergelykbaar is met data verkry deur oorsese navorsers nie.

Uit hierdie ondersoek het geblyk dat indien die verdwyning van fosfaat uit 'n oplossing wat in aanraking met gronddeeltjies verkeer, as 'n adsorpsiereaksie beskou word, dit beter moontlikhede vir verklaring bied as wanneer dit beskou word as 'n presipitasiereaksie.

Dit blyk ook verder dat indien daar wel 'n ewewig bereik word tussen die P in oplossing en dié in die vaste fase, dit 'n baie langsame proses is. Die hoeveelheid fosfaat wat uit die oplossing geadsorbeer word, verminder ook vinnig met verloop van tyd en daarom word die afleiding gemaak dat die adsorpsieproses wel tydafhanklik is.

Die aanvanklike fosfaatstatus van die monster skyn nie 'n groot invloed uit te oefen op die vorm van die kromme wat hoeveelheid P geadsorbeer teenoor tyd beskryf nie, maar die afsnit op die y-as word wel daardeur beïnvloed. Hierdie bevindings stem ooreen met dié van Bache & Williams (1971). Dit wil dus voorkom dat die spoed van verdwyning van fosfaat uit die grondoplossing nie verminder met verhoging van die aanvanklike P-status van die grond nie, daar is slegs vir 'n langer tydperk 'n groter oplosbare P-voorraad in die grond teenwoordig. Hierdie verskynsel behoort 'n belangrike invloed te hê op fosfaatbemesting aangesien dit die daarstelling van 'n oplosbare fosfaatbron vir plantevoeding beheer.

Daar kan met hierdie ondersoek geen duidelike adsorpsiemaksimum vir beide die verskillende grondseries vasgestel word nie hetsy by watter aanvanklike fosfaatstatus hulle verkeer. Wat uit hierdie ondersoek egter duidelik geblyk het is dat die Msingaserie 'n baie hoër P-sorpsie-

kapasiteit het as die Soetmelkserie in sover dit die hoeveelheid P geadsorbeer betref sowel as die spoed waarmee dit geadsorbeer word.

Die ooreenkoms tussen die reaksiekinetika van sorpsiereaksies wat gedoen is met gewone fosfaatoplossings op gronde en uitruilingsreaksiestudies met behulp van radioaktiewe isotope op vaste stowwe, het in hierdie ondersoek sterk na vore gekom. Die kinetiese modelle wat gebruik word om die verband tussen uitwisseling van radioaktiewe isotope van 'n vaste fase na 'n oplossingsfase te beskryf, stem ooreen met dié wat gevind is om die verdwyning van P uit 'n oplossing wat in aanraking met 'n grond is, en tyd te beskryf. Die beste passing van die data is volgens 'n eksponensiële model waarin daar twee onbekende empiriese konstantes is. Die vraag wat nou beantwoord moet word is: Met watter fisieschemiese eienskap hierdie konstantes verband hou.

Probert en Larsen (1972) maak die volgende stelling:

> "Tracer kinetics will be first-order, irrespective of the true order of the complete reaction, only if the system is in a steady state and the distribution of the tracer being measured is homogeneous within all reactants and products at all times. The process of heterogeneous exchange, when the tracer is initially added to the liquid phase, results first in exchange between the solution and the surface of the solid phase, followed by the deeper penetration of the tracer into the lattice. Thus it is obvious that the distribution of the tracer cannot be uniform throughout the whole of the solid phase".

Hulle kom dan tot die slotsom dat slegs die aanvanklike oppervlak uitruilingsproses aan al die vereistes voldoen om as 'n eerste-orde-reaksie beskryf te kan word omdat dieper lae van die vaste fase se molekule mettertyd deelneem aan die inkorporasie van die radioaktiewe elemente. Hierdie "tweede fase" opname geskied te vinnig om as vaste fase diffusie geklassifiseer te kan word.

Om hierdie rede is 'n eenvoudige enkel eksponensiële vergelyking nie voldoende om die hele proses te beskryf nie. Eksponensiële vergelykings met meer as een onbekende is dan ook met 'n groter mate van sukses toegepas.

Hierdie argumente word deur die resultate in hierdie ondersoek ondersteun soos blyk uit fig. 27 tot fig. 30 asook vergelyking (36). Die grootste probleem is egter om die sisteem behoorlik te definieer en om eksperimente te ontwerp waarmee die adsorpsie behoorlik gemeet kan word. Met die nadering van zero tyd en dus 100 persent konsentrasie van die uitruilingsoplossing is dit nie moontlik om monsters te trek uit die oplossing om die aard en die verloop van die adsorpsiereaksie te beskryf nie.

Dit wil dus voorkom asof die gebruik van die dubbel log formule (vergelyking 36) uitdagende moontlikhede vir die bestudering van fosfaatsorpsie inhou. Die passing van die data op 'n vergelyking van hierdie aard is te goed om toevallig te wees. Indien daar egter nie uitgevind kan word waarmee die twee onbekende konstantes verband hou nie, bly dit 'n empiriese formule wat nie veel nut het nie.

Die probleme ten opsigte van fosfaatsorpsie is baie en bly gekompliseerd. Baie navorsing oor 'n groot reeks goed gedefinieerde gronde is nodig ten einde beter begrip van fosfaat met betrekking tot grond, en die onderhoud van lewe, te bevorder.

LITERATUURVERWYSINGS

ADAMSON, A.W., 1960. Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley.

AMER, F., BOULDIN, D.R., BLACK, C.A. & DUKE, F.R., 1955. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32}-equilibration. Plant and Soil, 6, 391-408.

ARAMBARRI, P. & TALIBUDEEN, O., 1959. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Plant and Soil, 11, 343-354.

BACHE, B.W., 1963. Aluminum and phosphate studies relating to soils. Part 1: Solution and hydrolyses of variscite and strengite. J. Soil Sci., 14, 113-123.

BACHE, B.W. & WILLIAMS, E.G., 1971. A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci. 22, 289-301.

BAUWIN, G.R. & TYNER, E.H., 1957. The distribution of non-extractable phosphorus in some grey-brown podzolic, brunizem and planosol soil profiles. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 241-250.

BECKETT, P.H.T. & WHITE, R.E., 1964. Studies on the phosphate potentials of soils. Part III: The pool of labile inorganic phosphate. Plant and Soil, 21, 253-282.

BRAY, R.H. & KURTZ, L.T., 1945. Determination of total organic and available phosphorus in soils. Soil Sci., 59, 39-45.

CHAKRAVARTI, S.N. & TALIBUDEEN, O., 1962. Phosphate equilibria in acid soils. J. Soil Sci., 13, 231-240.

DE HAAN, F.A.M., 1965. The interactions of certain inorganic anions with clays and soils. Agric. Res. Rep. No. 655. Sentrum vir Landboukundige Publikasies en dokumentasie, Univ. Wageningen.

EDINGTON, D.N., 1965. A proposed mechanism for the uptake of radioactive tracers by an in vitro hydroxy apatite system. Rad. Res., 25, 257-268.

ELLIS, B.G., 1975. Phosphorus adsorption and movement as related to soil series. Referaat gelewer voor die 6e Nasionale Kongres van die Grondkunde Vereniging van Suidelike Afrika.

FITTER, A.H. & SUTTON, C.D., 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. J. Soil Sci., 26, 241-246.

FRIED, M., HAGEN, C.E., SAIZ DEL RIO, J.F. & LEGGET, J.E., 1957. Kinetics of phosphate uptake in the soil-plant system. Soil Sci., 84, 427-437.

GUNARY, D., 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. J. Soil Sci. 21, 72-77.

GUNARY, D. & SUTTON, C.D., 1967. Soil factors affecting plant uptake of phosphate. J. Soil Sci., 18, 167-173.

GURPIDE, E., MANN, J. & SANDBERG, E., 1964. Determination of kinetic parameters in a two-pool system by administration of one or more tracers. Biochemistry, 3, 1250-1267.

HEMWALL, J.B., 1957. The fixation of phosphorus by soils. Advan. Agron., 9, 95-111.

HOLFORD, I.C.R., WEDDERBURN, R.W.M. & MATTINGLY, C.E.G., 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. J. Soil Sci., 25, 242-255.

HOLTZMAN, R.B., 1965. A theory of the kinetics of alkaline earths and tracer metabolism. Rad. Res., 25, 277-294.

HSU, Pa Ho, 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Sci., 99, 398-402.

HSU, Pa Ho & Bates, T.F., 1964. Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides. Mineral. Mag, 33, 749-768. (Soos aangehaal deur Hsu, 1965).

HSU, Pa Ho & Rennie, D.A., 1962. Adsorption of phosphate by x-ray amorphous aluminum hydroxides Can. J. Soil Sci., 42, 197-209.

JACKSON, M.L., 1958. Soil chemical analysis. London: Constable & Co.

JUO, A.S.R. & ELLIS, B.C., 1968. Chemical and physical properties of iron and aluminum phosphates and their relation to phosphorus availability Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, 216-221.

KUO, S. & LOTSE, E.G., 1973. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite & gibsite. Soil Sci., 116, 400-406.

LARSEN, S., 1967. Soil phosphorus. Adv. in Agron., 19, 151-210.

LARSEN, S. & COOKE, I.J., 1961. The influence of radioactive phosphate level on the adsorption of phosphate by plants and on the determination of labile soil phosphate. Plant and Soil, 14, 43-48.

LARSEN, S., GUNARY, D. & SUTTON, C.D., 1965. The rate of immobilization of applied phosphate in relation to soil properties. J. Soil Sci., 16, 141-146.

LARSEN, S. & PROBERT, M.E., 1968. A theoretical treatment of the maintenance of soil phosphorus status. Phosphorus in agriculture. Bull. Doc. No. 51. Intern. Superphosphate Manufacturers Ass. Ltd. Agricultural committee, Paris. (Soos aangehaal deur Kuo & Lotse, 1973).

LARSEN, S. & SUTTON, C.D., 1963. The influence of soil volume on the absorption of soil phosphorus by plants and on the determination of labile soil phosphorus. Plant and soil, 18, 77-84.

LI, W.C., ARMSTRONG, D.E., WILLIAMS, J.D.H., HARRIS, R.F. & SEYERS, J.K., 1972. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 279-285.

LOW, P.F. & BLACK, C.A., 1948. Phosphate induced decomposition of kaolinite Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1947), 12, 180-184.

LOW, P.F. & BLACK, C.A., 1950. Reactions of phosphate with kaolinite. Soil Sci., 70, 273-290.

LOXTON, R.F., 1970. Soil classification project: Eastern Transvaal Highveld/North Western Orange Free State. Johannesburg: Loxton, Hunting & Associates.

MARON, S.H. & PRUTTON, C.F., 1958. Principles of physical chemistry., 3rd ed. New York: Macmillan Co.

MATTSON, S., AVASAKER, E., KOULTER-ANDERSSON, E. & VAHTRAS, K., 1953. Phosphate relationships of soil and plant: IX. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, 20, 19-50. (Soos aangehaal deur Hsu 1965).

McGEE, P.A.E., 1972. Phosphate adsorption in sesquioxic Transvaal soils. M.Sc.-verhandeling, Universiteit van Natal.

MOHR, P.J., 1972. Samevatting en uitwerking van NPK-proefgegewens op mielies. Die Misstofvereniging van Suid-Afrika, Navorsingsverslag nr. 3.

MULJADI, D., POSNER, A.M. & QUIRK, J.P., 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibsite and pseudoboehmite. Parts I, II and III. J. Soil Sci., 17, 212-247.

NEUMAN, W.F. & NEUMAN, N.W., 1958. The chemical dynamics of bone mineral. Univ. of Chicago Press. (Soos aangehaal deur Probert en Larsen, 1972).

OERTLI, J.J., 1973. The use of chemical potentials to express nutrient availabilities. Geoderma, 9, 81-95.

OLSEN, S.R., 1953. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. Agron. Monographs, 4, 89-122.

OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S., 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir Isotherm. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21, 144-149.

PROBERT, M.E. & LARSEN, S., 1972. The kinetics of heterogenous isotopic exchange. J. of Soil Sci., 23, 76-81.

RENNIE, D.A. & McKERCHER, R.B., 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. Can. J. Soil Sci., 39, 64-75.

SCHOFIELD, R.K., 1955. Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus? Soils & Fert., 18, 373-375.

SEYERS, J.K., BROWMAN, M.G., SMILLIE, G.W. & COREY, R.B., 1973. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37, 358-363.

SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E., 1964. Chem. Soc. Londen Sepc. Publ. 17. (Soos aangehaal deur Larsen, 1967).

SUID-AFRIKA (Republiek). DEPT. LANDBOU-TEGNIESE DIENSTE. GRONDKLASSIFIKASIE WERKGROEP, 1967. Binomial system for identifying the soils of South Africa. Convenor: J.M. de Villiers). Ongepubliseerde memorandum.

ULRICH, B., LIN, H. & KARAPURKAR, H., 1962. Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant. (pp 59-71 in Radio isotopes in soilplant nutrition studies I.A.E.V.A. Wenen). (Soos aangehaal deur Kuo & Lotse, 1973).

VOGEL, A.I., 1960. Textbook of quantitative inorganic analysis theory & practice, 2nd ed. Londen: Longmans Green & Co.

WILD, A., 1950. The retention of phosphate by soil; a review. J. Soil Sci., 1, 221-238.

WILD, A., 1954. The concentration of phosphate in the soil solution. Trans. 5th. Intern. Congr. Soil. Sci., II, 500-504.

WILD, A., 1964. Soluble phosphate in soil and uptake by plants. Nature, 203, 326-327.

DANKBETUIGING

Hiermee wens ek my opregte dank en waardering uit te spreek teenoor die volgende persone wat meegehelp het om die skrywe van hierdie verhandeling moontlik te maak.

Professor JH Grobler wat as leier van hierdie studie opgetree het, vir sy belangstelling, insig, wenke en gewaardeerde kritiek.

Dr SJ Pretorius van die Departement Dierkunde aan die P.U. vir C.H.O. vir hulp met die verwerking van die eksperimentele data op die elektroniese rekenaar.

Dr J van der Elst van die Departement Afrikaans-Nederlands aan die P.U. vir C.H.O. vir hulp met die taalkundige versorging van hierdie verhandeling.

My vrou en twee dogters.