

'n ONDERSOEK NA DIE STATUS EN
INTERAKSIES VAN KOPER IN SEKERE
SITRUSBOORDGRONDE

deur



Voorgelê ter vervulling van die vereistes vir die
GRAAD DOKTOR in die Fakulteit van LANDBOU aan
die Universiteit van die Oranje-Vrystaat, Bloem-
fontein.

JANUARIE 1970

INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK	BLADSY NO.
1 - ALGEMENE INLEIDING EN VOORONDERSOEKE	1
1.0 INLEIDING	1
1.1 BEPALINGSTEGNIEKE	2
1.1.1 Die effek van vreemde ione op die bepaling van koper	3
1.1.2 Die effek van tipe suur en suurkonsentrasie op die bepaling van koper	5
1.1.3 Herwinning van toegediende koper uit gronde	5
1.1.4 Vergelyking met 'n kolorimetries metode	6
1.1.5 Plantontledingstegnieke	7
1.2 VOORONDERSOEK NA DIE KOPERSTATUS VAN BOORDGRONDE	7
1.2.1 Posisie van koperakkumulasie in die boord	7
1.2.2 Die mate van koperakkumulasie in enkele koperbespuite boorde	8
1.2.3 Die effek van langdurige bemesting op die beweging van koper	10
1.2.4 Samevatting	12
2 - 'n ALGEMENE OPNAME VAN DIE KOPERSTATUS VAN SITRUSBOORDE	13
2.0 INLEIDING	13
2.1 LANDSWYE OPNAME	14
2.1.1 Monsterneming en voorbereiding	16
2.1.2 Grondontledingsdata	16
2.1.3 Blaarontledingsdata	24

2.1.4	Wortelontledingsdata	30
2.1.5	Verwantskap tussen grond- en blaar- ontledingsdata	33
2.2	GEVOLGTREKKING	40
3	- DIE INVLOED VAN OORMATIGE KOPERBESPUITINGS OP DIE KOPERSTATUS VAN SITRUSBOORDE	43
3.0	INLEIDING	43
3.1	MONSTERNEMING EN VOORBEREIDING	44
3.2	GRONDONTLEDINGS	45
3.2.1	Algemene ontledings	45
3.2.2	Fosfaatstatus	46
3.2.3	Koperstatus	46
3.2.4	Sink- en ysterstatus	51
3.2.5	Die verwantskap tussen die hoeveelhede Cu, Zn en Fe deur 3M HCl, 0.05M EDTA en 1N NH ₄ OAc geëkstraheer	53
3.2.6	Die verwantskap tussen die HCl-ekstra- heerbare Cu, Zn en Fe in die bo- en on- dergrond	54
3.2.7	Die verwantskap tussen die organies materie en die Cu- en Zn-fraksies	55
3.2.8	Opsomming	57
3.3	BLAARONTLEDINGS	58
3.3.1	Makro-elemente	58
3.3.2	Spoorelemente	61
3.3.3	Verwantskap tussen die elemente in die blare	63
3.4	WORTELONTLEDINGS	64
3.4.1	Spoorelemente	64
3.4.2	'n Vergelyking tussen die wortel- en blaarontledings	65

3.4.3	Die verwantskap tussen die elemente in die wortels	66
3.5	VERWANTSKAP TUSSEN GROND-, WORTEL- EN BLAARONTLEDINGS	66
3.5.1	Wortel- en blaarontleding	66
3.5.2	Grond- en wortelontleding	68
3.5.3	Grond- en blaarontledings	71
3.5.4	Faktore wat die Cu- en P-gehalte van die blare kan beïnvloed	75
3.6	OPSOMMING	77
4	DIE EFFEK VAN STIKSTOF OP DIE OPNAME VAN KOPER	79
4.0	INLEIDING	79
4.1	VELDPROEF ONDERSOEK	80
4.1.1	Resultate en bespreking	81
4.2	INVLOED VAN DIE VORM VAN N OP DIE Cu-OPNAME DEUR HAWER	83
4.2.1	Metode van ondersoek	84
4.2.2	Resultate en bespreking	84
4.3	OPSOMMING	85
5	DIE EFFEK VAN OORMAAT GRONDKOPER OP SI-TRUSWORTELS	87
5.0	INLEIDING	87
5.1	DROË GEMAALDE WORTELS	87
5.1.1	Fraksionering van koper in die wortels	87
5.2	VARSWORTELEKSTRAKSIES	92
5.2.1	Metode van ondersoek	93
5.2.2	Resultate en bespreking	93
5.3	DIE EFFEK VAN DIE VOORAFBEHANDELING OP DIE BEPALING VAN K.U.K. VAN WORTELS	97

5.3.1	Metode van onderzoek	97
5.3.2	Resultate en bespreking	97
5.4	DIE EFFEK VAN Cu-OORMAAT OP DIE MORFOLOGIE VAN SITRUSWORTELS	99
5.5	ALGEMENE BESPREKING	103
6	- DIE EFFEK VAN KOPERTOEDIENINGS OP DIE GROEI VAN SITRUSSAAILINGE	105
6.0	INLEIDING	105
6.1	METODE VAN ONDERSOEK	106
6.2	RESULTATE EN BESPREKING	107
6.2.1	Opbrengsdata	107
6.2.2	Ontledingsdata	110
6.2.3	Die beskikbaarheid van EDTA-Cu	116
6.3	OPSOMMING	117
7	- FAKTORE WAT DIE OPLOSBAARHEID EN LOGING VAN KOPER BEINVLOED	119
7.0	INLEIDING	119
7.1	OPLOSBAARHEID VAN KOPER IN WATERIGE OPLOSSINGS	119
7.1.1	Metode van onderzoek	120
7.1.2	Resultate	121
7.1.3	Bespreking	130
7.2	DIE LOGING VAN KOPER UIT GRONDKOLOMME	131
7.2.1	Metode van onderzoek	131
7.2.2	Resultate en bespreking	132
7.3	OPSOMMING	135
8	- DIE ADSORPSIE EN DESORPSIE VAN KOPER	136
8.0	INLEIDING	136
8.1	METODE VAN ONDERSOEK	136

8.2	ADSORPSIE DEUR KLEIE EN GRONDFRAKSIES	139
8.2.1	Spesifieke adsorpsie deur montmorilloniet	139
8.2.2	Spesifieke adsorpsie deur kaoliniet	143
8.2.3	Spesifieke adsorpsie deur grondfraksies	146
8.2.4	Ontleding van die adsorpsie-isoterme	152
8.2.5	Bespreking	158
8.3	KOPERADSORPSIE DEUR GRONDE	159
8.3.1	Metode van ondersoek	159
8.3.2	Resultate en bespreking	160
8.4	VERPLAASBAARHEID VAN GEADSORBEERDE KOPER	168
8.4.1	Metode van ondersoek	168
8.4.2	Resultate	168
8.4.2	Bespreking	171
8.5	DIE EFFEK VAN KOPERADSORPSIE OP DIE pH VAN DIE SISTEEM	174
8.6	ADSORPSIE DEUR YSTEROKSIEDE	176
8.6.1	Metode van ondersoek	176
8.6.2	Resultate	178
8.7	ALGEMENE BESPREKING EN OPSOMMING	181
9	- DIE ROL VAN ORGANIESE MATERIE IN DIE BINDING VAN KOPER	184
9.0	INLEIDING	184
9.1	METODE VAN ONDERSOEK	185
9.1.1	NaOH-ekstraksie	185
9.1.2	Fraksionering van die organiese materie	186
9.1.3	Cu-adsorpsie deur humiensure	186
9.2	RESULTATE EN BESPREKING	187
9.2.1	NaOH-ekstraksie	187

9.2.2	Fraksionering van die organiese materie	189
9.2.3	Cu-adsorpsie deur humiensuur	192
9.3	GEVOLGTREKKING	196
10	- DIE BESKIKBAARHEID VAN VERSKILLENDE KOPERVERBINDINGS	198
10.0	INLEIDING	198
10.1	METODE VAN ONDERSOEK	199
10.2	RESULTATE	202
10.2.1	Cu-opname data	203
10.2.2	Opbrengsdata	204
10.3	BESPREKING	205
11	- ALGEMENE BESPREKING EN OPSOMMING	208
	DANKBETUIGINGS	213
	LITERATUUR VERWYSINGS	214
	AANHANGSELS	
	A - METODES	227
	B - TABELLE	234

HOOFSTUK 1

ALGEMENE INLEIDING EN VOORONDERSOEKE

1.0 INLEIDING

Die toediening van koper as voedingselement in sitrusboorde was tot en met 1966 in die meeste sitrusproduserende gebiede van die Republiek van Suid-Afrika slegs in uitsonderlike gevalle toegepas. Die rede hiervoor is waarskynlik tweërlei van aard: Eerstens, is blaarontledings tot op hierdie stadium nog nie op landswye basis uitgevoer nie. Tweedens, is koperbevattende fungisides in verskeie streke gebruik om die swamsiekte wat bekend staan as swartvlek te bestry.

Gedurende die 1966/67 seisoen het die S.A. Koöperatiewe Sitrusbeurs met sy landswye blaarontledingsdiens vir sitrusboere begin en het veral die mikro-elementgehalte van die sitrusboorde baie meer aandag geniet.

In die areas waar swartvlek 'n probleem is (Kotze 1963), is drie tot vier koperbespuitings per jaar vir tot 12 jaar aan sommige boorde toegedien. Aangesien al hierdie koper uiteindelik op die grond beland, kan bereken word dat die boonste 10 cm grond van sommige boorde tot soveel as 160 dpm Cu kan bevat. Op hierdie stadium (1965) is besluit om hierdie ondersoek te begin, ten einde te bepaal wat die algemene koperstatus van die sitrusboorde in Suid-Afrika is. Terselfdertyd het ander nie-koperbevattende swamdoders op die mark verskyn en is koper geleidelik vervang.

Die Amerikaners Reuther, Smith & Scudder (1954) het reeds in 1954 gewys op die skepping van toksiese toestande in die

bogronnd van sitrusboorde as gevolg van oormatige koperbespuitings. Hulle verklaar dat 125 dpm Cu in die boonste 15 cm grond toksies is, indien die grond 'n katione-uitruilkapasiteit (K.U.K.) van 4 tot 6 me/100 g het. So belangrik was die probleem in Florida op hierdie stadium dat Spencer (1954) 'n sneltoets ontwikkel het vir die bepaling van oormatige hoeveelhede koper in boordgronde. Die grootskaalse voorkoms van ysterchlorose is ook toegeskryf aan die oormatige hoeveelhede koper in die grond, deur o.a. Smith & Specht (1953) en Reuther & Smith (1954).

Die huidige ondersoek is dus onderneem om te bepaal:

- (i) Wat die algemene Cu-status van die sitrusboorde in die Republiek is.
- (ii) Tot watter mate Cu in sekere boorde geakkumuleer het a.g.v. Cu-bespuitings.
- (iii) Wat van die oormatige hoeveelhede Cu geword het en wat die effek daarvan op sitrusbome is.
- (iv) Watter faktore die beskikbaarheid en toksisiteit van grond-Cu sal beïnvloed.

Voordat hierdie ondersoek aangepak kon word, moes 'n geskikte en gerieflike metode vir die bepaling van Cu in plant- en grondekstrakte gevind word. 'n Metode vir die ekstrahering van die grondkoper moes ook gevind word. Nadat hierdie laboratoriumtegnieke ontwikkel is, moes 'n geskikte posisie in die boord gevind word vir grondmonsterneming.

1.1 BEPALINGSTEGNIEKE

Deurgaans is van 'n Techtron model AA4 atoomabsorpsie spektrofotometer gebruik gemaak vir die bepaling van koper. 'n

Voorbeeld van 'n tipiese werkkurwe (0 - 1 dpm Cu) wat met hierdie apparaat verkry is, word in Fig. 1 aangetoon. Die waarneembaarheidsgrens vir koper is ongeveer 0.015 dpm. Die bepalingstegniek word in Aanhangsel A1 beskryf.

Die effek van vreemde ione en suurkonsentrasie op die bepaling van koper is hierna ondersoek. 'n Vergelyking met 'n bekende kolorimetriese metode (Rohde, 1966) is ook getref en sal hier bespreek word.

1.1.1 Die effek van vreemde ione op die bepaling van koper

'n Aantal grondmonsters is met kokende 3M HCl geëkstraheer (Aanhangsel A4) en hierdie ekstrakte is vir die ondersoek gebruik. Die ekstrakte is direk ontleed en weer nadat die vreemde ione m.b.v. 'n hars-skeidingstegniek (Aanhangsel A2) verwyder is.

Die resultate (Tabel 1) dui aan dat die teenwoordigheid van vreemde ione geen beduidende effek het op die bepaling van koper nie. Die vooraf isolering van koper uit die ekstrakte is dus nie nodig nie.

TABEL 1 - Die effek van vreemde ione op die bepaling van koper

No.	Ekstrak direk ontleed	Na verwydering van vreemde ione
	dpm	dpm
1	113.4	114.8
2	147.0	147.8
3	150.4	148.6
4	195.0	197.0
5	138.0	141.0

Hierdie ondersoek is verder uitgebrei deur verskillende hoeveelhede grond (1, 2 of 3 g) met kokende 3M HCl te ekstraheer en die ekstrakte na dieselfde volume (100 ml) op te maak

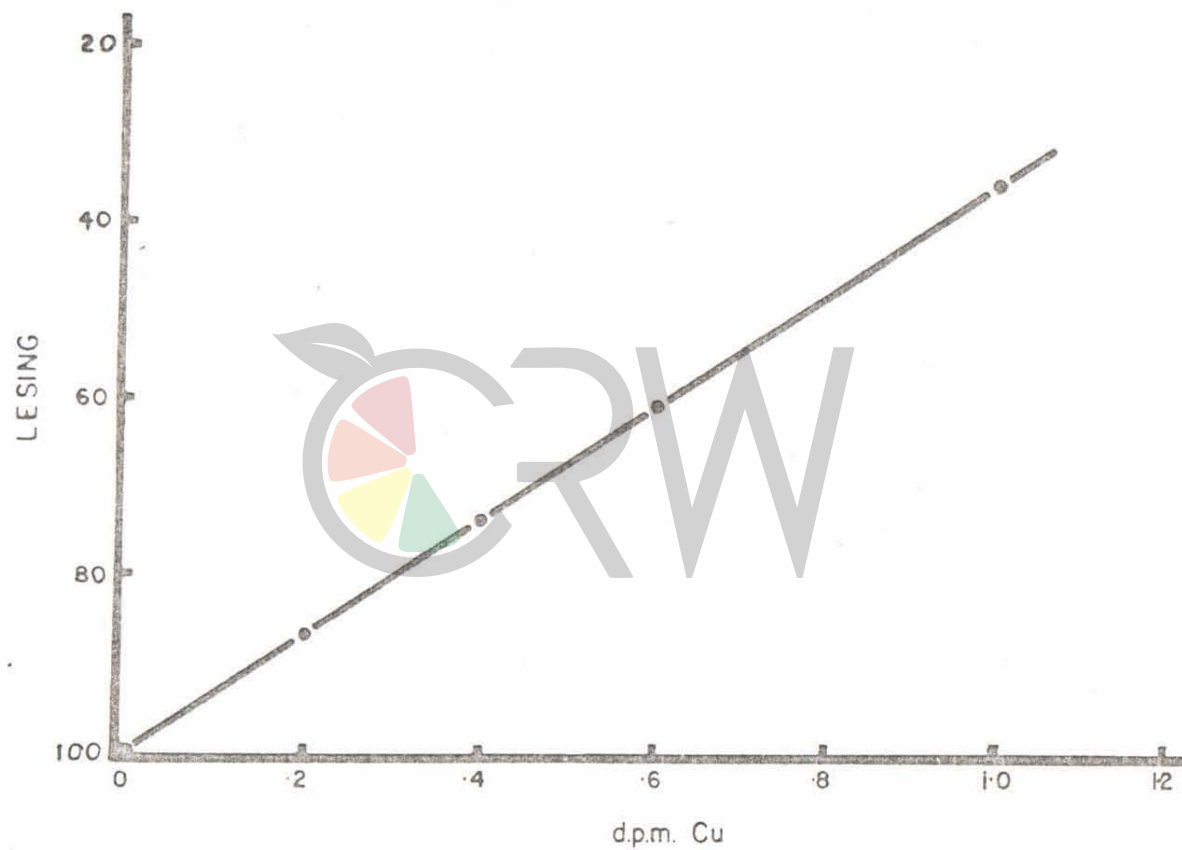


FIG. 1 'n VOORBEELD VAN 'n WERKKURWE VIR
KOPER IN 0.1 N HCl OPLOSSING, MET MAKSIMUM
SENSITIWITEIT VAN ONGEVEER 0.015 d.p.m. Cu

en dan direk te ontleed vir koper. Uit hierdie resultate (Tabel 2) blyk dat die hoeveelheid grond en dus die konsentrasie van vreemde ione, geen effek het op die bepaling van koper nie.

TABEL 2 - Die effek van ioonkonsentrasie op die bepaling van koper

Monster No.	Koperinhoud (dpm)
1a	175.0
b	173.0
c	175.0
2a	30.0
b	29.5
c	30.0

a, b, c - ekstrak van 1, 2 of 3 g grond respektiewelik

1.1.2 Die effek van tipe suur en suurkonsentrasie op die bepaling van koper

Dit is gevind dat verskillende sure en suurkonsentrasies die lesings van die atoomabsorpsie spektrofotometer affekteer. Daarom is standaardreekse deurgaans met dieselfde sure en suurkonsentrasies opgemaak as wat in die ekstrakte voorkom. Kontrole monsters is ook by elke groep ontledings ingesluit om die moontlike kontaminasie van sure en chemikalië betyds te kan bepaal.

1.1.3 Herwinning van toegediende koper uit gronde

'n Aantal grondmonsters met bekende kopergehaltes is behandel met 500, 250 en 25 dpm koper respektiewelik en met kokende 3M HCl geëkstraheer, (Aanhangsel A4). Die resultate word in Tabel 3 aangetoon en dui die herwinbaarheid van toegediende koper aan. In alle gevalle kon die koper suksesvol (98 - 102%)

herwin word.

TABEL 3 - Die herwinbaarheid van toegediende koper

Monster No.	Cu-inhoud (dpm)	Cu bygevoeg (dpm)	Totaal bepaal (dpm)	Herwin (%)
3 (i)	174.0	500	685.0	102
(ii)	174.0	250	432.5	102
(iii)	174.0	25	200.5	101
4 (i)	29.8	500	535.0	101
(ii)	29.8	250	275.0	98
(iii)	29.8	25	55.5	101

1.1.4. Vergelyking met 'n kolorimetriese metode

Die betroubaarheid van die atoomabsorpsietegniek vir die bepaling van koper is verder ondersoek deur dit te vergelyk met 'n kolorimetriese bepaling (Rohde, 1966). Die vergelykende data vir grondekstrakte in Tabel 4 toon aan dat die metodes baie goed met mekaar vergelyk en dat die veel sneller atoomabsorpsietegniek dus met vertroue gebruik kan word.

TABEL 4 - 'n Vergelyking van die bepaling van koper in grondekstrakte met 'n kolorimetriese- en atoomabsorpsietegniek

Monster No.	Kolorimetries	Atoomabsorpsie
	dpm	dpm
1	14.0	14.3
2	20.3	19.8
3	3.8	3.2
4	8.0	7.8
5	16.1	16.1
6	21.9	21.9

Die enigste voorsorg wat met die atoomabsorpsietegniek getref moet word, is die insluiting van kontrole monsters. Hierdeur kan moontlike kontaminasie opgespoor word en vir positiewe of negatiewe effekte gekompenseer word.

1.1.5 Plantontledingstegnieke

Die fyngemaalde en gedroogde (60°C) plantmonsters is m.b.v. 'n nat verassingstegniek verteer soos in Aanhangsel A3 beskryf word. Die ekstrak van 2.00 g plantmateriaal opgemaak na 'n volume van 50 ml is deurgaans gebruik vir die bepaling van koper. Verdunnings moes vir die makro-elemente Ca, Mg en K gemaak word, wat ook met 'n atoomabsorpsietegniek bepaal is. Stikstof is met 'n kjeldahltegniek op aparte submonsters bepaal.

1.2 VOORONDERSOEK NA DIE KOPERSTATUS VAN BOORDGRONDE

Hierdie ondersoek is onderneem om te bepaal waar en op watter diepte die maksimum akkumulasie van koper in 'n koperbespuite boord sal voorkom. Verder is die koperstatus van 'n aantal boordgronde ook vergelyk met die status van natuurlike gronde in die nabyheid van die boorde om sodoende die mate van akkumulasie te bepaal.

1.2.1 Posisie van koperakkumulasie in die boord

Grondmonsters is op drie posisies in 'n boord geneem wat voorheen verskeie koperbespuitings ontvang het, nl. teen die stamme, onder die drup en tussen die bome. Hierdie monsters is op vier dieptes nl. 0-10, 10-20, 20-30 en 30-60 cm diepte geneem, om ook die dieptebeweging van die koper te bepaal. Die resultate (Tabel 5) toon 'n maksimum koperakkumulasie onder die drup van die bome, in die boonste 10 cm grond aan. Die kon-

sentrasie van die koper neem af na die tussenboom- en stamposisies. Aangesien die boonste 30 cm grond onder die bome die sone

TABEL 5 - Die akkumulasie van koper (dpm) in 'n boord wat vir 10 jaar, drie maal jaarliks met koper bespuit is

Grond diepte (cm)	Posisie in die boord		
	Teen stam	Onder drup	Tussen bome
0-10	65.0	135.8	67.0
10-20	41.2	54.1	30.0
20-30	26.2	30.5	14.3
30-60	8.7	7.6	6.6

van maksimum wortelakkumulasie by die sitrusboom verteenwoordig (Le Roux, 1967), is grondmonsters daarna in hierdie sone geneem.

1.2.2 Die mate van koperakkumulasie in enkele koperbespuite boorde

'n Aantal boorde in die Nelspruitse omgewing wat vir jare koperbespuitings ontvang het, is vir hierdie ondersoek gebruik. Grondmonsters in hierdie boorde is soos tevore onder die drup van die bome op vier dieptes geneem. Onbewerkte grond in die onmiddellike nabyheid van elke boord is ook net so gemonster vir vergelykende doeleindes. Hierdie monsters is ontleed vir 3M HCl ekstraheerbare koper, pH, koolstof en deeltjiegrootte samestelling. Hierdie resultate verskyn in Tabel 6.

Wanneer die koperstatus van die onbewerkte- en boordgronde vergelyk word, is dit opmerklik dat heelwat akkumulasie van koper reeds plaasgevind het. Wat die boonste 10 cm grond betref, het 'n akkumulasie van tot 8 maal die natuurlike status plaasgevind. Die volgende 10 cm sone (10-20 cm) toon 'n akkumulasie

TABEL 6 - 'n Vergelyking van die diepteverspreiding van koper in boord- (a) en onbewerkte gronde (b)

Monster No.	Diepte (cm)	pH (1N KCl)	Deeltjiegrootte(%) samestelling			C (%)	3M HCl-Cu (dpm)
			Sand	Slik	Klei		
1 a	0-10	5.5	79.0	7.6	13.4	1.01	197.0
	10-20	5.4	73.6	10.0	16.4	0.84	141.0
	20-30	5.1	77.0	8.6	18.4	0.63	94.0
	30-60	4.3	66.6	8.0	25.4	0.36	35.0
1 b	0-10	5.1	79.2	9.0	11.8	1.34	24.0
	10-20	4.8	79.2	8.0	12.8	0.93	20.0
	20-30	4.8	76.8	8.0	15.2	0.83	22.0
	30-60	4.7	72.2	8.6	19.2	0.63	26.0
2 a	0-10	4.2	92.1	3.3	4.6	0.44	92.0
	10-20	3.7	92.8	2.6	4.6	0.28	38.0
	20-30	3.5	89.9	5.0	5.1	0.25	23.2
	30-60	3.4	88.1	4.3	7.6	0.20	11.6
2 b	0-10	5.5	88.7	6.5	4.8	0.86	11.0
	10-20	4.7	90.4	4.8	4.8	0.51	8.2
	20-30	4.5	90.7	4.5	4.8	0.30	7.4
	30-60	4.3	87.8	2.9	9.3	0.28	7.0
3 a	0-10	6.2	94.9	3.2	1.9	0.48	79.0
	10-20	5.8	95.4	3.2	1.4	0.50	32.0
	20-30	5.4	94.8	2.3	2.9	0.20	14.0
	30-60	5.4	93.9	3.2	2.9	0.16	12.0
3 b	0-10	5.3	88.3	6.6	5.1	1.00	11.4
	10-20	4.7	91.0	5.4	3.6	0.50	10.0
	20-30	4.7	89.9	5.1	5.0	0.41	11.6
	30-60	5.2	88.0	8.0	4.0	0.24	14.0

van 3 tot 7 maal sy normale status. Die 20-30 cm sone toon ook nog 'n mate van akkumulasie, terwyl in die diepere sone (30-60 cm) weinig koperakkumulasie plaasgevind het.

Die onbewerkte gronde het 11.0 tot 24.0 dpm Cu in die bo-grond bevat, teenoor die 79 tot 197 dpm in die geval van die boordgronde. Weinig verskil in koperkonsentrasie met diepte kom in die onbewerkte monsters voor.

1.2.3 Die effek van langdurige bemesting op die beweging van koper

In 'n bestaande bemestingsproefboord te Nelspruit wat ook reeds vir tien jaar koperbespuitings ontvang het, is die effek van sekere behandelings op die beweging van die koper in die grond ondersoek. Hierdie boord het 'n growwe sandgrond en is alreeds vir ongeveer 20 jaar aan die betrokke behandelings onderworpe.

Grondmonsters is soos tevore geneem in die volgende behandelingsplotte nl. N, di. persele wat slegs $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ontvang ; P, persele wat slegs superfosfaat ontvang; M, persele wat net kraalmis ontvang en NCa, persele wat landboukalk en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ontvang. Hierdie monsters is ontleed vir pH en totale koperinhoud (3M HCl-ekstrak, Aanhangsel A4).

Die koperkonsentrasies in monsters van die verskillende behandelings verskil aansienlik van mekaar (Tabel 7). Hierdie verskil is te wyte aan die feit dat die grootte en blaarbedekking van die bome a.g.v. die jarelange, uiterste behandelings verskil, met die gevolg dat die bome dus nie ewe veel koper met die bespuitings ontvang het nie. Om dus op 'n vergelykbare basis te werk, is die koperkonsentrasie in elke diepte-sone uitgedruk

TABEL 7 - Die effek van verskillende langtermyn behandelings op die beweging van toegediende koper in die grond

Behandeling*	Diepte (cm)	Cu dpm	% van die Totaal**	pH
N	0-10	75.6	84.1	5.30
	10-20	8.5	9.5	4.75
	20-30	2.9	3.2	4.50
	30-40	2.9	3.2	4.10
P	0-10	117.8	85.2	6.85
	10-20	13.8	10.0	6.90
	20-30	4.8	3.5	7.15
	30-40	1.9	1.3	7.20
M	0-10	158.2	68.5	7.30
	10-20	40.3	17.4	7.30
	20-30	29.2	12.6	7.35
	30-40	3.4	1.5	7.45
NCa	0-10	133.0	76.7	7.50
	10-20	30.0	17.3	7.20
	20-30	6.5	3.8	6.50
	30-40	3.8	2.2	6.60

*N = $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, P = Superfosfaat, M = kraalmis en Ca = kalk.

**Die koperkonsentrasie van een diepte uitgedruk as persentasie van die som van die konsentrasies van al vier dieptes.

as 'n persentasie van die som van die koperkonsentrasies van al vier die sones. Hieruit volg dat ten minste 86% van die koper in die boonste 20 cm grond aangetref word. Wat die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -behandeling (N) betref, kom slegs 3.2% van die koper in die 20-30 cm sone voor, ten spyte van 'n pH van 5.3 in die 0-10 cm sone en minder as 4.8 in die diepere lae.

In die geval van behandeling P (superfosfaat) kom ook net 3.5% van die koper in die 20-30 cm sone voor. Die onbeweeg-

likheid van koper kan in dié geval te wyte wees aan die hoë pH (>6.9) en die moontlike vorming van relatief min-oplosbare koperfosfate.

Die kombinasie van kalk en ammoniumsulfaat (N₂Ca) het ook weinig effek gehad op die beweeglikheid van koper in die grond.

Die kraalmis behandeling (M) het egter wel die beweging van koper na die 20-30 cm sone bevorder. In dié geval kom 12.6% van die totale koper op hierdie diepte voor, ten spyte van 'n pH van 7.3 tot 7.5 deur die profiel. Dit skyn dus asof die koper in 'n organiese kompleksvorm afwaarts beweeg. Die verwantskap tussen organiese materie en grondkoper word in Hoofstukke 7 en 9 bespreek.

1.2.4 Samevatting

Op grond van die resultate van die vooronderzoek is besluit om voortaan grondmonsters op 'n diepte van 0-30 cm onder die drup van die bome te neem. Volgens Brams & Fiskell (1968) sal wortel- en grondmonsters wat onder die drup van die boom geneem is die beste indikاسie gee van die verskille tussen boorde.

Hierdie ondersoek het ook gewys op die mate van koperakkumulasie in Cu-bespuite boorde, die onbeweeglikheid van koper in die sandgronde en die moontlike Cu-organiese materie verwantskap. Hierdie aspekte is verder ondersoek en word in Hoofstukke 7 en 9 bespreek.

HOOFSTUK 2

'N ALGEMENE OPNAME VAN DIE KOPERSTATUS VAN SITRUSBOORDE

2.0 INLEIDING

Gedurende die 1966/67 seisoen het die Sitrusbeurs met 'n landswye blaarontledingsdiens vir sitrusboere begin. Data uit hierdie bron t.o.v. die koperstatus van sitrusboorde vir die 1967/68 seisoen is goedgunstiglik beskikbaar gestel en sal kortliks hier bespreek word. Hierdie data gee 'n algemene indruk van die koperstatus van sitrusboorde in die meeste sitrusproducerende gebiede van die Republiek van Suid-Afrika.

Wat die Oos-Transvaalse gebied betref, het 116 uit 'n totaal van 410 boorde wat vir koper ondersoek is, minder as 5 dpm koper in hul blare bevat. Ten minste 'n kwart van hierdie boorde het dus 'n lae koperstatus gehad, ten spyte van die feit dat hierdie 'n swartvlek-gebied is wat dus voorheen dikwels met koper bespuit is.

In die Sentrale Transvaalse gebied het 131 uit 279 boorde te min (<5 dpm) koper bevat, terwyl 40% van die boorde in Noord-Transvaal 'n gebrekkige koperstatus gehad het. Wat Natal betref, het 27% van die ondersoekte boorde (totaal 117) te min koper bevat. 'n Lae koperstatus (<5 dpm) het ook in een derde van die boorde in Oos-Kaapland voorgekom en in ten minste die helfte van die boorde in die Wes-Kaapse sitrusgebied.

In die geheel beskou het ongeveer 35% van die sitrusboorde in die Republiek 'n blaarkopergehalte van minder as 5 dpm in die 1967/68 seisoen gehad. Volgens Reuther, Embleton & Jones (1958) en de Villiers & Beyers (1961) is 'n kopergehalte van minder as

5.0 dpm laag en kan gebreksimptome by ongeveer 3.5 tot 3.0 dpm verwag word. As in ag geneem word dat koper as swamdoder nie meer op groot skaal gebruik word nie, is dit duidelik dat koper as bemestingstof in baie gevalle nou noodsaaklik geword het.

Die ondersoek van die Sitrusbeurs sluit slegs blaarontledings in.

Gedurende die voorafgaande seisoen (1966/67) is 'n onafhanklike opname deur skrywer op 'n veel kleiner skaal aangepak, wat beide grond- en blaarontledings insluit. Hierdie resultate sal hier breedvoerig bespreek word om 'n indruk te kry van die gronde waarop sitrus gekweek word en van die variasies in blaarsamestellings.

Aangesien fosfor moontlik die koperstatus van 'n sitrusboom kan beïnvloed (Bingham & Martin, 1956 ; Spencer, 1960 en 1966), is heelwat aandag ook gewy aan 'n ondersoek na die fosforstatus van die boorde. Vir hierdie doel is gepoog om 'n ekstraheermiddel te vind wat die beskikbare grondfosfaatfraksie sal aandui en daarna is probeer bepaal watter faktore die opname van fosfaat kan beïnvloed. Langs hierdie weg is gepoog om meer lig te werp op die Cu-P verwantskap wat opname en translokasie van Cu en P betref (vgl. Afdeling 2.1.5).

2.1 LANDSWYE OPNAME

Agt-en-sestig valencia-boorde is uit die vernaamste sitrusproduserende gebiede van die Republiek, willekeurig gekies om sover moontlik elke gebied te verteenwoordig. Boorde wat in daardie groeiseisoen met koper bespuit is, is egter sover moontlik vermy om kontaminasie uit te skakel. Hierdie monsters is

gedurende Maart tot Mei 1967 geneem.

2.1.1 Monsterneming en voorbereiding

2.1.1.1 Grondmonsters

Twaalf grondmonsters per boord is op 'n diepte van 0-30 cm onder die drup van die bome geneem en gekombineer om een monster te vorm. Hierdie monsters is lugdroog gemaak, gemaal in 'n agaat vysel om deur 'n 2 mm sif te gaan en in bottels met proppe bewaar. Vleklose staalsiwwe is gebruik om kontaminasie uit te skakel. Alle ontledings, behalwe die meganiese analise, is op fyner (<0.5 mm) submonsters uitgevoer.

Die grondmonsters is ontleed vir pH (1+1, H_2O of 1N KCl); tekstuur (hidrometer-metode, Day, 1956); C-inhoud; K.U.K.; ekstraheerbare Al, Cu en P.

2.1.1.2 Plantmonsters

Ongeveer 20 tot 25 bome per boord is gemonster deur vanaf die hoeke diagonaal deur die boord te beweeg. Vier blare per boom is van die vrugdraende takkies gepluk om 'n totaal van 80 - 100 blare per monster te vorm. Hierdie monsters is direk in 'n koelkas bewaar en so gou moontlik gewas met 'n mengsel van 0.5% asynsuur en 0.25% teepol. Die monsters is vervolgens met gedistilleerde water afgespoel, met watte afgedroog en verder in 'n oond by $60^{\circ}C$ gedroog vir 3 dae. Hierna is die monsters in 'n vleklose staalmeule gemaal en in lugdigte bottels in 'n yskas bewaar vir latere ontleding. Voor ontleding is die monsters weer in 'n oond gedroog by $60^{\circ}C$ vir 'n verdere 3 dae. Hierna is die monsters verteer met 'n nat verassingstegniek (Aanhangsel A3) vir ontleding.

Ten einde ook die kopergehalte van die wortels te bepaal, is 'n aantal wortelmonsters op 'n diepte van 0-20 cm geneem vir ontleding. Hierdie wortels is verdeel in vesel- (<1 mm deursnit) en sywortels (1-2 mm deursnit). Die wortels is so goed moontlik onder 'n sterk stroom water skoongewas, afgespoel met gedistilleerde water en met filtreerpapier afgedroog. Die verdere behandeling van die wortels was identies soos vir die blare beskryf is.

Die blare is ontleed vir N, P, K, Ca, Mg en Cu, terwyl die wortels slegs vir Cu en P ontleed is.

2.1.2 Grondontledingsdata

2.1.2.1 Algemene data

Sekere algemene eienskappe van hierdie boordgronde is ondersoek om 'n beeld te verkry van die tipe gronde waarop sitrus verbou word. Hierdie data word in Tabel 1, Aanhangsel B aange-
toon en sal slegs kortliks hier bespreek word.

(i) pH

Die pH-waardes van hierdie 68 boorde val in die gebied 4.90 tot 8.50 in waterige suspensies en 3.75 tot 7.70 in 1N KCl-oplossings. Wat die $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ betref het 16% van die monsters 'n pH groter as 7.50. Volgens de Villiers, Langenegger, Naude & Oberholzer (1958) val die pH-waardes van die meeste sitrusboorde in Suid-Afrika in die gebied 4.5 tot 7.5.

(ii) Tekstuur

Die tekstuur van die boordgronde wissel van 'n sandgrond (0.1% klei) tot 'n kleileemgrond met 36% klei. Die persentasie slik varieer van 1.7 tot 22.6. In die algemeen gesproke val die grootste gros van die boorde in die groep sand- tot sanderige-leemgrond. Die res (21%) is sanderige-kleileem tot kleileem-gronde. Dit is dus duidelik dat sitrus nie op baie swaar

gronde verbou word nie. 'n Klei-inhoud van meer as 30% is eerder die uitsondering as die reël.

(iii) Koolstof-inhoud

Die koolstof-inhoud is bepaal volgens die Walkley-Black metode (Piper, 1942), waarby 'n korreksiefaktor van 0.82 aangebring is volgens du Plessis & Burger (1966) om totale koolstof te verkry.

Die C-inhoud varieer vanaf 0.39 tot 2.73%. Veertig persent van die boorde bevat minder as 1.0% C en slegs 4% bevat meer as 2.0% C. Die res (56%) bevat dus tussen 1.0 en 2.0% C of ongeveer 70 tot 140 ton organiese materie per hektaar 30 cm.

(iv) Katione-uitruilkapasiteit (K.U.K.)

Die K.U.K. van hierdie monsters is bepaal volgens die metode van Bascomb (1964) en varieer vanaf 3.6 tot 23.6 me/100 g grond. As in ag geneem word dat hierdie gronde oor die algemeen kaolinities van aard is, met 'n klei-inhoud van tussen 0.1 en 36.0% is dit duidelik dat 'n groot deel van die uitruilkapasiteit nie aan die klei alleen toegeskryf kan word nie.

Met behulp van enkelvoudige korrelasies is die verwantskap tussen K.U.K. en persentasie klei, koolstof en slik bepaal. Die volgende korrelasie koëffisiënte (r) is verkry:

K.U.K. @ % klei : $r = 0.54^{**}$

K.U.K. @ % C : $r = 0.56^{**}$

K.U.K. @ % Slik : $r = 0.29^{*}$

(P 0.05, $r = 0.241$ en P 0.01, $r = 0.313$).

Volgens die korrelasie koëffisiënte lewer die klei-, koolstof- en slikfraksies dus almal tot 'n meerdere of mindere mate 'n bydrae tot die K.U.K. van hierdie gronde.

(v) Ekstraheerbare aluminium

Aluminium is geëkstraheer met 1N NH_4OAc oplossing gebuffer by pH 4.8 in 'n 1:5 grond tot vloeistof verhouding. Die konsentrasiegebied waarin aluminium voorkom lê tussen 0.0 en 190.2 dpm Al. Slegs 10% van die monsters bevat meer as 100 dpm Al, terwyl 78% minder as 50.0 dpm bevat. Die monsters met die relatief hoë Al-konsentrasies is ook deurgaans die suurder gronde.

(vi) Ekstraheerbare fosfor

Die grondmonsters is geëkstraheer met a) anione-uitruilerhars, Amberlite I.R.A. 410 volgens die metode van Amer, Bouldin, Black & Duke (1955) en b) 0.01 M CaCl_2 -oplossing, volgens Gunary & Sutton, (1967). Daar is op hierdie twee ekstraheermiddels besluit op grond van bevindings van 'n studie op O.V.S.-gronde (du Plessis & Burger, 1965) waarin gevind is dat die hars-ekstraheerbare fosfor hoogs gekorreleerd is met plantopname van P enersyds, en andersyds op grond van die bewering van Schofield (1955) dat 'n ekstraksie met 0.01 M CaCl_2 -oplossing 'n indikasie van die beskikbare grondfosfaat sal gee. Die ekstraksie-data verskyn ook in Tabel 1, Aanhangsel B.

(a) Hars-ekstraheerbare fosfor

Die Amberlite I.R.A. 410 ekstraheer van 0.2 tot 126.0 dpm P uit hierdie gronde. 'n Samevatting van die data word in Tabel 8 gegee.

Uit Tabel 8 is dit duidelik dat hierdie boordgronde oor die algemeen 'n betreklik hoë fosfaatstatus het. Vir sekere grontipes van die Oranje Vrystaat het du Plessis & Burger (1965)

TABEL 8 - 'n Samevatting van die P-gehalte van 68 boordgronde

P-gehalte (dpm)	Aantal boorde	% van die totaal
0-10	19	28
10-20	10	15
20-40	16	24
40-60	12	17
> 60	11	16

byvoorbeeld syfers van 0.1 tot 36.0 dpm P gekry. In die huidige ondersoek is uit 33% van die boorde meer as 40 dpm P geëkstraheer en slegs uit 28% minder as 10 dpm.

(b) 0.01 M CaCl_2 -ekstraheerbare fosfor

Alhoewel 0.01 M CaCl_2 baie minder fosfor ekstraheer as die hars, nl. spore tot 21.8 dpm P skyn dit of hierdie ekstraheermiddel ewe goed instaat is om die fosfaatstatus van hierdie gronde te evalueer.

Die hars- en CaCl_2 -geëkstraheerde P korreleer hoogsbeteke-nisvol met mekaar ($r = 0.916$). Omdat die anione-uitruilerhars heelwat meer fosfaat as die CaCl_2 -oplossing ekstraheer is dit geriefliker om te gebruik as die CaCl_2 -ekstraksie.

2.1.2.2 Ekstraheerbare koper

Koper is met die volgende ekstraheermiddels uit die gronde geëkstraheer: a) 3M HCl, b) 0.05 M $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, c) 0.1N NH_4NO_3 en d) 1.0 N NH_4OAc pH 4.8. Hierdie ekstraksie-metodes word in Aanhangel A4 beskryf.

Volgens Smith (1964, persoonlike mededeling) kon ten minste

95% van die totale koper in Kaliforniese gronde met kokende 3 M HCl geëkstraheer word. Die koperfraksie wat in die huidige ondersoek met kokende 3 M HCl geëkstraheer is, is dus as die totale koperfraksie beskou.

Aangesien sommige boorde voorheen heelwat koperbespuitings gehad het, sal die totale koperinhoud van die gronde 'n goeie indikasie gee van die mate van koperakkumulasie in die boorde. Die doel met die verskillende ekstraksie-middels was om te bepaal watter een die beste indikasie van beskikbare grondkoper sal gee.

Verskeie navorsers (Viro, 1955; Mitchell, Reith & Johnston, 1957; Hendriksen & Jensen, 1958 en Euien, 1966) het EDTA suksesvol gebruik vir die bepaling van beskikbare grondkoper. Ander (Blevins & Massey, 1959) vind geen verwantskap tussen EDTA-ekstraheerbare grondkoper en die opname van koper deur plante nie. EDTA is 'n komplekserende middel, met 'n sterk voorkeur vir koper (Wallace, 1962). Die metode van ekstraksie is nie drasties nie en verander dus nie die grondwesentlik nie.

Met die 0.1N NH_4NO_3 -oplossing is gepoog om die uitruilbare koperfraksie te verplaas. Hierdie fraksie behoort geredelik beskikbaar vir die plant te wees.

Ammoniumasetaat-oplossing word algemeen as 'n uitruilmiddel gebruik by die bepaling van uitruilbare katione. In hierdie geval, by 'n pH van 4.8, word moontlik nie net uitruilbare koper verplaas nie, maar moontlik ook van die ander fraksies, veral a.g.v. die werking van die beskikbare protone en die komplekserende eienskap van die asetaat-ioon. Fiskell & Leonard (1967) het aangetoon dat 1N NH_4OAc (pH 4.8)-ekstraheerbare koper hoogs-betekenisvol korreleer met die wortelkoper inhoud van sitrus-

bome.

Die ekstraksie-data word in Tabel 2 in Aanhangsel B aangetoon.

(a) 3M HCl-ekstraheerbare grondkoper

Die 68 grondmonsters bevat van 2.0 tot 112.0 dpm "totale" (3M HCl-ekstraheerbare) koper. Hierdie konsentrasie verteenwoordig die boonste 30 cm grond en sal op 'n diepte van 0-10 cm waarskynlik heelwat hoër wees in sommige boorde (vgl. Afdeling 1.2.2). Die koperstatus van die 68 boorde word in Tabel 9 opgesom. Volgens hierdie data bevat ongeveer 67% van die boorde minder as 20 dpm totale koper in die boonste 30 cm grond. Slegs 9% van die boorde het 'n relatief hoë kopergehalte (>40dpm).

TABEL 9 - 'n Indeling van die koperstatus van die 68 boordgronde (0-30 cm)

Koper (dpm)	Aantal boorde	% van die totaal
0.0 - 10.0	24	35
10.1 - 20.0	22	32
20.1 - 40.0	16	24
> 40.0	6	9

Soos reeds verduidelik kan hierdie ontledingsdata vir sommige boorde misleidend wees aangesien die koper slegs in die boonste paar sentimeter kan akkumuleer. Hierdie aspek volg veral duidelik uit die resultate van Hoofstuk 3.

(b) 0.05M EDTA-ekstraheerbare koper

Hierdie ekstraheermiddel ekstraheer aansienlik minder koper

(0.5 tot 100.9 dpm) as die 3M HCl-oplossing. Slegs 16% van die monsters bevat meer as 17.0 dpm Cu, terwyl 72% minder as 10.0 dpm bevat. EDTA ekstraheer van 17.6 tot 90.0% van die HCl-ekstraheerbare koper. Wat veral opmerklik is, is dat hierdie persentasie veral hoog is (60 - 90%) in dié boorde wat voorheen met koper bespuit is. Die toegediende koper is dus in 'n relatief maklik ekstraheerbare vorm in vergelyking met die natuurlike grondkoper.

(c) 0.1N NH_4NO_3 -uitruilbare koper

Die NH_4NO_3 -oplossing kon slegs 'n maksimum van 0.42 dpm koper verplaas (di. 0.001 me/100 g grond). Die drie monsters waarvan die meeste koper verplaas is, het almal 'n pH van 6.5 tot 7.0. Dit is dus onwaarskynlik dat die geëkstraheerde koper in die ander monsters na ekstraksie gepresipiteer is weens 'n hoë pH. Alhoewel pH 'n rol mag speel in hierdie ekstraksie, is dit egter ook moontlik dat die gronde weinig uitruilbare koper bevat. Die gronde se K.U.K. sal dus nie 'n rol speel in die beskikbaarheid van die grondkoper nie. Volgens Reuther, Smith & Scudder (1954) bepaal die graad van versadiging van die K.U.K. die toksisiteit van die koper. Hulle verklaar dat 32 dpm Cu/me van die K.U.K. toksies is vir sitruswortels.

(d) 1N NH_4OAc (pH 4.8)-ekstraheerbare koper

Hierdie ekstrak verplaas meer koper as die NH_4NO_3 , maar minder as die ander ekstraheermiddels. Die koperkonsentrasie-reëks strek in dié geval van 0.1 tot 61.8 dpm Cu. Sowat 68% van die boordgronde bevat minder as 1.0 dpm Cu in hierdie vorm en slegs 10% meer as 10.0 dpm.

2.1.2.3 Verwantskap tussen die geëkstraheerde koperfraksies

Die verwantskap tussen die koperfraksies wat deur die verskillende ekstraheermiddels geëkstraheer is, is m.b.v. korrelasies bepaal. Hierdie korrelasie koëffisiënte word in Tabel 10 aangetoon.

TABEL 10 - Korrelasiekoëffisiënte (r) tussen die koperfraksies wat deur die verskillende ekstraheermiddels geëkstraheer is

Ekstraksiemiddel	HCl	EDTA	NH_4NO_3
HCl	-	0.986	0.812
EDTA	0.986	-	0.858
NH_4NO_3	0.812	0.858	-
NH_4OAc	0.876	0.901	0.877

$P(0.01), r = 0.313$

Uit Tabel 10 blyk dat daar 'n hegte verwantskap tussen die hoeveelhede koper geëkstraheer deur die verskillende ekstraheermiddels bestaan, ten spyte van die groot orde-verskille. Enig een van hierdie ekstraheermiddels behoort dus geskik te wees om die koperstatus van hierdie gronde mee te bepaal. Wat egter o.a. van belang is by die keuse van 'n geskikte ekstraheermiddel, is die hoeveelheid koper wat geëkstraheer word. Waar die mate van koperakkumulasie van belang is, sal 3M HCl dus die geskikste ekstraheermiddel wees. Die keuse van 'n ekstraheermiddel word egter ook bepaal deur sy verwantskap met die koperstatus van die plant, soos verderaan bespreek sal word.

2.1.3 Blaaronontledingsdata

2.1.3.1 Algemene ontledings

Behalwe vir hul koperstatus is die blaarmonsters ook ontleed vir die makro-elemente N, P, K, Ca, en Mg. Hierdie data word in Tabel 3, Aanhangsel B aangetoon en sal kortliks hier bespreek word.

Die standaard waarna hier verwys sal word, is standaard wat deur die Navorsingsinstituut vir Sitrus en Subtropiese Vrugte, Nelspruit, aanvaar word vir 6 tot 9 maande oue blare van vrugdraende takkies van valencia's (N.I.S.S.V., ongepubliseerde standaard).

(i) N:

Die stikstofinhoud van die blare varieer van 1.65 tot 3.11% (gem. 2.31%). Die boorde kan soos volg op N-basis en bogenoemde standaard ingedeel word:

Laag:	< 2.20%	=	17 boorde (25%)
Bevredigend:	2.21 - 2.60%	=	39 boorde (57%)
Hoog:	> 2.60%	=	12 boorde (18%)

Alhoewel die meerderheid van die ondersoekte boorde voldoende blaar-stikstof bevat het, het 25% te min en 18% te veel N bevat.

(ii) P:

Gebied: 0.096 - 0.188% P (gem. 0.127%)

Laag:	< 0.100%	=	1 boord (1.5%)
Bevredigend:	0.100 - 0.130%	=	47 boorde (68.5%)
Hoog:	> 0.130%	=	20 boorde (30%)

Wat veral opmerklik is, is dat baie min (15%) van hierdie toevallig gekose boorde 'n lae P-status het. Aangesien die

boorde 'n goeie verteenwoordigende monster van die sitrusboorde van Suid-Afrika behoort te wees, kan afgelei word dat die meeste sitrusboorde genoeg of selfs te veel fosfaat jaarliks ontvang.

(iii) K:

Gebied: 0.32 - 1.85% (gem. 0.80%)

Baie laag: < 0.50% = 8 boorde (12%)

Laag: 0.50 - 0.79% = 33 boorde (48.5%)

Bevredigend: 0.80 - 1.50% = 26 boorde (38%)

Hoog: > 1.50% = 1 boord (1.5%)

Van die ondersoekte boorde het 12% 'n baie lae K-gehalte, wat moontlik tekort probleme kan oplewer. Oor die algemeen is die K-gehalte redelik laag en het slegs 38% van die boorde 'n bevredigende K-gehalte.

(iv) Ca:

Gebied: 3.35 - 6.88% (gem. 4.93%)

Laag: < 3.00% = 0 boorde

Bevredigend: 3.00 - 7.00% = 68 boorde

In die geval van kalsium word na 'n status van ongeveer 5% gestrewe.

(v) Mg:

Gebied: 0.17 - 0.72% (gem. 0.37%)

Laag: < 0.30% = 17 boorde (25%)

Bevredigend: 0.30 - 0.60% = 45 boorde (66%)

Hoog: 0.60 - 1.10% = 6 boorde (9%)

Een-kwart van die boorde het 'n lae Mg-gehalte, terwyl 9% moontlik te veel bevat. Oor die algemeen behoort meer aandag dus aan die Mg-bemesting van sitrusboorde geskenk te word.

Samevattend kan dus gesê word dat die K-, N-, en Mg-gehalte van die ondersoekte boorde die grootste variasie toon. Die P-gehalte neig om effens hoog te wees, terwyl die Ca-gehalte bevredigend is.

2.1.3.2 Kopergehalte

Die kopergehalte van die blaarmonsters varieer van baie laag (1.5 dpm) tot 'n maksimum van 12.8 dpm Cu, met die uitsondering van monster no. 14. In hierdie geval is vasgestel dat die boord gedurende die seisoen met 'n koperbevattende fungiside bespuit is en is 'n uitsonderlike hoë kopergehalte van die blare (216 dpm) gemeet. Dit toon dat kontaminasie nie uitgeskakel kan word nie, ten spyte van 'n baie deeglike wasproses. Blaarontledings t.o.v. die koperinhoud van boorde wat in die betrokke seisoen met koper bespuit is, sal dus nie betroubaar wees nie.

'n Samevatting van die kopergehalte van die 68 boorde word in Tabel 11 gegee. Hierdie indeling word op grond van waarnemings en resultate wat in Afdeling 2.1.3.3 bespreek word, deur

TABEL 11 - 'n Indeling van die 68 boorde volgens hul blaarkopergehalte

Koperstatus	Blaar- Cu-gehalte (dpm)	Aantal boorde	% van die totaal
Tekort	< 3.0	16	23
Baie laag	3.0 - 4.0	23	34
Laag	4.1 - 5.0	6	9
Bevredigend	> 5.0	23	34

die skrywer voorgestel en stem grootliks ooreen met die indeling van de Villiers & Beyers (1961).

Uit hierdie indeling (Tabel 11) blyk dat 57% van die boorde 'n baie lae Cu-gehalte het en in sommige gevalle reeds kopergebrek is. Ses ander boorde (9%) val in die lae kopergebied, waar kopergebrek moontlik nog nie 'n rol sal speel nie. Slegs 34% van die boorde bevat voldoende Cu.

Van die 16 boorde wat voorheen met Cu bespuit is, het 13 monsters meer as 5.0 dpm Cu bevat en die res respektiewelik 3.0, 3.5 en 4.1 dpm. Die boorde wat nie voorheen met Cu bespuit is nie, se blaar-Cu-gehalte varieer van baie laag tot 'n maksimum van 7.7 dpm Cu (no. 35).

Oor die algemeen het slegs een-derde van die sitrusboorde voldoende Cu, terwyl 25% 'n kopergebrek het. Dit is opvallend dat die hoogste Cu-gehalte slegs 12.8 dpm is.

2.1.3.3 Kopergebrekssimptome

Kopergebrekssimptome op sitrus word baie goed beskryf deur o.a. Bradford, Harding & Miller (1964); Kiely (1966) en Reuther & Labanauskas (1966). 'n Tipiese voorbeeld van sulke gebrekssimptome word in Plaat no. 1 en 2 getoon. Hierdie foto's toon die verbruining van die vrugte, wat oopbars in akute gevalle. Groot blare, veelvuldige uitloopsels uit die groeiknoppe en S-vormige lote is tipiese kopergebrekssimptome (Plaat no. 2) wat in sommige boorde waargeneem is.

Die kopergehalte van 6 boorde met duidelike gebrekssimptome word in Tabel 12 vergelyk met die kopergehalte van 8 boorde met twyfelagtige simptome. Vyf boorde met lae kopergehalte sonder enige waarneembare gebrekssimptome is ook vir vergelykingsdoel-



PLAAT 1 - Cu-gebreksimptome



PLAAT 2 - Cu-gebreksimptome

eindes ingesluit. Uit hierdie data (Tabel 12) blyk dat die 6 boorde met besliste gebreksimptome deurgaans minder as 3.0 dpm blaar-Cu bevat. Die grond Cu-gehalte van hierdie 6 boorde varieer van 2.0 tot 25.8 dpm met 'n gemiddelde van 8.6 dpm Cu.

TABEL 12 - 'n Vergelyking van die waargenome Cu-gebreksimptome met die grond- en blaar- koperstatus.

No.	Blaar-Cu (dpm)	3M HCl-Cu (dpm)	Cu-gebrek waarneembaar	Boom ouderdom (jaar)
1	3.0	2.0	Ja	5
3	3.0	6.0	Ja	4
5	3.8	3.0	Nee	5
18	4.0	8.0	Nee	5
22	3.7	13.6	Nee	43
34	3.1	6.2	?	6
35	2.7	2.2	Ja	5
36	2.7	5.4	Nee	8
40	3.5	13.6	?	9
41	2.0	2.8	?	4
43	3.0	12.0	Nee	12
45	3.1	10.0	?	15
53	2.6	25.8	Ja	4
55	4.3	22.6	?	4
61	2.5	6.6	?	7
62	2.4	6.8	?	33
63	1.9	6.6	Ja	3
65	1.9	8.8	Ja	6
67	2.8	10.6	?	10

Die 8 boorde met twyfelagtige of onduidelike simptome het ook 'n lae blaar-Cu-gehalte van minder as 4.3 dpm en 'n grond Cu-gehalte van 2.8 tot 22.6 dpm. Die ander boorde wat volgens hul blaarontledings 'n lae Cu-gehalte het, is meestal ouer boorde (ouer as 8 jaar) en toon geen waarneembare simptome nie. In hierdie geval varieer die grondkoper van 3.0 tot 13.6 dpm.

Uit hierdie resultate is dit opmerklik dat die afwesigheid van gebreksimptome nie 'n betroubare indikasie is dat 'n betrokke boord geen kopergebrek het nie. Veral wat die ouer boorde betref, is gebreksimptome moeilik waarneembaar en dikwels afwesig ten spyte van 'n lae kopergehalte.

Grondontledingsdata t.o.v. Cu-gehalte varieer ook aansienlik en gee dikwels geen betroubare indikasie van die Cu-gehalte van die blare veral in die lae gebied nie.

2.1.4 Wortelontledingsdata

Die doel van hierdie studie was om te bepaal wat die Cu-gehalte van die wortels van enkele boorde was. Volgens Fiskell & Leonard (1967) gee die Cu-gehalte van sitruswortels (> 2mm deursnit) 'n goeie indikasie van die Cu-gehalte van die grond en die plant. Hulle vind dat gebreksimptome intree indien die wortel-Cu laer as 5 dpm daal.

Hierdie nege wortelmonsters is onderverdeel in vesel- (<1 mm) en sywortels (1-2 mm deursnit). Die monsters is ontleed vir Cu en ook vir P om die moontlike verwantskap tussen die akkumulasie van Cu en P te bepaal.

2.1.4.1 Kopergehalte

Die kopergehalte van hierdie monsters word in Tabel 13 aangetoon.

TABEL 13 - 'n Vergelyking van die kopergehalte (dpm Cu) van die sywortels, veselwortels, blare en grond van enkele sitrusboorde

Boord No.	Sywortels	Veselwortels	Blare	Grond (3M HCl)
29	9.8	82.0	3.7	23.2
30	6.0	49.0	5.8	2.8
31	17.1	418.0	11.4	107.6
32	16.2	260.0	12.8	77.2
33	7.9	86.3	6.2	38.0
39	19.0	290.8	4.1	101.0
40	8.9	66.3	3.5	13.6
42	22.7	290.8	6.4	32.8
43	12.6	114.5	3.0	12.0
Gem.	13.4	184.2	6.3	45.4

Volgens die resultate in Tabel 13 is dit opmerklik dat die hoogste koperkonsentrasie in die veselwortels voorkom en dat die koper waarskynlik ook hier akkumuleer. Die kopergehalte van die sywortels is gemiddeld 14 keer laer as dié van die fyner wortels. In sommige gevalle is die blaarkoperkonsentrasie laag, terwyl soveel as 291 dpm Cu nog in die wortels voorkom (no.39). Die grondkopergehalte (0-30 cm diepte) varieer van 2.8 tot 107.6 dpm Cu maar toon weinig invloed op die blaarkoper. Waar dus sprake van kopertoksisiteit is, sal die ontleding van veselwortels of grond 'n beter indikasie gee van die koperakkumulasie as die blare. Hierdie aspek is verder ondersoek en word in Afdeling 3.4 bespreek. Dit is verder ook duidelik dat die grondkoper nie onbeskikbaar is soos moontlik van die blaarkoperdata

afgelei kan word nie, maar dat dit wel deur die wortels opgeneem kan word. Weinig translokasie van koper vanaf die veselwortels na die sywortels en blare vind egter plaas, die rol van fosfaat in hierdie verband word verderaan bespreek.

2.1.4.2 Fosforgehalte

Die P-gehalte van hierdie monsters verskyn in Tabel 14.

TABEL 14 - Die P-inhoud (%P) van die sywortel-, veselwortel- en blaarmonsters van 'n aantal boorde

Monster No.	Veselwortels	Sywortels	Blare
29	0.148	0.074	0.130
30	0.226	0.101	0.130
31	0.223	0.076	0.176
32	0.155	0.060	0.119
33	0.129	0.064	0.134
39	0.405	0.155	0.126
40	0.370	0.143	0.138
42	0.386	0.148	0.119
43	0.108	0.074	0.138
Gem.	0.239	0.099	0.134

Volgens die data in Tabel 14 is dit opmerklik dat die P-gehalte van die sywortels, veselwortels en blare aansienlik verskil. Die P-gehalte van die veselwortels is, behalwe in die geval van nos. 33 en 43, deurgaans hoër as dié van die blare. Volgens die resultate van Smith & Specht (1953) kan die wortel-

P-konsentrasie laer of hoër wees as die van die blare. Geen verklaring word deur hulle hiervoor aangebied nie.

'n Korrelasie studie het aangetoon dat geen betekenisvolle verwantskap tussen die Cu- en P-gehalte van die veselwortels en blare bestaan nie. Alhoewel die fosfor dus net soos koper in die veselwortels akkumuleer, bestaan daar geen verwantskap tussen die Cu- en P-gehalte van die wortels nie.

Hierdie ondersoek is met Cu-bespuite boordmonsters (Hoofstuk 3) voortgesit om meer lig op die Cu-P verwantskap in die grond, wortels en blare te probeer werp.

2.1.5 Verwantskap tussen grond- en blaarontledingsdata

2.1.5.1 3M HCl-ekstraheerbare koper en blaarkoper

In Fig. 2 word 'n grafiese voorstelling gegee van die verwantskap tussen 3M HCl-ekstraheerbare grondkoper en blaarkoper. 'n Positiewe hoogsbetekenisvolle korrelasie van 0.498 is verkry.

Aangesien 38 uit 39 boorde met 'n blaar Cu-gehalte van minder as 4.0 dpm, minder as 28 dpm grond-Cu bevat is hierdie waarde gekies as minimum grond-Cu (3M HCl) wat 'n boord moet bevat. Van die 11 boorde wat meer as 28 dpm grond-Cu bevat, toon slegs een 'n lae Cu-gehalte. Van hierdie resultate kan dus afgelei word dat indien 'n boord meer as 28 dpm totale grond-Cu in die 0-30 cm sone bevat, behoort daar in ten minste 80% gevalle meer as 5 dpm koper in die blare te wees. Verder kan 25% van die boorde met minder as 28 dpm grond-Cu tog voldoende blaarkoper bevat.

Grondekstraksies m.b.v. 3M HCl sal dus veral in die hoë koperkonsentrasie gebied (> 28 dpm Cu) 'n redelike betroubare in-

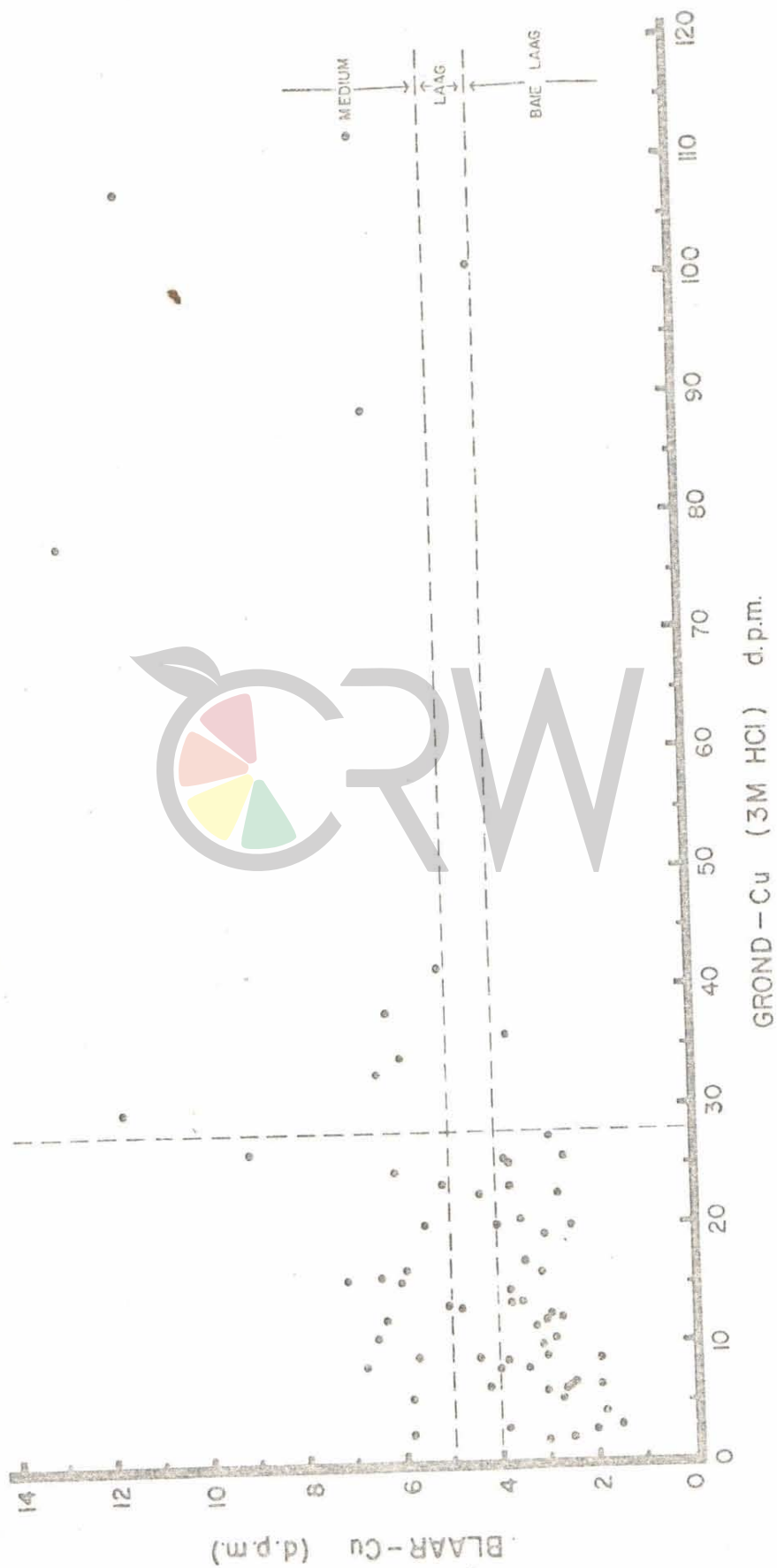


FIG. 2

DIE VERWANTSAP - TUSSEN GROND-Cu STATUS
(3 M HCl-EKSTRAK) EN BLAAR-Cu STATUS

dikasia van die kopergehalte van 'n sitrusboom kan gee.

Die relatief lae korrelasie koëffisiënt ($r = 0.498$) tussen grond- en blaar-Cu kan aan een of almal van die volgende faktore te wyte wees.

- (i) Dat slegs 'n deel van die totale grondkoper beskikbaar is.
- (ii) Dat die blaar- en grondmonsters nie verteenwoordigend was en dus nie vergelyk kan word nie. Die grondmonsters is slegs onder die drup van die bome op 'n diepte van 0-30 cm geneem, terwyl die bome se wortels oor 'n veel wyer gebied kan voorkom.
- (iii) Dat die gronde verskil t.o.v. faktore soos pH, organiese materie-inhoud, klei-inhoud ens. wat die beskikbaarheid van die grondkoper kan beïnvloed.

2.1.5.2 0.05M EDTA-ekstraheerbare koper en blaarkoper

In Fig. 3 word die verwantskap tussen 0.05M EDTA-grondkoper en blaarkoper aangedui. 'n Hoogsbetekenisvolle korrelasie van 0.49 is ook in dié geval verkry. 'n Arbitrêre indeling is soos tevore (2.1.5.1) gemaak met 17 dpm grondkoper as die grens tussen voldoende kopergehalte en nie-voldoende kopergehalte. Uit die 56 boordgronde wat minder as 17 dpm grondkoper bevat, het 13 (23%) genoeg blaarkoper (di. > 5 dpm). Van die 11 boorde met meer as 17 dpm grondkoper, het slegs een (no. 39) minder as 5 dpm blaarkoper.

'n EDTA-grondkopergehalte van meer as 17 dpm sal dus in die meeste gevalle gepaard gaan met voldoende koper in die blare. Met minder grondkoper kan die blare egter in soveel as 25% gevalle nog steeds voldoende koper bevat. Selfs met minder as

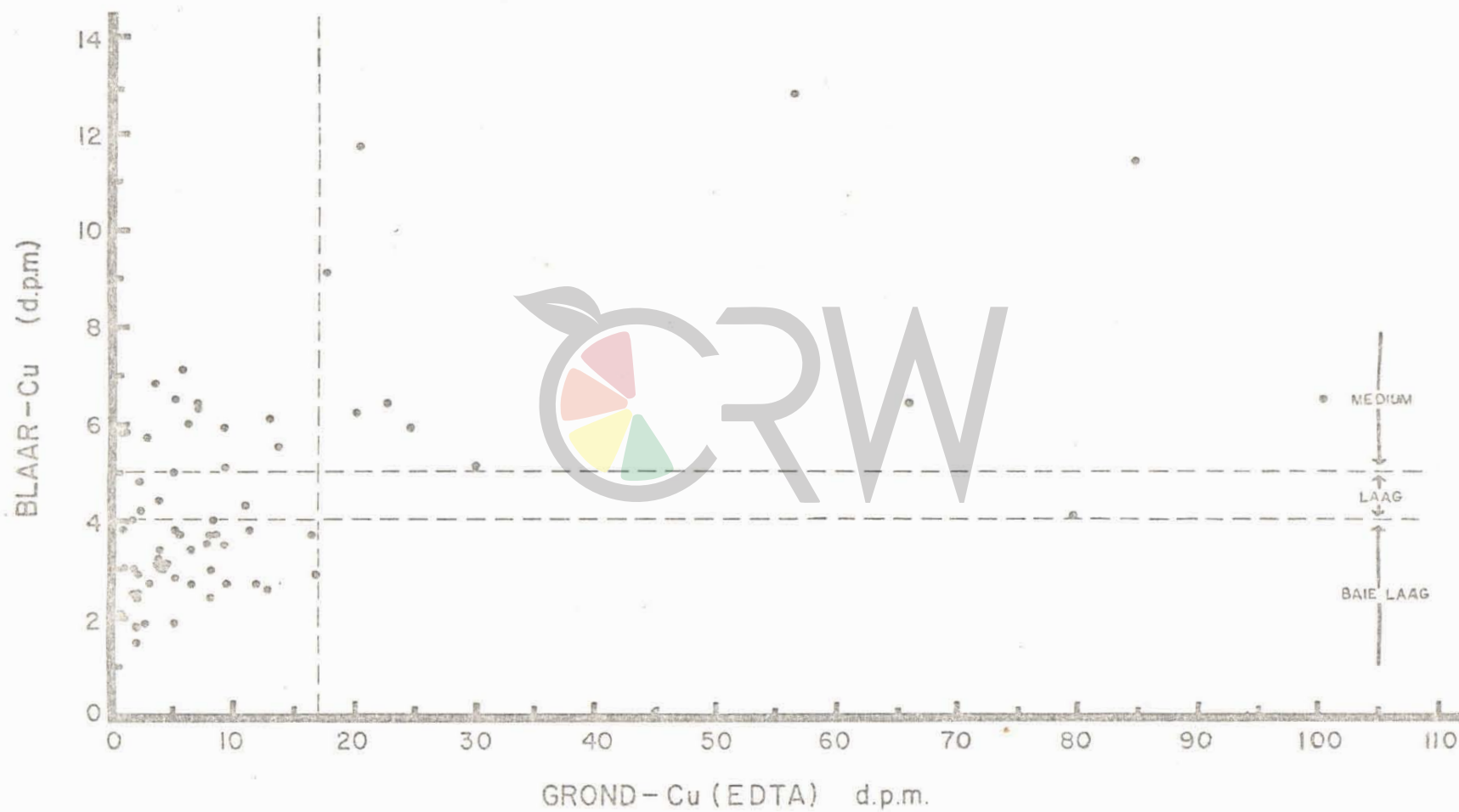


FIG. 3

DIE VERWANTSAP TUSSEN GROND-Cu STATUS
(0.05M EDTA EKSTRAK) EN BLAAR-Cu STATUS

5 dpm grondkoper is die kopergehalte van sommige boorde nog voldoende. Volgens Pizer, Caldwell, Burgess & Jones (1966) ondervind jaargewasse kopergebrek by minder as 2 dpm 0.05 M EDTA-ekstraheerbare grondkoper.

Wat die ander twee ekstraksie-middels (NH_4NO_3 en NH_4OAc) betref, toon beide 'n hoogsbetekenisvolle korrelasie (0.34 en 0.42 respektiewelik) met die blaarkoperstatus. Die pH van die gronde het geen enkelvoudige verwantskap met die blaarkopergehalte gehad nie.

2.1.5.3 Faktore wat 'n rol speel in die beskikbaarstelling van grondkoper

Die effek van 'n aantal grondeienskappe op die kopergehalte van die blare is m.b.v. meervoudige korrelasies ondersoek. Faktore wat ondersoek is, sluit in die Cu- en P-gehalte, koolstof-, klei-inhoud en pH van die gronde.

TABEL 15 - Meervoudige korrelasie koëffisiënte (R) wat die verwantskap van 'n aantal grondeienskappe (X) met die blaarkopergehalte (Y) aandui

Onafhanklike faktore	R
X1, X2, X3, X4, X5	0.598
X1, X2, X3, X4	0.588
X1, X2, X3, X5	0.588
X1, X2, X4, X5	0.571
X1, X3, X4, X5	0.583
X2, X3, X4, X5	0.173
X1, (Grond-Cu)	0.526
X2, (Grond-P)	0.059
X3, (% C)	0.036
X4, (pH)	0.122
X5, (% klei)	0.143

Volgens die meervoudige korrelasies (Tabel 15) lewer die grondkoper 'n groter bydrae tot die blaarkoperstatus as al die ander faktore tesame. Die bydrae van al die faktore insluitend grondkoper, op die blaarkoperstatus ($R = 0.598$) is nie veel groter as die effek van die grondkoper alleen nie ($R = 0.526$). Ander faktore moet dus verantwoordelik wees vir die relatief lae enkelvoudige korrelasie koëffisiënt ($r = 0.498$) tussen grond- en blaarkoper. 'n Faktor wat moontlik 'n rol speel en nie maklik in berekening gebring kan word nie, is wortelverspreiding. Grondmonsters is slegs onder die drup van die bome op 'n diepte van 0-30 cm geneem, terwyl die wortels oor 'n veel groter en dieper area aangetref word. Die translokasie van die koper in die plant self kan ook 'n rol speel (vgl. 3.5.4.1). Soos in Afdeling 2.1.4 gesien kan word, is die koper geneig om in die fyner wortels te akkumuleer en nie veel verder te beweeg nie. Martens (1968) ekstraheer grondkoper met 1.0 en 0.1 N HCl en vind geen enkelvoudige verwantskap tussen grondkoper en koperopname nie. Wanneer veranderlikes soos pH, organiese materie- en klei-inhoud egter m.b.v. meervoudige korrelasies in ag geneem word, word 'n betekenisvolle verwantskap wel gevind.

2.1.5.4 Verwantskap tussen blaar-P en grond-P

Geen betekenisvolle korrelasie kon gevind word tussen (a) harsekstraheerbare P en blaar-P ($r = 0.18$) en (b) 0.01 M CaCl_2 -ekstraheerbare P en blaar-P ($r = 0.011$) nie. As 'n voorbeeld van die totale gebrek aan enige verwantskap tussen die grond- en blaarontledings word die data vir hars-P en blaar-P in Fig. 4 grafies aangetoon.

Grondontledings met behulp van hierdie twee ekstraheermiddels sal dus geen betroubare maatstaf wees vir die bepaling van

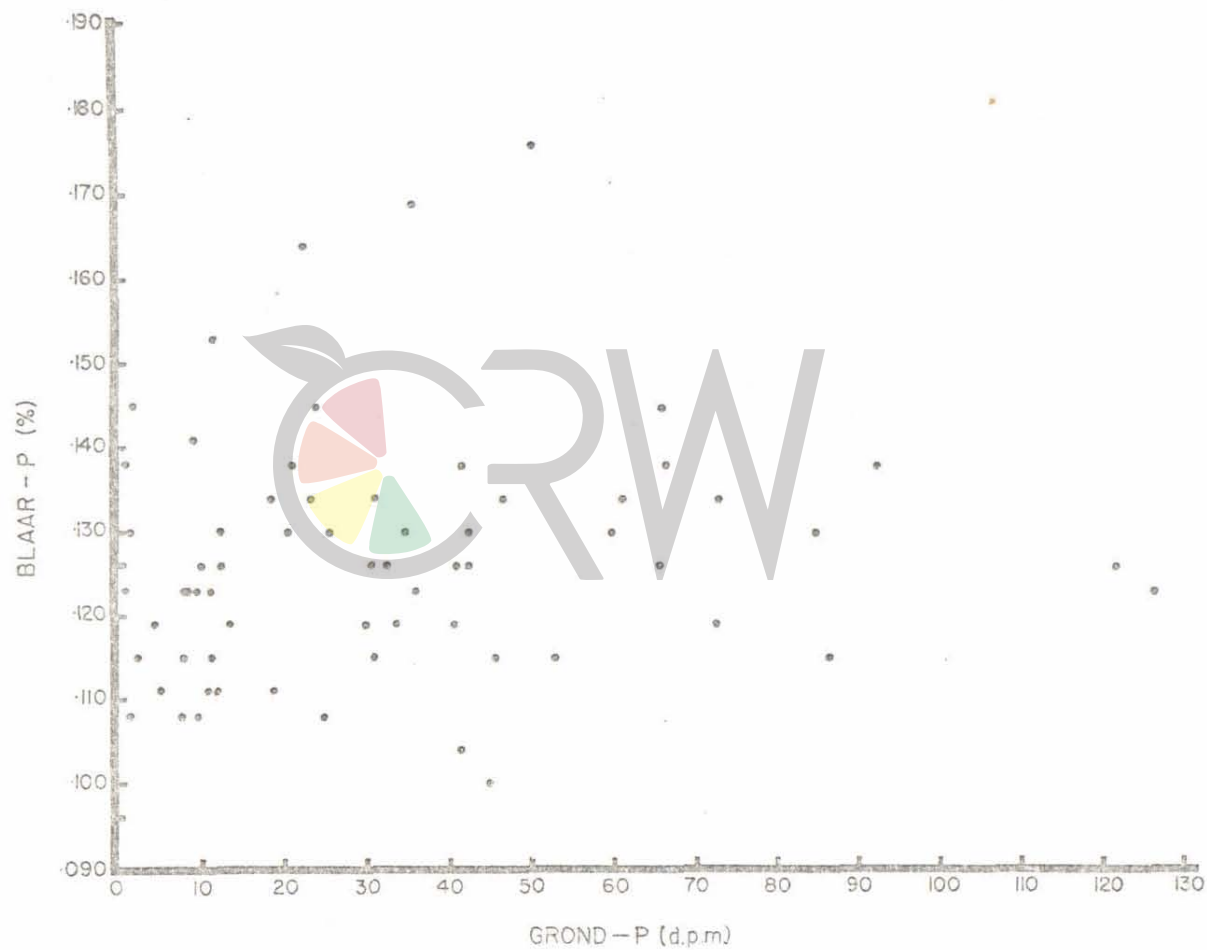


FIG. 4 DIE VERWANTSCHAP TUSSEN DIE HARSEKSTRA-
HEERBARE GROND-P EN DIE BLAAR-P INHOUD
VAN SITRUSBOME.

die P-status van dié boorde nie. Die oorsaak van die swak verwantskap tussen grond- en blaarontledings mag aan die volgende gewyt word nl.,

- (i) dat 'n moontlike antagonistiese verwantskap tussen bv. N en P (Smith, 1966) of Cu en P (Bingham, Martin & Chastain, 1958; Bingham, 1963 en Spencer, 1966) bestaan, wat die P-gehalte van die plant kan affekteer, of
- (ii) dat faktore wat die beskikbaarheid van die fosfaat bepaal, in die verskillende gronde verskil.

Allbrook (1967) kon ook geen korrelasie tussen NaHCO_3 -ekstraheerbare grond-P en blaar-P in sitrusboorde kry nie. Hy verklaar ook dat: „leaf analysis may be useful if there is a deficiency in the soil, but cannot detect over-fertilization, whereas soil analyses can show both a shortage or an excess of phosphorus.”

Die moontlikheid dat daar stremmende faktore in die plant bestaan wat die translokasie van fosfor beïnvloed is verder ondersoek en word in Afdeling 3.5.4 bespreek.

2.2. GEVOLGTREKKING

Uit hierdie ondersoek is dit duidelik dat beide 3M HCl en 0.05 M EDTA as ekstraheermiddels redelik suksesvol vir die bepaling van die grondkoperstatus gebruik kan word. Hierdie metode van ekstraksie sal egter in die meeste gevalle nie 'n baie betroubare indikasie van die werklike blaarkoperstatus gee nie. Blaarontledings alleen sal egter ook in enkele gevalle (sien Fig. 2) op 'n kopergebrek dui terwyl die boorde in werklikheid

heelwat grondkoper bevat. Hierdie verskynsel kan te wyte wees aan die beskadiging van die wortels deur 'n hoë grondkopergehalte (Smith, 1956), wat ook die translokasie van die koper na die bodele kan beïnvloed (vgl. Afdeling 5). Blevins & Massey (1959) kom ook tot die gevolgtrekking dat EDTA nie geskik is vir die bepaling van beskikbare grondkoper nie.

Hierdie opname het ook aangetoon dat ten minste 57% van die ondersoekte boorde 'n baie lae blaar-Cu-gehalte het, terwyl slegs 34% voldoende Cu bevat. Verder is ook gevind dat sommige boorde 'n kopergebrekstatus het, maar tog geen gebrek-simptome toon nie.

Enkele wortelmonsters is ook ontleed en toon dat koper veral in die veselwortels van sitrusbome akkumuleer. Hierdie aspek is verder ondersoek en word in Hoofstuk 3 bespreek.

Geen betekenisvolle korrelasie kon tussen grond-P en blaar-P gevind word nie. Hierdie gebrek aan ewewig is gewyt aan die moontlike antagonistiese verwantskap tussen Cu en P in die plant of grond en word ook in Hoofstuk 3 ondersoek.

Hierdie ondersoek is voortgesit (Hoofstuk 3) op boorde wat heelwat koperbespuitings gehad het en dus ook 'n hoë grondkopergehalte het. Om te bepaal of hierdie oormatige hoeveelhede grondkoper beskikbaar is vir die plante is beide wortel- en blaarmonsters geneem vir ontleding. Grondmonsters is ook op twee dieptes geneem (0-15 cm en 15-30 cm) om 'n beter indikasie van die koperakkumulasie te verkry. Volgens die data in Afdeling 1.2.2 (Tabel 6) vind die maksimum akkumulasie van koper in die 0-10 cm sone plaas, maar word selfs tot op 'n diepte van 30 cm nog heelwat koper geakkumuleer. 'n Enkele grondmonster uit die 0 tot 30 cm sone kan dus 'n wanindruk gee van die werk-

like koperakkumulatie wat in die bogrond (0-10 cm) kon plaasgevind het. Faktore (o.a. die P-gehalte) wat moontlik 'n effek het op die Cu-gehalte van die bome is ook ondersoek.



HOOFSTUK 3

DIE INVLOED VAN OORMATIGE KOPERBESPUITINGS OP DIE KOPERSTATUS VAN SITRUSBOORDE

3.0 INLEIDING

Sedert 1964 is koperbevattende fungisides in toenemende mate vervang deur nie-koperbevattende middels soos Dithane (McOnie & Smith, 1964). Gelyktydig hiermee is 'n geleidelike verbetering in die algemene voorkoms van sommige sitrusboorde waargeneem.

In 'n veldproef uitgevoer op die Letaba Landgoed naby Tzaneen deur J.H. Smith (1968 - persoonlike mededeling), is die oorsaak van hierdie verbetering in voorkoms van sitrusboorde ondersoek. Hy vergelyk die effek van Dithane M22 (1.5kg/m^3) bespuiting met 'n geen-bespuiting en 'n mengsel van 1.5kg Dithane en 0.25 kg CuSO_4 per m^3 water op die produksie van droë hout (takke) deur sitrusbome. Hierdie behandelings is elk drie keer gedurende die seisoen toegedien, waarna die gewig droë hout per boom bepaal en vergelyk is. Geen betekenisvolle verskil in droë hout produksie kon tussen die geen-bespuiting en Dithane M22-bespuiting (5.075 en 5.425 kg per boom respektiewelik) gevind word nie. Die teenwoordigheid van CuSO_4 het egter die gewig droë hout laat toeneem tot 7.075 kg per boom. Hierdie effek van koper is des te meer belangrik as in ag geneem word dat tot vier koperbespuitings per seisoen aan sommige boorde toegedien is vir die bestryding van swartvlek.

Hierdie ondersoek is dus onderneem om te bepaal wat die effek van hierdie oormatige koperbespuitings op die Cu-status van die sitrusboorde is en om vas te stel tot watter mate toksiese toestande reeds geskep is. Verder kon die Cu-P verwantskap in hierdie geval tussen al die grond-, wortel- en blaarmonsters ondersoek word.

3.1 MONSTERNEMING EN VOORBEREIDING

Hierdie opname (1967/68 seisoen) het verskil van die algemene opname (Hoofstuk 2), omdat, slegs 25 boorde uitgesoek is wat voorheen dikwels met koper bespuit is.

Tien bome is in elke boord uitgesoek en monsters is soos volg geneem:

- (a) Blaarmonsters - ses tot agt blare is per boom gepluk om 'n totaal van ongeveer 70 blare per monster te verkry.
- (b) Grondmonsters - monsters is op twee dieptes, 0-15 en 15-30 cm onder die drup van elke boom geneem. Hierdie monsters is gekombineer om een bo- en een ondergrondmonster per boord te gee.
- (c) Wortelmonsters - veselwortels (< 1 mm deursnit) van elke boom is tot op 'n diepte van 15 cm geneem en saamgevoeg om een monster te vorm.

Kontaminasie deur die gronddeeltjies wat nie vanaf die worteloppervlakte verwyder kon word nie, is moontlik veral in die geval van swaarder gronde. 'n Vooronderzoek het aangetoon dat kontaminasie van 5% t.o.v. Cu-ontleding as maksimaal beskou kan word. In die meeste gevalle kon die gronddeeltjies egter byna

volledig verwyder word.

Die grond- en plantmonsters is soos tevore behandel (vgl. Afdeling 2.1.1)

3.2 GRONDONTLEDINGS

Hierdie monsters is ontleed vir pH ($1+1$, H_2O); C-inhoud en tekstuur; Cu, Zn en Fe is geëkstraheer met 3M HCl, 0.05M EDTA en 1N NH_4OAc (pH 4.8) soos in Afdeling 2.1.1 beskryf word. Verder is die amorfe ysteroksiede geëkstraheer met 0.2M Oksalaat (Schwertmann, 1964), hierdie ekstrak is ook vir Cu ontleed. Fosfor is soos tevore (Afdeling 2.1.2) met anione-uitruilerhars geëkstraheer, aangesien geen verwantskap egter tussen grond-P en blaar-P gevind is nie, is die ekstraksie tydperk verleng van 2 uur na 16 uur om moontlik 'n beter ewewig tussen grond-P en hars-P te verkry.

3.2.1 Algemene ontledings

Hierdie gegewens verskyn volledig in Tabel 4, Aanhangsel B en word slegs kortliks hier bespreek.

Die pH(H_2O)-waardes van die bogrond (0-15 cm) varieer van 5.05 tot 7.60 en in die ondergrond (15-30 cm) van 4.80 tot 7.05.

Die totale C-inhoud van die bogrond val in die gebied 0.54 tot 2.52% (gem. 1.19%), teenoor die 0.34 tot 2.07% C (gem. 0.82%) in die ondergrond. Wanneer die ondergrondse C-inhoud uitgedruk word as 'n persentasie van die totale C-inhoud (bogrond + ondergrond), kan bereken word dat gemiddeld 40.6% van die koolstof van die 0-30 cm sone in die 15-30 cm gebied aangetref word.

Die tekstuur van die bogrond varieer van 'n fynsand (1.4%

klei) tot 'n sandkleileem (29% klei). Die slik-inhoud is betreklik laag in bo- en ondergrond, terwyl meer klei in die ondergrond voorkom (2.5 tot 34.7%). Ook in hierdie geval is bevind dat die meeste sitrusboorde op relatief ligte gronde aangeplant word.

3.2.2. Fosforstatus

Soos tevore is die geskiktheid van die anione-uitruilerhars vir die bepaling van beskikbare fosfaat ook ondersoek. Vir hierdie doel is die hars-tegniek geëvalueer deur middel van korrelasie van die hars-ekstraheerbare P en die wortel- en blaar-P. Die hoeveelheid hars-ekstraheerbare P word in Tabel 16 aangetoon.

Die P-gehalte van die bogronde (0-15 cm) varieer van 23 tot 138 dpm en die van die ondergronde (15-30 cm) van 11 tot 160 dpm P. Oor die algemeen kom byna die helfte van die ekstraheerbare P van die boonste 30 cm in die ondergrond (15-30 cm) voor. 'n Hoogsbetekenisvolle korrelasie ($r = 0.769$) tussen bo- en ondergrond-P bevestig dat loging van fosfaat waarskynlik plaasgevind het. Die hoogsbetekenisvolle verwantskap ($r = -0.543$) tussen die persentasie van die totale P (van die 0-30 cm sone) in die ondergrond (15-30 cm) en die persentasie klei in die bogrond, toon aan dat die mate van loging van fosfaat in 'n grond bepaal word deur die persentasie klei in die bogrond.

3.2.3 Koperstatus

Die grondmonsters is geëkstraheer met 3M HCl, 0.05M EDTA en 1N NH_4OAc soos in Aanhangsel A4 beskryf word. Hierdie ekstrakte is ontleed vir Cu, Zn en Fe, die resultate word in Tabel 5 en 6 van Aanhangsel B aangetoon. Aangesien 'n 0.2M oksa-

TABEL 16 - Die P-gehalte van grond-, wortel- en blaarmonsters
van die 25 Cu-bespuite boorde

No.	Hars-ekstraheerbare P		% van die to- tale P in die ondergrond	Wortel-P (%)	Blaar-P (%)
	Boggrond (dpm)	Ondergrond (dpm)			
1	90	80	47.6	.157	.111
2	92	57	38.2	.145	.094
3	57	66	53.7	.134	.099
4	41	41	50.0	.134	.133
5	54	47	46.5	.190	.116
6	90	90	50.0	.241	.116
7	88	86	49.4	.175	.114
8	35	30	46.1	.165	.116
9	23	11	32.4	.129	.106
10	51	37	42.0	.144	.105
11	116	160	58.0	.143	.111
12	32	38	54.3	.114	.114
13	135	80	37.2	.191	.098
14	54	20	27.0	.181	.145
15	98	38	28.0	.161	.120
16	31	28	47.4	.134	.106
17	28	14	33.3	.144	.088
18	31	11	26.2	.161	.116
19	138	90	39.5	.246	.098
20	114	82	41.8	.206	.114
21	49	60	55.0	.114	.114
22	90	96	51.6	.136	.098
23	56	66	54.1	.214	.098
24	76	57	42.9	.179	.094
25	74	54	42.2	.134	.143

* Ondergrond-P uitgedruk as persentasie van die boggrond- plus
ondergrond-P

laatooplossing gebruik is om die vrye ysteroksiede te ekstraheer (Schwertmann, 1964), is dieselfde ekstrak ook vir Cu ontleed om die moontlike verwantskap tussen Cu en die ysteroksiedfraksie te bepaal.

3.2.3.1 3M HCl-ekstraheerbare koper

'n Samevatting van die 3M HCl-ekstraheerbare grondkoperdata word in Tabel 17 gegee. Die volledige resultate verskyn in Tabel 5 in Aanhangsel B.

TABEL 17 - Die 3M HCl-ekstraheerbare Cu van die bo- en ondergrondmonsters

Cu-gehalte (dpm)	Aantal monsters	
	Bogrand	Ondergrond
< 50	4	16
50 - 100	8	6
100 - 200	6	2
> 200	7	1

Uit die samevatting in Tabel 17 is dit opmerklik dat 13 van die 25 monsters 'n Cu-gehalte van meer as 100 dpm in die bogrand het, en 3 ook in die ondergrond. Slegs 4 boorde het 'n relatief lae Cu-inhoud (<50 dpm Cu) in die bogrand. In die geval van die bogrand varieer die kopergehalte van 14.0 tot 459.3 dpm en vir die ondergrond van 7.8 tot 281.5 dpm Cu.

Aangesien hierdie monsters boorde verteenwoordig wat met

koper bespuit is, kan dus afgelei word dat ten minste 50% van sulke boorde 'n grond-Cu-gehalte van meer as 100 dpm sal hê. Verder sal 25% van hierdie boorde selfs meer as 200 dpm Cu in die boonste 15 cm grond kan bevat.

Volgens Spencer (1954) behoort 25 dpm Cu voldoende te wees vir sitrus, terwyl gewasse soos hawer goed groei met slegs 2.5 dpm grondkoper (Brown & Foy, 1964). Reuther & Smith (1952) verklaar dat meer as 150 dpm totale grondkoper by lae pH's ernstige chlorose van sitrussaailinge veroorsaak. Reuther & Smith (1954) verklaar ook dat 125-200 dpm Cu in grond met 'n K.U.K van 4-6 me/100 g toksies vir sitrus sal wees. Volgens hierdie standarde is die koperstatus van tenminste 25% van dié boorde wat in swartvlek-gebiede val en dus voorheen baie met koper bespuit is, baie hoog. Kopertoksisiteit kon dus reeds direkte of indirekte effekte op hierdie boorde gehad het.

Na aanleiding van hierdie bevindings is die effek van hoë grondkoperkonsentrasies op die groei van sitrussaailinge in potte ondersoek en word in Hoofstuk 6 bespreek. Die effek van 'n aantal grondfaktore op die toksisiteit van koper word ook aangetoon en bespreek.

Aangesien die Cu in hierdie sitrusboorde hoofsaaklik bo-op die grond beland, volg dit noodwendig dat die ongergrond-Cu ook grootliks van die bogrond afkomstig is. Verder word die boorde ook nie bewerk nie en kan die mate van loging van die Cu dus bepaal word. Die persentasie loging is soos volg bepaal: die ondergrondse Cu-konsentrasie (15-30 cm) word uitgedruk as 'n persentasie van die totale Cu in die 0-30 cm sone. Op hierdie basis is van 15.0 tot 48.5% van die bogrondse (0-15 cm) Cu in die verskillende boorde na die ondergrond (15-30 cm) geloog met 'n gemiddelde van ongeveer 31%. Aangesien die ondergrond

egter ook natuurlike Cu bevat, sal die werklike persentasie logging waarskynlik effens laer wees (vgl. Afdeling 3.2.3.2).

3.2.3.2 0.05M Na₂-EDTA-ekstraheerbare koper

Hierdie resultate word ook in Tabel 5, Aanhangsel B aange-
toon. Die EDTA-Cu varieer van 6.7 tot 407.0 dpm in die bogrond
en van 4.4 tot 228.0 dpm Cu in die ondergrond. Slegs 28% van
die bogrondmonsters het 'n Cu-gehalte van minder as 50 dpm.

In die voorgaande opname (Afdeling 2.1.2.2) is aangetoon
dat EDTA hoofsaaklik die relatief vars toegediende Cu ekstraheer.
Die EDTA-ekstraheerbare Cu uitgedruk as persentasie van die 3M
HCl-Cu gee dus 'n aanduiding van die mate van Cu-akkumulasie as
gevolg van bespuitings. Op hierdie basis bereken kon EDTA on-
derskeidelik 72 en 66% van die totale Cu uit die bo- en onder-
grond ekstraheer. Hiervan kan afgelei word dat die grootste ge-
deelte van die totale grond-Cu nie natuurlik voorkom nie, maar
waarskynlik aan die gronde toegedien is deur jarelange bespuitings

Die persentasie logging van die EDTA-ekstraheerbare Cu be-
hoort dus 'n goeie indikasje te gee van die werklike beweging
van Cu in die grond, omdat hier slegs die relatief vars toege-
diende Cu ter sprake is. Op dieselfde basis bereken as vir die
HCl-ekstraheerbare Cu, het gemiddeld 28.4% van die Cu in die
0-15 cm sone na die 15-30 cm sone afbeweeg.

3.2.3.3 1N NH₄OAc-ekstraheerbare koper

Die koperfraksie wat deur hierdie ekstrak geëkstraheer word
(Tabel 5, Aanhangsel B) varieer van 0.5 tot 128.0 dpm in die bo-
grond en van 0.2 tot 55.0 dpm in die ondergrond.

3.2.3.4 0.2M Oksalaat-ekstraheerbare koper

Hierdie ekstraheermiddel is gebruik om die vrye ysteroksiede te bepaal. Terselfdertyd is die geëkstraheerde Cu ook bepaal om die moontlike verwantskap tussen Cu-adsorpsie en ysteroksiedinhoud te bepaal. Soos uit die resultate blyk (Tabel 5, Aanhangel B), ekstraheer die oksalaat ongeveer al die Cu uit die gronde. So bv. word uit die bogrond 11.8 tot 430.0 dpm Cu geëkstraheer in vergelyking met die 14.0 tot 459.3 dpm totale Cu (3M HCl-ekstraksie).

Volgens die korrelasie koëffisiënt ($r = 0.225$) is die oksalaat-ekstraheerbare Cu en Fe nie verwant aan mekaar nie. In Hoofstuk 8 is die adsorpsie van Cu deur vars gehidreerde ysteroksiede en hematiet verder ondersoek.

3.2.4 Sink- en ysterstatus

Aangesien sinkbevattende middels soos Dithane Z78 en M45 sedert 1964 die kopermiddels as fungisides vervang het en enkele boorde ook reeds 'n aantal Zn-bespuitings ontvang het, is besluit om ook die Zn-gehalte van die sitrusboordgronde te bepaal. In dieselfde ekstrakte is behalwe Cu en Zn ook Fe bepaal. Hierdie resultate verskyn in Tabel 6, Aanhangel B.

3.2.4.1 HCl-ekstraheerbare Zn en Fe

'n Samevatting van die Zn-data word in Tabel 18 gegee.

Die Zn-gehalte van die bogronde varieer van 4.5 tot 196.8 dpm en dié van die ondergronde tussen 3.5 en 106.8 dpm Zn.

Swaine (1955) rapporteer 'n totale Zn-gehalte wat varieer van 10 tot 300 dpm. Alben & Boggs (1936) vind 'n sinktekort by pe-

kaneute selfs met 58-68 dpm totale Zn in die wortelsone.

TABEL 18 - 'n Samevatting van die 3M HCl-ekstraheerbare Zn van die bo- en ondergrond van die 25 boorde

Zn-gehalte (dpm)	Aantal boorde	
	Bogrand	Ondergrond
< 25	10	16
25 - 50	7	6
50 - 100	4	2
> 100	4	1

Uit die resultate in Tabel 18 blyk dat ten minste tweederdes van hierdie boorde nog relatief laag in Zn-gehalte is, nl. minder as 50 dpm. Die res van die boorde, waarvan 4 (16%) reeds meer as 100 dpm Zn bevat, het voorheen Zn-bespuittings ontvang. Soos in die geval van Cu, is ook die persentasie logging van die Zn bepaal. Die gemiddelde persentasie logging van 33% stem goed ooreen met die 31% van die Cu.

Wat die HCl-ekstraheerbare Fe betref, word 0.13 tot 1.95% Fe uit die bogrand en tot 1.95% uit die ondergrond geëkstraheer.

3.2.4.2 EDTA-ekstraksie

Die EDTA-ekstraheerbare Zn in die bogrand, van 2.4 tot 149.0 dpm, is gemiddeld 70% van die 3M HCl-ekstraheerbare Zn-fraksie. Van die monsters wat voorheen met Zn bespuut is, ekstraheer die EDTA gemiddeld 65.9% van die totale Zn, teenoor die 33.5% in

die geval van die monsters wat nie voorheen met Zn-bevattende fungisides bespuit is nie. Net soos in die geval van Cu, ekstraheer die EDTA dus hoofsaaklik relatief vars toegediende Zn. Die Zn-gehalte van die ondergrond is heelwat laer (1.6 tot 81.0 dpm) en word gemiddeld 61% van die 3M HCl-Zn met EDTA geëkstraheer.

EDTA ekstraheer heelwat minder Fe as die 3M HCl (slegs 2-3% daarvan), met 'n konsentrasie van 55.4 tot 315.0 dpm Fe.

3.2.4.3 NH_4OAc - en oksalaat-ekstraksie

Ammoniumasetaat ekstraheer iewat minder Zn as EDTA. Uit die bogrond word van 0.7 tot 120.5 dpm Zn en uit die ondergronde 0.2 tot 54.0 dpm Zn geëkstraheer. Dit verteenwoordig gemiddeld ongeveer 49% en 44% onderskeidelik van die 3M HCl-oplosbare Zn in die bo- en ondergronde. Op hierdie ekstrakte is nie Fe-bepalings gedoen nie.

Die oksalaat ekstraheer van 259 tot 1795 dpm Fe uit hierdie gronde, wat heelwat minder is as wat deur die 3M HCl geëkstraheer word (nl. gem. 5670 dpm Fe). Volgens Schwertmann (1964) word slegs die amorfe yster deur die oksalaat opgelos, terwyl van die ander ysterfraksies waarskynlik ook deur die 3M HCl opgelos word.

3.2.5 Die verwantskap tussen die hoeveelhede Cu, Zn en Fe deur 3M HCl, 0.05M EDTA en 1N NH_4OAc en 0.2M oksalaat geëkstraheer

In Tabel 19 word die korrelasie koëffisiënte ten opsigte van die hoeveelhede Cu, Zn en Fe deur die verskillende ekstraheermiddels geëkstraheer, aangetoon.

TABEL 19 - Korrelasie koëffisiënte (r)

Ekstraheer- middel	3M HCl			0.05M EDTA			1N NH ₄ OAc	
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn
EDTA	0.988	0.981	0.284	-	-	-	0.905	0.980
NH ₄ OAc	0.905	0.981	-	0.905	0.980	-	-	-
Oksalaat	0.997	-	0.555	0.993	-	0.780	0.910	-

P (0.05), $r = 0.398$

P (0.01), $r = 0.507$

Uit die resultate blyk dat daar 'n hoogsbetekenisvolle verwantskap bestaan tussen die hoeveelhede Cu wat deur die vier middels geëkstraheer word. Dieselfde gevolgtrekking kan t.o.v. Zn gemaak word. Wat die Fe betref toon oksalaat en EDTA 'n verwantskap, maar HCl en EDTA toon geen verwantskap nie. 'n Hoogsbetekenisvolle verwantskap bestaan ook tussen oksalaat- en HCl-ekstraheerbare Fe. Dit is veral opmerklik, aangesien oksalaat slegs die amorfe Fe-oksiede ekstraheer (Schwertmann, 1964). 3M HCl ekstraheer waarskynlik behalwe die amorfe Fe-oksiede ook van die meer kristallyne vorms.

3.2.6 Die verwantskap tussen die HCl-ekstraheerbare Cu, Zn en Fe in die bo- en ondergrond

Hierdie verwantskap is ook m.b.v. korrelasies bepaal, soos in Tabel 20 aangedui word.

Die hoogsbetekenisvolle korrelasie tussen die Cu- en Zn-gehalte van die bo- en ondergronde dui op die moontlikheid van lo-

TABEL 20 - Die verwantskap tussen die HCl-ekstraheerbare Cu, Zn en Fe van die bo- en ondergronde

Element	Korrelasie koëffisiënt (r)
Cu	0.727
Zn	0.719
Fe	0.936

Vir P (0.01) is $r = 0.507$

ging van die elemente. Aangesien die Cu- en Zn-bevattende spuitmiddels slegs op die oppervlakte van die grond beland en grondbewerking nie in die boorde toegepas word nie, dui die akkumulasie van Cu en Zn in die 15-30 cm sone daarop dat hierdie elemente wel na die ondergrond deur logging beweeg. (vgl. 3.2.3.2) Dit is betekenisvol, veral in die geval van die hoë Cu-waardes wat met 3M HCl en oksalaat verkry is vir sommige van die ondergronde. Toksiese konsentrasies kan dus tot op hierdie diepte (30 cm) opgebou word, wat ernstige wortelskade kan aanrig soos op Plaat no. 3 (Afdeling 5.4) gesien kan word. Met die toenemende gebruik van Zn- en Mn-bevattende spuitmiddels kan hierdie elemente ook tot ongewenste konsentrasies opbou. Hierdie ondersoek dui daarop dat hierdie toestand reeds besig is om in enkele Zn-bespuite boorde te ontwikkel.

3.2.7 Die verwantskap tussen die organiese materie en die Cu- en Zn-fraksies

In Tabel 21 word die verwantskap tussen die organiese mate-

rie-inhoud en die 3M HCl-ekstraheerbare Cu en Zn aangetoon.

TABEL 21 - Korrelasie koëffisiënte (r) wat die verwantskap aandui tussen die %C en die ekstraheerbare Cu en Zn

Verwantskap tussen ;	r
Boggrond (0-15 cm):	
% C en HCl-Cu	0.775
% C en HCl-Zn	0.672
Ondergrond (15-30 cm):	
% C en HCl-Cu	0.769
% C en HCl-Zn	0.674
P (0.01), $r = 0.507$	

Hiervolgens (Tabel 21) blyk dat die Cu- en Zn-fraksies tot 'n hoë mate gekorreleer is met die C-inhoud van die gronde. Hierdie verwantskap kan moontlik soos volg verklaar word:

- (a) Met 'n toename in Cu- of Zn-konsentrasie a.g.v. bespuitings, word 'n groot deel daarvan deur die organiese fraksie gebind, wat tot gevolg het dat die ontbinding van die organiese fraksie vertraag word. 'n Opbouing van die organiese materiefraaksie sal volg op 'n toename in die Cu- of Zn-inhoud. Hirst, Le Riche & Bascomb (1961) kom ook tot die gevolgtrekking dat Cu die ontbinding van organiese materie sal teenwerk.

- (b) Aangesien Cu en Zn deur bespuiting op die blare beland en die blare mettertyd op die grond val, sal die grond se Cu- en Zn-gehalte dus verwant wees aan die organiese materie-inhoud.

Die feit dat die verwantskap tussen Cu, Zn en organiese materie ook in die ondergrond voorkom, toon moontlik dat die Cu en Zn afbeweeg in 'n vorm gebonde aan die organiese materie-fraksie. Volgens Ling Ong & Bisque (1968) kan metale vervoer word as metaal-organiese kolloïede en as oplosbare metaal-organiese komplekse. Hulle verklaar dat die kolloïedale proses van metaal-katïon beweging veral in podsolisasie moontlik 'n belangrike rol speel. Khokhlova (1967) verklaar ook dat Cu akkumuleer in die humusryke horisonte van chernozems. In 'n podsol het die eluviale horison 15.4 dpm Cu bevat, teenoor die 33.0 dpm Cu in die illuviale horison.

Die organiese materie-Cu verwantskap is meer breedvoerig ondersoek en word in Hoofstukke 7 en 9 bespreek.

3.2.8 Opsomming

Die 3M HCl-ekstraheerbare Cu-fraksie dui op die mate van Cu-akkumulasie wat reeds in sommige Cu-bespuite boorde plaasgevind het. In ten minste 25% van hierdie boorde word reeds meer as 200 dpm Cu in die bogrond aangetref. Die relatief „goeie” toestand waarin die meeste van hierdie boorde nog verkeer, kan slegs gewyt word aan faktore wat moontlik die toksisiteit van oormatige Cu kan teenwerk. Die verdere mikpunt van hierdie ondersoek was dus om te bepaal watter faktore 'n rol speel in die beskikbaarheid van die grond-Cu.

Die resultate toon ook aan dat byna een-derde van die Cu

en Zn van die 0-30 cm sone in die 15-30 cm sone voorkom.

Geen verwantskap kon tussen die amorfte Fe-fraksie en die oksalaat-ekstraheerbare Cu gevind word nie. Weens die hoogs-betekenisvolle verwantskap tussen die ekstraheermiddels wat Cu- en Zn-ekstraksies betref, kan enigeen dus vir die bepaling van die gronde se Cu- of Zn-gehalte gebruik word. Voorkeur word aan die 3M HCl ekstraksie gegee, slegs omdat hierdie ekstraheermiddel 'n beter indikasie van die totale akkumulasie van die betrokke element sal gee. In hierdie verband word nie te kenne gegee dat 3M HCl-oplosbare Cu 'n aanduiding van die toeganklike Cu is nie. Ander faktore sal wel 'n invloed hê op die toeganklikheid en derhalwe die mate van toksisiteit van hoë konsentrasies van 3M HCl-oplosbare Cu van die gronde.

Die hoogsbetekenisvolle positiewe korrelasie tussen die organiese materie-inhoud en die Cu- en Zn-gehalte van die gronde dui daarop dat die ontbinding van die organiese materie verminder word met akkumulasie van Cu of Zn in die gronde.

3.3 BLAARONTLEDINGS

Behalwe vir Cu is die blare ook ontleed vir N, P, K, Ca, Mg, Zn en Fe. Hierdie data word in Tabel 7 in Aanhangsel B aangetoon en sal slegs kortliks hier bespreek word.

3.3.1 Makro-elemente

In Tabel 22 word 'n samevatting van die blaarontledings van die 25 Cu-bespuite boorde (1967/68 seisoen) gegee en vergelyk met die gemiddelde ontledings van die 68 boorde van die algemene opname (Hoofstuk 2, 1966/67 seisoen).

Ter opsomming kan gesê word dat die meeste van hierdie 25 Cu-bespuite boorde genoeg N bevat, terwyl soveel as 44% te veel N bevat (vgl. Afdeling 2.1.3). Die P-gehalte daarenteen is betreklik laag en ongeveer een-derde van die boorde val in die lae P-gebied. Die Ca-gehalte is bevredigend, terwyl ongeveer 24% van die boorde se Mg- en 60% se K-gehalte betreklik laag is.

Wanneer hierdie resultate egter vergelyk word met die gemiddelde ontledings van die 68 boorde van die algemene opname (1966/67 seisoen), kan 'n aantal afleidings met betrekking tot die effek van oormatige Cu-bespuittings gemaak word. Oor die algemeen verskil hierdie twee opnames (behalwe vir plek van monsterneming) slegs in die feit dat die 68 boorde (1966/67 seisoen) 'n algemene opname van die land se sitrusboorde was (die boorde is nie uitgesoek nie) waarvan sommige moontlik wel met Cu bespuut is, terwyl die 25 boorde (1967/68 seisoen) uitgesoek is om slegs boorde wat voorheen met Cu bespuut is, in te sluit. Faktore soos klimaatsonstandighede, bemesting en bewerking is natuurlik nie vergelykbaar nie, maar aangesien deurgaans gepoog is om verteenwoordigende boorde te monster en slegs die gemiddelde waardes gebruik word, is die vergelyking moontlik tog toelaatbaar.

Wat veral opmerklik is uit hierdie resultate in Tabel 22, is die feit dat die Cu-bespuite boorde (1967/68 opname) deurgaans neig om 'n hoër N-inhoud en 'n laer P-inhoud te hê as die ander boorde (1966/67 opname). Hierdie verskille blyk ook duidelik uit die gemiddelde waardes van 2.54% teenoor 2.34% N en 0.111% teenoor 0.127% P vir die Cu-bespuite (1967/68) en nie-bespuite boorde (1966/67), respektiewelik. Die oormatige Cu-bespuittings neig dus om die P-gehalte van die blare te verminder. Die

TABEL 22 - 'n Vergelyking van die blaarontledingsdata van die boorde van die Algemene opname (Hoofstuk 2) met dié van die Cu-bespuite boorde

Elementstatus	Persentasie van die totale boorde in elke groep	
	Algemene opname	Cu-bespuite boorde
% N:		
< 2.20	25	8
2.20 - 2.60	57	48
> 2.60	18	44
% P:		
< 0.10	1.5	32
0.100-0.130	68.5	56
> 0.130	30.0	12
% K:		
< 0.50	12.0	12
0.50 - 0.79	48.5	48
0.80 - 1.50	38.0	40
> 1.50	1.5	0
% Ca:		
3.00 - 7.00	100	100
% Mg:		
< 0.30	25	24
0.30 - 0.60	66	76
> 0.60	9	0

Cu-P verwantskap word in Afdeling 3.52 bespreek. Die N-konsentrasie daarenteen styg a.g.v. die Cu-bespuittings, net so ook die Cu-konsentrasie self, wat moontlik dui op 'n verwantskap tussen Cu- en N-opname. Hierdie moontlike verwantskap is ook verder ondersoek en word in Hoofstuk 4 bespreek.

Wat die ander makro-elemente betref is weinig verskille tussen die twee opnames waarneembaar. Die toediening van oormatige hoeveelhede Cu affekteer dus blykbaar nie die K-, Ca- en Mg-gehalte van die bome nie.

3.3.2 Spoorelemente

Die Cu-, Zn-, en Fe-gehalte van hierdie boorde word in Tabel 7, Aanhangsel B uiteengesit.

3.3.2.1 Koper

Die blaarkopergehalte van die boorde varieer van 3.6 tot 16.2 dpm, terwyl twee monsters respektiewelik 48.0 en 178.5 dpm Cu bevat. Hierdie twee boorde is egter gedurende die betrokke seisoen met Cu bespuit, wat daarop dui dat kontaminasie verantwoordelik was vir die hoë ontledingswaardes. Uit die totaal van 25 monsters bevat 20% minder as 5.0 dpm Cu, terwyl slegs 32% meer as 10.0 dpm Cu bevat ten spyte van die oormatige Cu-bespuittings waaraan die meeste van hierdie boorde onderworpe was.

Uit hierdie resultate en dié van die algemene opname (1966/67) skyn dit asof 'n blaar-Cu-gehalte van meer as 16 dpm selde indien ooit in 'n normale sitrusboom sal voorkom. Reith & Mitchell (1964) beweer dat 'n luukse opname van Cu deur graange-wasse selde voorkom en waarskynlik onmoontlik is. Chapman,

Bradford & Rayner (1969) verklaar ook dat: „it appears that values in excess of 15 ppm copper in dry matter of the leaves should be looked upon with suspicion." Hulle verwys spesifiek na die Cu-gehalte van sitrusbome.

Wanneer die Cu-data van hierdie 25 boorde met dié van die 68 boorde van die algemene opname (1966/67) vergelyk word, blyk dat die 25 boorde wat dikwels tevore met Cu bespuit is, heelwat meer blaar-Cu bevat. Tagtig persent van die Cu-bespuite groep boorde bevat meer as 5.0 dpm Cu, teenoor slegs 34% van die ander groep. Verder het 4% van die Cu-bespuite boorde 'n lae Cu-gehalte, teenoor die 57% van die 68 boorde van die algemene opname.

3.3.2.2 Sink

Die Zn-gehalte van die boorde val in die gebied 11.3 tot 101.8 dpm Zn. 'n Samevatting van die data word in Tabel 23 aangegee.

TABEL 23 - Die Zn-gehalte van die 25 boorde

Zn-gehalte*	Zn (dpm)	Aantal boorde
Tekort	< 15.0	3
Laag	15.0 - 20.0	2
Medium	20.1 - 70.0	17
Hoog	> 70.0	3

* Ingedeel volgens die norme van die Navorsingsinstituut vir Sitrus en Subtropiese Vrugte, Nelspruit

Die meeste van hierdie boorde is in die seisoen van monster-neming met een of ander vorm van 'n Zn-bevattende middel bespuit. Kontaminasie van sink op die oppervlakte van die blare wat nie met die wasproses verwyder kon word nie, kon dus nie heeltemal uitgeskakel word nie. Die vier boorde met die laagste Zn-gehalte (nos. 4, 15, 19 en 20) het voorheen geen Zn ontvang nie. Ten spyte van die Zn-bespuitings op die res van die boorde varieer die Zn-gehalte van 20.0 tot 101.8 dpm Zn. 'n Verskil in die mate van kontaminasie word dus verkry, moontlik omdat die tyd van toedienings van die Zn-bespuitings sal verskil.

3.3.2.3 Yster

Die blaar-Fe-gehalte varieer van 83.5 tot 179.0 dpm Fe. Slegs twee monsters bevat minder as 100 dpm en drie meer as 150 dpm Fe. Volgens de Villiers, Langenegger, Naude & Oberholzer (1958) is 'n Fe-gehalte van 80-300 dpm voldoende vir sitrusbome.

3.3.3 Verwantskap tussen die elemente in die blare

Die volgende verwantskappe is m.b.v. korrelasies ondersoek:

- (i) Blaar-Cu en blaar-Zn, -Fe, -P en -N.
- (ii) Blaar-Zn en blaar-Fe en -P.
- (iii) Blaar-N en blaar-P.

In geen geval is enige betekenisvolle verwantskap verkry nie, wat daarop dui dat die konsentrasie van die een element geen effek het op die konsentrasie van 'n ander in die blare nie. Die effek van die oormatige Cu-bespuitings in die verlede op die N- en P-gehalte van die blare (vgl. 3.3.1) word moontlik reeds in die grond of wortels van die bome veroorsaak, omdat

hierdie Cu in die grond akkumuleer soos reeds aangedui is. Die Cu-P verwantskap word in 3.5.2 bespreek en die Cu-N verwantskap in Hoofstuk 4.

3.4 WORTELONTLEDINGS

Die wortels is net soos die blare ook ontleed vir N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn en Fe. Hierdie resultate word ook in Tabel 7 van Aanhangsel B aangetoon.

3.4.1 Spoorelemente

3.4.1.1 Koper

Die Cu-gehalte van die wortels varieer van 23.0 tot 782.0 dpm met 'n gemiddelde van 338.0 dpm Cu. Die boorde kan in die volgende arbitrêr gekose groepe ingedeel word volgens hul wortel-Cu data:

23 - 100 dpm	:	5 boorde
100 - 300 dpm	:	4 boorde
300 - 500 dpm	:	12 boorde
> 500 dpm	:	4 boorde

Uit hierdie groepering kan gesien word dat die wortels van 80% van die boorde meer as 100 dpm Cu bevat, terwyl 16% selfs meer as 500 dpm Cu het. Volgens Smith & Specht (1952) is 400 tot 500 dpm Cu in die wortels toksies vir sitrusbome en sterf die wortels af by 'n konsentrasie van 700 - 900 dpm Cu. In die huidige ondersoek bevat monster no. 3 reeds 782 dpm Cu.

3.4.1.2 Sink

Die Zn-konsentrasie van die wortels varieer van 81.0 tot tot 1970.0 dpm. Vyf van die monsters bevat meer as 1000 dpm Zn, terwyl 11 minder as 500 dpm het. Die Zn-gehalte van hierdie wortels is dus ook betreklik hoog. Volgens Smith & Specht (1952, 1953) is Cu ongeveer 15 keer meer toksies as Zn en kan 'n plant baie meer Zn as Cu verdra. Hulle verklaar verder dat wortels met 5000 dpm Zn (droë gewigsbasis) nog normaal kan groei, terwyl slegs 500 dpm Cu toksies kan wees.

3.4.1.3 Yster

Die Fe-konsentrasie van die wortels varieer van 0.07 tot 0.61%. Dertien monsters bevat minder as 0.20% Fe, terwyl slegs 2 meer as 0.40% Fe bevat. Die variasie in die Fe-gehalte van die wortels is taamlik groot, veral as gelet word op die klein variasie in die blaar Fe-gehalte.

3.4.2 'n Vergelyking tussen die wortel- en blaarontledings

In Tabel 7 van Aanhangsel B word die wortel- en blaarontledings van die 25 boorde aangegee. Hieruit volg dat sekere elemente soos P, K en die swaarmetale Cu, Zn en Fe in die wortels akkumuleer terwyl N en Ca weer in die blare ophoop. Magnesium daarenteen, het ongeveer dieselfde konsentrasie in die blare en wortels. Dit is opmerklik dat die swaarmetale veral in die wortels akkumuleer.

Die verwantskap tussen die wortel- en blaarontledings is met behulp van korrelasies ondersoek en word verderaan bespreek.

3.4.3 Die verwantskap tussen die elemente in die wortels

Koper toon geen verwantskap met die elemente Zn, Fe, P of N nie. Sink toon ook geen verwantskap met P en N nie, terwyl 'n negatiewe hoogsbetekenisvolle korrelasie van -0.525 gevind is tussen Zn en Fe. Die akkumulasie van sink in die wortels sal dus die Fe-konsentrasie van die wortels verlaag. Verder toon Fe-P en N-P ook geen verwantskap nie.

3.5 VERWANTSKAP TUSSEN GROND-, WORTEL- EN BLAARONTLEDINGS

3.5.1 Wortel- en blaarontleding

3.5.1.1 Direkte verwantskap

Geen direkte verwantskap tussen wortel-Cu, -Zn, -Fe, -P, -K, -Ca, -Mg en -N en die ooreenkomstige element in die blare kon gevind word nie. Dus is die gehalte van die blare t.o.v. 'n sekere element (bv. Cu) nie direk verwant aan die wortelstatus t.o.v. hierdie element nie.

3.5.1.2 Cu-Fe Verwantskap

Volgens Smith & Specht (1953) kan die ystermetabolisme in die plant deur oormatige hoeveelhede Cu, Zn en Mn in die grond beïnvloed word. Die opwaartse beweging van Fe vanaf die wortels na die bodele van die plant word belemmer en sodoende word Fe-chlorose veroorsaak. Reuther & Smith (1954) beweer dat die Fe-chlorose in suur gronde hoofsaaklik te wyte is aan akkumulasie van Cu in die bogrond.

In die huidige opname was geen sigbare tekens van Fe-chlorose waargeneem nie en toon die blaarontledings geen tekens van

Fe-gebrek nie (vgl. Afdeling 3.3.2.3). Volgens korrelasie-data bestaan daar ook geen betekenisvolle verwantskap tussen wortel-Cu of -Fe en blaar-Fe nie ($r = -0.350$ en -0.296 respektiewelik). Ten spyte van die hoë Cu-gehalte van die bogrond en wortels word Fe-chlorose dus nie in hierdie boorde geïnduseer nie.

3.5.2 Grond- en wortelontleding

In Tabel 24 word die enkelvoudige verwantskap tussen die grondontledings en die wortelontledings m.b.v. korrelasies aangedui. Hieruit volg dat die wortels hul Cu, Zn en P hoofsaak-

TABEL 24 - Die verwantskap tussen grond- en wortelontledings

Verwantskap tussen:	Korrelasie koëffisiënt (r)
Bogrond:	
3M HCl-Cu en wortel-Cu	0.703**
3M HCl-Zn en wortel-Zn	0.489*
3M HCl-Fe en wortel-Fe	0.425*
3M HCl-Cu en wortel-P	-0.295
Hars-P en wortel-P	0.527**
Ondergrond:	
3M HCl-Cu en wortel-Cu	0.351
3M HCl-Zn en wortel-Zn	0.314
3M HCl-Fe en wortel-Fe	0.431*
Hars-P en wortel-P	0.300

P	r
0.05	0.398
0.01	0.507

lik uit die bogrond (0-15 cm) kry. Die 3M HCl-ekstraksie sal dus 'n goeie indikasie van die Cu-gehalte van die wortels gee, terwyl die hars-ekstraheerbare P ook hoogsbetekenisvol ($r = 0.527$) met die wortel-P gekorreleer is. Wat die Zn en Fe betref was die verwantskap tussen grond- en wortelontledings heelwat swakker.

Die relatief lae korrelasie koëffisiënte tussen grond- en wortelontledings dui daarop dat ander faktore moontlik 'n rol speel in die beskikbaarstelling van grond-Cu, -Zn, -Fe en -P. Met behulp van meervoudige regressie analyses is die bydrae van 'n aantal faktore tot die P- en Cu-gehalte van die wortels bepaal. Hierdie data verskyn in TABELLE 25 en 26 en word verder aan bespreek.

TABEL 25 - Meervoudige regressie data wat die bydrae van 'n aantal faktore (X) tot die wortel-Cu-gehalte (Y) aandui

(a) Variansie analise					
Bron van variasie	Vryheids-grade	Som van kwadrate	Fout	Betekenisvolheid	
X1: Grond-Cu	1	431745.59	37.8765	***	
X2: Grond-P	1	95677.49	8.3936	**	
X3: Grond-C	1	116007.36	10.1771	**	
X4: pH	1	3073.01	0.2695	NB	
Regressie	4	646503.44	14.1792		
Afwyking van regressie	20	227975.43			
Totaal	24	874478.87			

** - P 0.01

*** - P 0.001

NB - nie-betekenisvol

(b) Meervoudige korrelasie koëffisiënt: $(R) = 0.860$ (74%)

(c) Meervoudige regressie vergelyking:

$$Y = 2.0292 X_1 - 1.0980 X_2 - 283.1638 X_3 + 17.8190 X_4 + 355.2347$$

3.5.2.1 Faktore wat die Cu-gehalte van die wortels kan affekteer

Die effek van die volgende grondfaktore op die Cu-gehalte van die wortels is ondersoek, nl. die Cu-, C-, P-inhoud en pH van die gronde. 'n Meervoudige regressie analise (Tabel 25) toon dat die Cu-gehalte van die gronde die grootste bydrae lewer tot die Cu-gehalte van die wortels, soos verwag kan word. Verder sal 'n toename in die P- en C-inhoud van die gronde ook die C-inhoud van die wortels verlaag. Die pH het egter geen betekenisvolle effek op die wortel-Cu-gehalte nie. Bingham, Martin & Chastain (1958) verklaar selfs dat Cu- en Zn-tekorte deur fosfaat geïnduseer kan word. Spencer (1966) toon ook aan dat fosfaat die opname van koper deur sitruswortels sal teenwerk. Volgens Rai & Mishra (1967) bestaan daar 'n positiewe verwantskap tussen organiese koolstof en beskikbare koper, terwyl die verhoging van die pH van die grond (deur kalk byvoegings) die beskikbaarheid van koper verminder.

Volgens die resultate van hierdie ondersoek kan die toksiese effek van oormatige hoeveelhede koper in die grond moontlik verminder word deur die grond se P- en C-inhoud te verhoog. Vermaat & van den Bie (1950) verklaar ook dat die effek van te veel grondkoper verminder kan word deur die toediening van organiese materie as 'n deklaag.

3.5.2.2 Faktore wat die P-gehalte van die wortels kan affekteer

Die volgende faktore, nl. hars-ekstraheerbare P, 3M HCl-ekstraheerbare Cu, pH en persentasie klei van die bogronde, se effek op die opname van P deur die wortels is met behulp van

'n meervoudige regressie analise bepaal. Hierdie data verskyn in Tabel 26 en toon aan dat 'n meervoudige korrelasie koëffisiënt (R) van 0.6932 verkry word wanneer die effek van al bogenoemde faktore op die opname van P deur die wortels in ag geneem word.

TABEL 26 - Meervoudige regressie data wat die bydrae van 'n aantal faktore (X) tot die P-gehalte (Y) van die wortels aandui

(a) Variansie analise				
Bron van variasie	Vryheids-grade	Som van kwadrate	Fout	Betekenisvolheid
X1: Grond-P	1	0.0080816	10.678	**
X2: Grond-pH	1	0.0000753	0.099	NB
X3: Grond-Cu	1	0.0036518	4.825	*
X4: % klei	1	0.0021904	2.894	NB
Regressie	4	0.0139992	4.624	**
Afwyking van regressie	20	0.0151366		
Totaal	24	0.0291358		

* - P 0.05

** - P 0.01

NB - nie-betekenisvol

(b) Meervoudige korrelasie koëffisiënt: $R = 0.6932$

(c) Meervoudige regressie:

$$Y = 0.000693 X_1 + 0.002062 X_2 - 0.000134 X_3 - 0.001633 X_4 + 0.136385$$

Hierdie faktore verklaar dus ongeveer 48% van die variasie tussen grond- en wortel-P. Grond-P lewer die grootste bydrae tot die wortel-P-gehalte, terwyl 'n toename in die grond-Cu die

wortel-P-inhoud betekenisvol sal verlaag. Hierdie effek kan moontlik toegeskryf word aan die vorming van minder oplosbare koperfosfate in die grond.

3.5.3 Grond- en blaaronltledings

3.5.3.1 Koper

'n Vergelyking van die bogrondse Cu-gehalte (3M HCl-ekstraksie) met die blaar-Cu-gehalte word in Fig. 5 getref. Geen betekenisvolle direkte verwantskap kon gevind word nie. Verder blyk ook dat van die 5 boorde met 'n lae blaar-Cu-gehalte, twee minder as 20 dpm grond-Cu bevat, twee 50-70 dpm en die vyfde 202 dpm Cu. Van die 25 boorde bevat 12 meer as 100 dpm Cu in die bogrond en varieer hul blaar-Cu van 4.6 tot 12.3 dpm. Die 7 boorde met meer as 200 dpm grond-Cu se blaar-Cu val in die gebied 4.6 tot 11.3 dpm. Uit hierdie resultate is dit duidelik dat ten spyte van die hoë grond-Cu-gehalte (>100 dpm) van sommige boorde die bome:

- (i) blykbaar nie in staat is om die koper op te neem nie, of
- (ii) nie meer as ongeveer 16 dpm koper in hul blare kan verdra nie, en/of
- (iii) nie oormatige hoeveelhede koper onder normale omstandighede na die blare sal vervoer nie.

Die wortelontledings het egter aangetoon dat die grondkoper wel beskikbaar is en dat die bome dus wel in staat is om die koper op te neem. Die probleem lê dus blykbaar by die translokasie van die koper in die plant self. Die wortelontledings van Afdeling 2.1.4 het aangetoon dat die koper selfs weinig vanaf die veselwortels na die dikker sywortels beweeg. Dit skyn dus

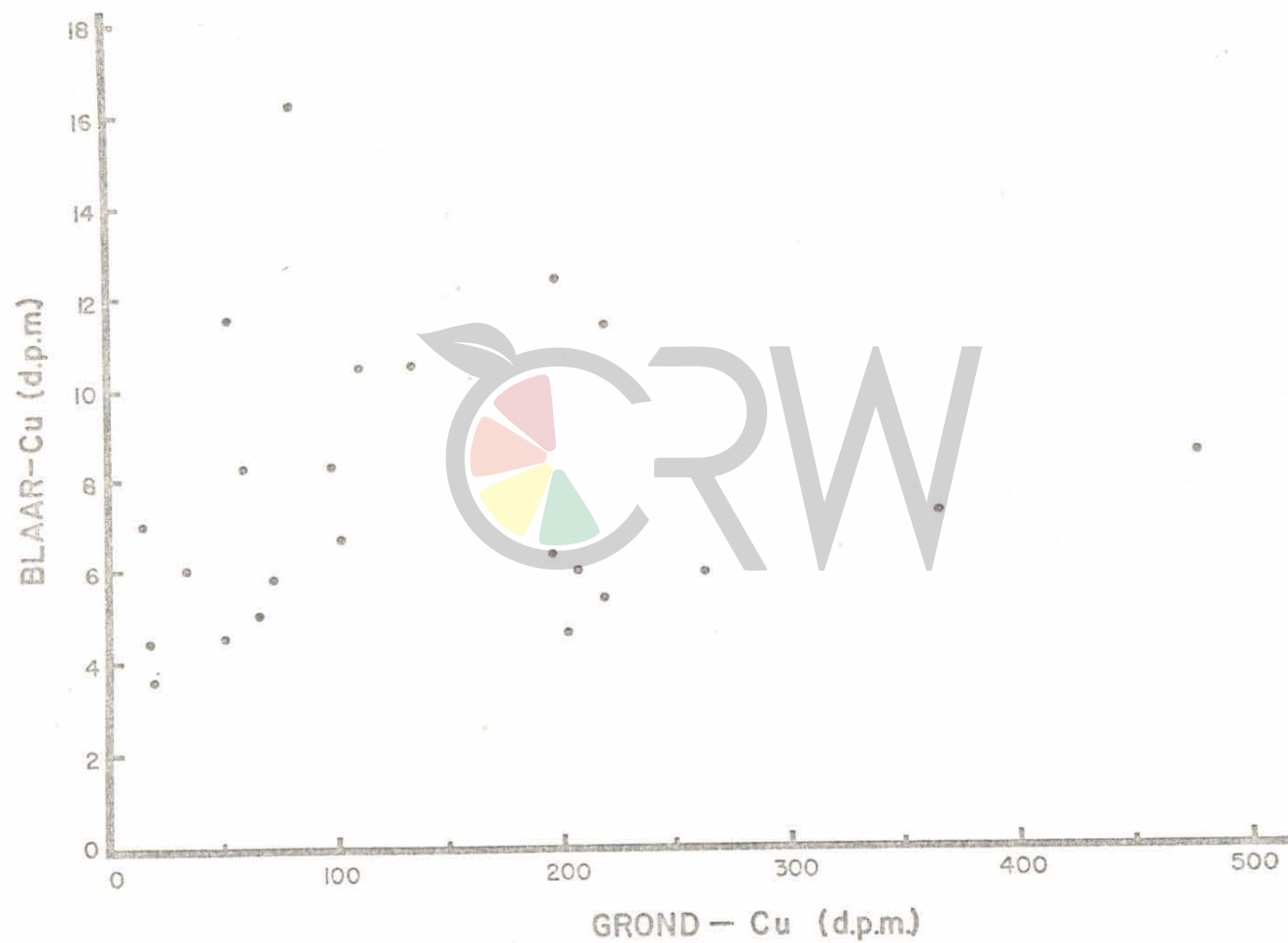


FIG. 5

DIE INVLOED VAN DIE KOPERSTATUS VAN DIE BOGROND
(0-15cm) OP DIE KOPERSKONCENTRASIE VAN SITRUSBLARE

asof die veselwortels deur die koper beskadig word, waardeur die vervoer van koper verhinder word. Die effek van oormatige hoeveelhede koper op die wortels is ondersoek en word in Hoofstuk 5 bespreek.

Dit is interessant om te let op die hoogsbetekenisvolle verwantskap tussen grond- (0-30 cm) en blaarkoper wat met die algemene opname (Hoofstuk 2) gevind is, terwyl geen soortgelyke verwantskap met die Cu-bespuite boorde (1967/68 seisoen) gevind is nie. Hierdie verskil is moontlik te wyte aan die beskadiging van die wortels deur die oormatige Cu-bespuittings waardeur die ewewig tussen grond en blare moontlik versteur word. Soos reeds aangetoon is, beskerm die boom homself teen oormatige hoeveelhede Cu deur die translokasie daarvan na die bodele te verhinder. Opname deur die wortels kan egter nie verhoed word nie en slegs die verdere verspreiding van die koper word teengewerk. Die gevolg is dat die ewewig tussen grond- en wortelkoper nog bestaan, terwyl die wortel-blaar en dus grond-blaar verwantskap versteur is. Blaarontledings sal in sulke gevalle dus nie die moontlike toksiese-toestande in die grond aandui nie. Dit kan selfs dui op 'n relatief lae kopergehalte, bv. in die geval van boorde 6, 7 en 21 wat met 'n grond-Cu-gehalte van ongeveer 200 dpm slegs 4.6 tot 5.9 dpm koper in die blare toon. Boorde wat dus voorheen heelwat koper gekry het, se gronde sal dus ook ontleed moet word vir totale koper voordat aanbevelings m.b.t. kopertoediengs gemaak kan word.

Dit is bekend (Afdeling 3.5.2.1) dat sekere grondeienskappe ook 'n rol kan speel in die beskikbaarheid van grondkoper. Volgens Spencer (1960) kan die verlaging van die pH van die grond die Cu-opname laat styg, terwyl die toediening van superfosfaat die opname van Cu sal verlaag. Younts & Patterson (1964) ver-

klaar dat beide organiese materie-inhoud en pH van die gronde 'n invloed het op die beskikbaarheid van Cu. Enkele van hierdie faktore is in 'n potproef ondersoek en word in Hoofstuk 6 bespreek.

3.5.3.2 Sink

Geen betekenisvolle verwantskap kon tussen grond- en blaar-Zn-gehalte gevind word nie. Die rede hiervoor is moontlik die feit dat verskeie van hierdie boorde gedurende die seisoen van monsterneming met Zn bespuit is. Die 9 boorde met minder as 25 dpm blaar-Zn het ook 'n relatief lae grond-Zn-gehalte nl. minder as 50 dpm. Die 8 boorde met meer as 50 dpm grond-Zn het 'n blaar-Zn-gehalte van tussen 30 en 71 dpm. Die res van die monsters (8) het 'n hoër blaar-Zn-gehalte met 'n relatief lae grond-Zn-gehalte. Hierdie 8 boorde was moontlik meer onderhewig aan sink-kontaminasie van die blare ten gevolge van bespuitings.

3.5.3.3 Yster

Geen verwantskap bestaan tussen die 3M HCl-ekstraheerbare Fe en die blaar-Fe nie. Die grond-Fe varieer baie nl. van 0.13 tot 1.95%, teenoor 'n relatief konstante blaar-Fe-konsentrasie (80% van die monsters val in die gebied 100-150 dpm Fe). Beide EDTA- en oksalaat-ekstraheerbare Fe korreleer ook nie met die blaar-Fe nie.

3.5.3.4 Fosfor

Soos tevore (vgl. Afdeling 2.1.5.4) kon geen verwantskap tussen blaar- en grond-P gevind word nie ($r = -0.152$). Die gemiddelde P-inhoud van die bogrond is 70 dpm en van die blare 0.111%

3.5.4 Faktore wat die Cu- en P-gehalte van die blare kan beïnvloed

Deur middel van meervoudige regressie analyses kon 'n aanduiding verkry word van die faktore wat 'n rol speel in die opname van Cu en P deur die wortels en die translokasie daarvan na die blare van sitrusbome.

3.5.4.1 Kopergehalte

Die effek van die volgende faktore op die Cu-inhoud van die blare is ondersoek: wortel-P, -Cu, en -N en grond-Cu. Hierdie resultate verskyn in Tabel 27. Slegs die wortel-N-inhoud toon

TABEL 27 - Meervoudige regressie data wat die bydrae van 'n aantal faktore (X) tot die blaar-Cu-gehalte (Y) aandui

(a) Variansie analise				
Bron van variasie	Vryheidsgrade	Som van kwadrate	Fout	Betekenisvolheid
X1: Wortel-P	1	21.55418	3.0336	NB
X2: Wortel-Cu	1	3.51419	0.4946	NB
X3: Wortel-N	1	46.63620	6.5637	*
X4: Grond-Cu	1	0.74789	0.1052	NB
Regressie	4	72.45247	2.5493	NB
Afwyking van regressie	20	142.10193		
Totaal	24	214.55440		

* - P 0.05

NB - nie-betekenisvol

(b) Meervoudige korrelasie koëffisiënt: $R = 0.5811$

(c) Meervoudige regressie vergelyking:

$$Y = -24.73858 X_1 + 0.00075 X_2 + 5.54593 X_3 - 0.00229 X_4 + 1.44627$$

'n betekenisvolle effek op die Cu-inhoud van die blare. 'n Toename in wortel-N gaan gepaard met 'n styging in blaar-Cu, soos ook met die enkelvoudige korrelasie van $r = 0.517$, aangetoon word. Hierdie verwantskap dui moontlik op die beweging van Cu as 'n Cu-N kompleks vanaf die wortels na die blare. Smith (1953) toon aan dat die akkumulasië van $\text{NH}_4\text{-N}$ in die wortels gepaard gaan met 'n akkumulasië van Cu. Smith & Specht (1953) beweer ook dat NH_4^+ die beweeglikheid van Cu^{++} in die plant verhoog. Die effek van N op die opname van Cu is verder ondersoek en word in Hoofstuk 4 bespreek.

3.5.4.2 Fosforgehalte

Die effek van 'n aantal faktore nl. wortel-P, wortel-Cu, grond-P en pH op die P-gehalte van die blare is ook met behulp van 'n meervoudige regressie analise (Tabel 28) bepaal.

'n Nie-betekenisvolle meervoudige korrelasie koëffisiënt (R) van 0.5831 is verkry. Uit die ondersoekte faktore het slegs die wortel-Cu-gehalte 'n betekenisvolle negatiewe effek gehad op die P-inhoud van die blare ($r = -0.482$). Die beweging van fosfor na die blare kan blykbaar verminder word deur 'n toename in die Cu-gehalte van die wortels. Hierdie effek kan te wyte wees aan die vorming van relatief onoplosbare Cu-fosfate in die wortels.

TABEL 28 - Meervoudige regressie data wat die bydrae van 'n aantal faktore (X) tot die P-gehalte (Y) van die blare aandui

(a) Variansie analise				
Bron van variasie	Vryheids-grade	Som van kwadrate	Fout	Betekenisvolheid
X1: Wortel-P	1	0.0000332	0.2060	NB
X2: Wortel-Cu	1	0.0013270	8.2215	**
X3: Grond-P	1	0.0002243	1.3899	NB
X4: pH	1	0.0000786	0.4867	NB
Regressie	4	0.0016632	2.5760	
Afwyking van regressie	20	0.0032282		
Totaal	24	0.0048914		

NB - nie-betekenisvol

** - P 0.01

(b) Meervoudige korrelasie koëffisiënt: $R = 0.5831$

(c) Meervoudige regressie:

$$Y = -0.039691 X_1 - 0.000045 X_2 - 0.000105 X_3 + 0.002661 X_4 + 0.123064$$

3.6 OPSOMMING

(i) Ongeveer die helfte van die hars-ekstraheerbare P van die boonste 30 cm grond, kom in die ondergrond (15-30 cm) voor.

(ii) Die 3M HCl-ekstraheerbare Cu van die bogrond (0-15 cm)

van ten minste 50% van die koperbespuite boorde is redelik hoog (>100 dpm). Verder bevat ongeveer die helfte van hierdie boorde ook reeds meer as 200 dpm Cu in die bogrond.

(iii) Die 0.2M oksalaat-oplossing ekstraheer byna net soveel Cu as die 3M HCl-oplossing uit hierdie gronde.

(iv) Die hoë wortel-Cu-gehaltes dui daarop dat die grond-Cu wel beskikbaar en opneembaar vir die wortels is. Hierdie Cu beweeg egter feitlik nie na die blare van die bome nie.

(v) 'n Blaar-Cu-gehalte van hoër as 16 dpm is onwaarskynlik vir normale bome.

(vi) Die 3M HCl-ekstraheerbare Cu-, Zn-, en Fe-fraksies korreleer goed met die wortelontledings vir die elemente.

(vii) Die hars-ekstraheerbare grond-P korreleer hoogsbetekenisvol met die wortel-P, maar nie met die blaar-P nie, wat daarop dui dat faktore in die plant verantwoordelik is vir die gebrek aan verwantskap tussen grond- en blaar-P.

(viii) Die C-inhoud van die bo- en ondergrond toon 'n hoogsbetekenisvolle positiewe verwantskap met die Cu- en Zn-gehalte van hierdie sones.

(ix) Die 25 Cu-bespuite boorde het gemiddeld 'n hoër N- en laer P-inhoud as die boorde van die algemene opname (Hoofstuk 2).

(x) 'n Styging in die N-gehalte van die wortels gaan gepaard met 'n styging in Cu-gehalte van die blare.

(xi) Akkumulasie van Cu in die wortels neig ook om die blaar-P-inhoud te verlaag.

(xii) Die Cu-gehalte van die wortels word verlaag met 'n styging in die P- en C-inhoud van die gronde.

(xiii) Die P-gehalte van die wortels word ook verlaag met 'n toename in grond-Cu.

DIE EFFEK VAN STIKSTOF OP DIE OPNAME VAN KOPER

4.0 INLEIDING

In Afdeling 3.5.4.1 is aangetoon dat met styging in die wortel-N-gehalte die blaar-Cu-gehalte ook sal styg. Dit skyn dus asof die beweging van koper in die plant verwant is aan die N-gehalte van die plant.

Volgens Menzel (1950) het die toediening van 300 pd NH_4NO_3 per acre nie die Cu-inhoud van hawer verhoog nie. Hemmingway (1962) daarenteen toon aan dat alle peile van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -toedienings 'n verhoging in die Cu-, Mn- en Fe-gehalte van garsplante tot gevolg gehad het. Volgens Bond & Hewitt (1967) kan 'n gebrek aan koper 'n verlaging in die % N in die blare veroorsaak.

Smith & Specht (1953) het beweer dat die vorm van die stikstof 'n effek het op die opname van koper deur sitrus. Hulle toon aan dat met al die stikstof in die NO_3 -vorm 'n blaarkopergehalte van 15.1 dpm verkry is, teenoor 19.3 dpm Cu wanneer slegs die helfte van die stikstof in NH_4 -vorm toegedien word. Of hierdie effek aan pH tewyte kon gewees het word nie aangedui nie.

Verskeie navorsers (Lees, 1948; Quastel & Scholefield, 1951 en Eno, 1953) het aangetoon dat koper 'n nadelige effek het op nitrifikasie. Hierdie effek is groter op minerale as op organiese gronde. Vetter & Teichmann (1968) het gevind dat 'n kombinasie van 10 kg Cu per hektaar met die hoogste N-peile 'n aansienlike hoër opbrengs vir grane gee, as in die afwesigheid

van koper. Die effek van N op die Cu-konsentrasie van die strooi is egter nie in al hul proewe konstant nie en kan die Cu-gehalte verhoog of selfs verlaag.

Weens die uiteenlopende bevindings en die resultate van Afdeling 3.5.4.1 is die huidige ondersoek onderneem om meer lig op die N-Cu verwantskap te werp.

In 'n bestaande veldproef is die effek van toenemende N-peile op die kopergehalte van die blare van sitrusbome bepaal. Hierdie proef het vir ongeveer 8 jaar tot en met 1967 jaarliks drie koperbespuitings teen swartvlek gekry, en het dus 'n hoë grond-Cu-gehalte.

In 'n potproef met 'n konstante N-peil van toediening is die verhouding van NH_4^+ -N tot NO_3^- -N gewissel om die invloed van toenemende NH_4^+ -peile op die opname van Cu^{++} deur hawerplantte te toets.

4.1 VELDPROEF ONDERSOEK

Vir die doel van hierdie ondersoek is 'n bestaande N-bemestingsproef in 'n valencia-boord gekies. In hierdie proef word verskillende peile van N in die vorm van kalksteenammonium-nitraat uitgetoets, asook tyd van toediening.

Vyf N-peile van 225, 450, 675, 900 en 1125 g N per boom word jaarliks toegedien. Aangesien hierdie boord weens herhaaldelike Cu-bespuitings reeds 'n aansienlike koperakkumulasie ondervind het, kan die effek van hierdie N-peile op die opname van Cu dus ondersoek word.

Blaarmonsters is gedurende Mei 1968 geneem en ontleed vir N, P, Cu, Zn en Fe. Aangesien koperbespuitings reeds vroeg in 1967 gestaak is, is die moontlikheid van koperkontaminasie van

die blaarmonsters uitgesluit. Grondmonsters is terselfdertyd tot 30 cm diepte geneem vir pH-bepalings.

4.1.1 Resultate en bespreking

Die volledige data verskyn in Tabel 8 van Aanhangsel B. Slegs die gemiddelde ontledingsdata word in Tabel 29 en Fig. 6 aangetoon.

TABEL 29 - Die effek van toenemende N-toedienings (N1 tot N5) op die grond-pH en blaarsamestelling van valencia's (gem. van 4 herhalings)

N-peile	Grond-pH	Blaarsamestelling		
		Cu (dpm)	P (%)	N (%)
N1	6.3	15.3	0.143	2.43
N2	5.8	18.4	0.125	2.53
N3	5.5	26.3	0.118	2.54
N4	5.4	25.5	0.115	2.67
N5	5.1	18.2	0.119	2.77

Tabel 29 toon dat 'n toename in die N-peile gepaard gaan met 'n verlaging van die grond-pH van 6.3 tot 5.1. Die N-gehalte van die blare styg ook van 2.43% na 2.77% met verhoogde N-toedienings, terwyl die P-gehalte daal van 0.143% tot 0.115%.

Volgens Fig. 6 is dit duidelik dat met die daling in pH van 6.3 tot 5.5 (N1 tot N3) die Cu-konsentrasie toeneem van 15.3 tot 26.3 dpm. Hierdie effek is te verwagte, aangesien Cu^{++} by

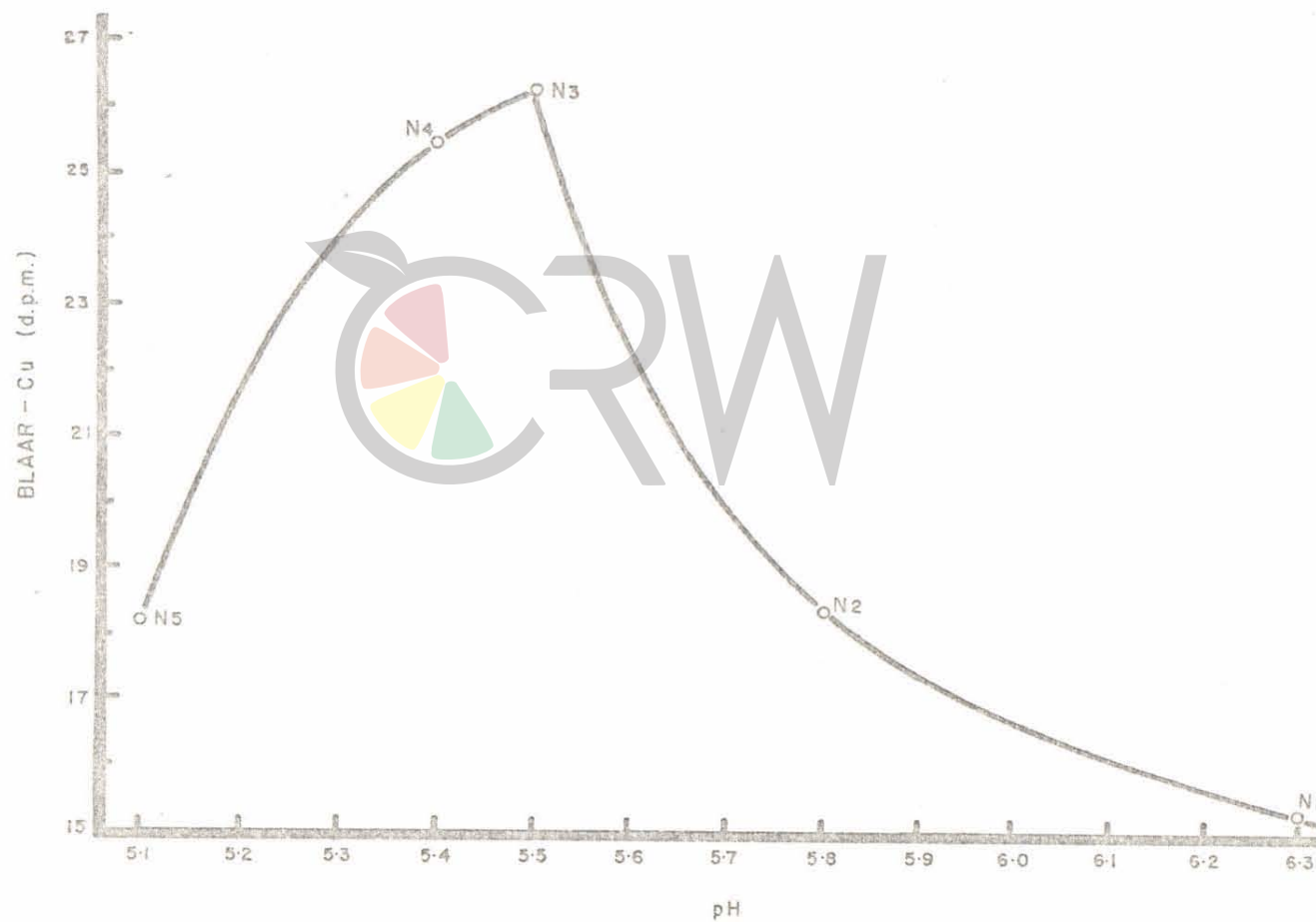


FIG. 6 DIE EFFEK VAN TOENEMENDE N-PEILE (N1-N5) OP DIE GROND-pH
(0-30 cm DIEPTE) EN DIE BLAAR-Cu GEHALTE

'n pH van ongeveer 4.2 begin presipiteer (vgl. Afdeling 7.1.2.2) en die Cu dus al minder beskikbaar sal wees by hoër pH-waardes. In die geval van die potproef met saailinge (Afdeling 6.2.2) het die Cu-konsentrasie van die bodele slegs gestyg met toeneemende Cu-peile indien die pH ook laag was (pH 5.3 en laer.) Hierdie gesamentlike effek van hoë Cu-toedienings en lae pH het egter die groei van die saailinge baie verswak. In hierdie veldproef is die groei van die bome by lae pH-waardes (pH 5.1) egter nie sigbaar geaffekteer nie, wat moontlik die daling van die Cu-konsentrasie (i.p.v. verdere styging) kan verklaar. Moontlik is slegs die vlakke wortels wat met die hoë Cu-konsentrasies in aanraking kom, beskadig, wat verdere opname van Cu kon verhinder. Volgens Reuther & Smith (1953) kan oormatige hoeveelhede Cu onder suurtoestande die wortels sodanig beskadig dat dit hul vermoë om elemente op te neem sal affekteer.

Die hoë Cu-gehaltes van 15.3 tot 26.3 dpm (Tabel 29) is veral opmerklik, want soos in Afdeling 3.3.2.1 aangetoon is, word 'n blaar-Cu-gehalte van hoër as 16 dpm selde onder normale omstandighede aangetref. Die rede vir hierdie hoë Cu-waardes is moontlik die kombinasie van hoë N-peile met relatief lae pH-waardes en 'n hoë grond-Cu-gehalte.

Die effek van pH en N is egter nie onderskeibaar in hierdie data nie. Die effek van N op die opname van koper kan slegs bepaal word indien die pH van die grond konstant gehou word. 'n Potproef is op hierdie basis onderneem soos in Afdeling 4.2 bespreek sal word.

4.2 INVLOED VAN DIE VORM VAN N OP Cu-OPNAME DEUR HAWER

'n Potproef is onderneem om te bepaal of die vorm van die stikstof (NH_4^+ of NO_3^-) 'n effek het op die opname van Cu deur

die wortels en translokasie daarvan na die bodele van die plant.

Deurgaans is gepoog om die pH konstant te hou deur die byvoeging van toenemende hoeveelhede kalk met styging in NH_4 -peile.

4.2.1 Metode van ondersoek

Vyf kilogram grond is per pot gebruik. Vier weke voor planting is die kalk met die grond gemeng op die basis dat 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.10 g CaCO_3 benodig om sy suurwerking teen te gaan (Bear, 1953). Om die Ca-toedienings konstant te hou is CaCl_2 bygevoeg. Kalium is toegedien as KNO_3 en as KCl met die doel om ook die totale Cl-toedienings (as CaCl_2 en KCl) konstant te hou. 'n Konstante toediening van 0.20 g N is deurgaans gemaak met afnemende hoeveelhede NH_4 -N en toenemende NO_3 -N (lg. as KNO_3), om die volgende peile te verkry: 100, 75, 50, 25 en 0% NH_4^+ as persentasie van die totale stikstof-toediening. Elke behandeling is vyf maal herhaal. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is toegedien teen 0.20 g per pot.

Tien hawerplantjies is per pot geplant en na 6 weke ge-oes. Beide die bodele en wortels is verwyder, gewas, gedroog en ontleed.

4.2.2 Resultate en bespreking

Die resultate van die potproef word in Tabel 30 aangedui. Wat die pH betref, is die suurwerking van die NH_4^+ redelik suksesvol teengewerk en varieer die pH slegs van 5.30 tot 5.57.

Volgens hierdie resultate het die vorm van die stikstof geen effek op die bogrondse- of wortelopbrengs gehad nie.

Arnon (1950) het beweer dat NH_4^+ -N 'n toename van vier- tot agt-

voudig in die opbrengs van garsplante gee in vergelyking met NO_3^- as bron van stikstof. In die huidige ondersoek het selfs die N-inhoud van die bodele nie veel verskil tussen NH_4^+ - en NO_3^- -stikstof nie. Die kopergehalte van die bodele het baie konstant gebly en slegs gevarieer tussen 15.4 en 16.8 dpm. Die wortel-

TABEL 30 - Effek van toenemende NH_4^+ -peile (% van die totale N) op die grond-pH, groei en samestelling van hawerplante (gem. van 5 herhalings)

NH_4^+ -peile	Grond-pH	Bodele			Wortels	
		Gewig (g/pot)	N (%)	Cu (dpm)	Gewig (g/pot)	Cu (dpm)
100	5.50	10.69	1.95	15.9	3.31	78.6
75	5.42	11.00	1.69	16.0	4.01	75.5
50	5.30	10.96	1.78	15.4	3.74	67.0
25	5.33	10.53	1.99	16.8	4.09	74.3
0	5.57	11.35	1.98	15.6	4.12	70.0

koper het 'n groter variasie getoon, maar geen neiging te wyte aan die persentasie NH_4^+ -N nie.

Uit hierdie resultate kan dus afgelei word dat, wat hawer betref, die vorm van stikstof (NH_4^+ of NO_3^-) geen effek het op (a) die opbrengs van die plante en (b) die opname van Cu deur die wortels en translokasie daarvan na die bodele van die plante nie.

4.3 OPSOMMING

Hierdie ondersoek het aangetoon dat die effek van stikstof

op die opname van koper waarskynlik indirek kan wees, as gevolg van die verlaging van die pH van die grond deur NH_4^+ . Die N-gehalte van die wortels as sulks mag egter wel 'n effek hê op die translokasie van koper na die bodele van die plant, soos in Afdeling 3.5.4.1 aangetoon is.

Die vorm van die stikstof (NH_4^+ of NO_3^-) het geen effek gehad op die opname van koper deur hawerplante nie. Hierdie resultate is teenstrydig met die bevindings van Smith & Specht (1953) dat die vorm van stikstof wel 'n effek het op die opname van koper.



HOOFSTUK 5

DIE EFFEK VAN OORMAAT GRONDKOPER OP SITRUSWORTELS

5.0 INLEIDING

Volgens die wortelontledings (Afdeling 2.1.4 en 3.4) word grondkoper in groot hoeveelhede deur wortels geakkumuleer. Die doel van hierdie wortelstudie was om te bepaal waar en in watter vorm die koper in die wortels akkumuleer. Die effek van hoë wortelkoper op die K.U.K. van die wortels is ook ondersoek. Vir hierdie ondersoek is van droë gemaalde wortels gebruik gemaak, asook van vars wortels. Deur middel van mikroskopiese snitte is verder gepoog om die effek van oormatige hoeveelhede koper op die morfologie van die wortels te bepaal.

Die moontlikheid dat die koperakkumulase op die oppervlakte van die wortels as 'n presipitaat voorkom en nie in die weefsels van die wortels nie, is ondersoek. Met behulp van 'n ekstraksie-prosedure is gepoog om te onderskei tussen die gepresipiteerde-uitruilbare- en gebonde koperfraksies. Die uitruilbare koperfraksie is beskou as dié koper wat deur die uitruilposisies van die wortels (a.g.v. negatiewe ladings) geadsorbeer is en dus met 'n soutoplossing verplaasbaar moet wees. Die gebonde koperfraksie is dié fraksie wat nie met matige ekstraheermiddels verwyder word nie.

5.1 DROË GEMAALDE WORTELS

5.1.1 Fraksionering van koper in die wortels

Vir hierdie ondersoek is van die veselwortels (<1 mm deursnit) gebruik wat vir 'n vorige ondersoek (Afdeling 3.4) versamel is. Hierop is die uitruilbare-, gepresipiteerde- en totale koper bepaal.

5.1.1.1 Metode van ondersoek

Droë gemaalde wortels (0.500 g) is vir 5 minute geskud met 200 ml 0.01M CaCl_2 -oplossing en gefiltreer deur 'n sinterglastregter. Hierdie proses word herhaal. Hierna word die materiaal skoon-gewas met gedistilleerde water, die wasoplossing en die twee ekstrakte bymekaar gevoeg en opgemaak na 500 ml. Die koper in hierdie ekstrak verteenwoordig die uitruilbare koperfraksie.

Die geadsorbeerde kalsium en gepresipiteerde koper word dan met twee 200 ml 0.01N HCl porsies verplaas. Soos tevore word vir 5 minute geskud en die twee ekstrakte saam opgemaak na 500 ml vir die bepaling van Ca en Cu.

Uit hierdie bepaling word dus (a) die uitruilbare- en (b) die gepresipiteerde-koper verkry, asook (c) die geadsorbeerde kalsium wat die K.U.K. voorstel. Wanneer (a) plus (b) van die totale Cu-gehalte afgetrek word, word die gebonde koperfraksie verkry.

Bogenoemde metode van ekstraksie is basies dieselfde as die van Carpenter & Lambeth (1967) vir die bepaling van wortel-K.U.K., behalwe dat die wortels eers met HCl geëkstraheer word voor die CaCl_2 -ekstraksie. Hierdie metode is later gebruik (vgl. 7.2.1.2), maar kon nie in hierdie ondersoek gevolg word nie, omdat die eerste HCl-ekstraksie beide die gepresipiteerde en geadsorbeerde koper sou verplaas wat 'n skeiding van die twee fraksies dus onmoontlik sou maak.

TABEL 31 - Koperfraksies, K.U.K. van veselwortelmonsters en ooreenstemmende blaar- en grond-Cu
waardes

No.	Koperfraksies (dpm)				K.U.K. (me/100 g)	Blaar-Cu (dpm)	Grond-Cu (dpm)
	Uitruilbare-	Gepresipiteerde-	Gebonde-	Totale-			
1	119.2	264.0	68.8	452.0	61.0	5.8	262.0
2	90.2	158.2	94.6	343.0	57.0	10.5	134.5
3	206.0	332.0	244.0	782.0	58.9	8.2	459.3
4	102.4	114.0	55.6	272.0	48.0	8.2	59.0
5	118.6	164.0	74.4	357.0	48.0	4.9	66.6
6	104.4	161.4	56.4	322.0	63.9	4.6	202.3
7	162.6	181.6	145.8	490.0	61.0	5.3	218.3
9	45.6	74.0	37.4	157.0	47.0	5.8	72.3
10	134.4	213.6	179.0	527.0	67.0	12.3	198.5
11	119.2	156.8	93.0	369.0	62.0	7.0	379.3
18	103.2	118.6	66.2	288.0	50.2	10.4	111.3
21	96.8	103.2	94.0	294.0	51.8	5.9	207.8
22	127.0	170.0	138.0	435.0	57.0	11.3	220.0
23	168.6	294.0	152.4	615.0	64.8	8.2	99.3
24	131.4	179.2	58.4	369.0	57.0	4.5	51.0
Gem.	122.0	179.0	103.9	404.8	57.0	7.5	182.8
%	30.1	44.2	25.7	100.0			

5.1.1.2 Resultate en bespreking

Die resultate word in Tabel 31 aangetoon. Gemiddeld 122 dpm Cu (45 tot 206 dpm) of 30% van die totale koperinhoud van die wortels is geredelik uitruilbaar deur 0.01M CaCl_2 . Deur die 0.01N HCl ekstraksie word 'n verdere gemiddelde van 179 dpm Cu (74 - 332 dpm) of 44% van die totale koperinhoud opgelos. Hierdie fraksie word beskou as gepresipiteerde koperbindings van onbekende samestelling. Die gedeelte van die koper, ongeveer 26% van die totaal, wat nie deur of CaCl_2 of HCl verplaas word nie, word beskou as organies gebonde koper.

Die verwantskap tussen die verskillende koperfraksies onderling en met die blaar-Cu is met behulp van korrelasies bepaal. Hierdie data word in Tabel 32 weergegee.

Volgens die korrelasie-data is al die wortel-koperfraksie onderling verwant. Hierdie verwantskap dui ook waarskynlik op die feilbaarheid van 'n ekstraksie-prosedure, naamlik dat die verskillende fraksies nie duidelik begrens is nie. Verder is hierdie fraksies nie verwant aan die blaar-Cu nie.

TABEL 32 - Korrelasie koëffisiënte wat die verwantskap tussen die koperfraksies in die wortel, die blaar-Cu en die wortel-K.U.K. aandui

Koperfraksie	Gepresipiteerd	Gebonde	Totale	Blaar-Cu	Wortel-K.U.K.
Uitruilbaar	0.851**	0.827**	0.944**	0.092	0.549*
Gepresipiteerd	-	0.724**	0.939**	0.111	0.644**
Gebonde	0.724**	-	0.907**	0.437	0.518*
Totale	0.939**	0.907**	-	0.236	0.623*

P (0.05), $r = 0.514$

P (0.01), $r = 0.641$

Die K.U.K. van die wortels, soos aangedui in Tabel 31, is hoog (gem. 57.0 me/100 g) in vergelyking met die 23 tot 32 me/100 g verkry deur Smith & Wallace (1954). Die uitermate hoë K.U.K.-waardes hier verkry is moontlik te wyte aan die maal-effek (vgl. Afdeling 5.3) en die feit dat die wortels nie vooraf met HCl geëkstraheer is, soos deur die meeste metodes vir wortel K.U.K.-bepaling (o.a. dié van Carpenter & Lambeth, 1967) voorgeskryf word nie. Smith & Wallace (1956) verklaar dat die suurekstraksie vooraf noodsaaklik is omdat presipitate en soute op of in die worteloppervlaktes eers verwyder moet word. In die prosedure wat hier gevolg is, word 'n deel van die Ca^{++} waarskynlik op die oppervlakte van die wortels geadsorbeer en/of gepresipiteer deur die afskeidings van die wortels. Dieselfde sal heelwaarskynlik met die koper wat onder natuurlike toestande met die wortels in aanraking kom, gebeur. Brams (1969) toon m.b.v. 'n elektronmikroskoop op die teenwoordigheid van 'n slymagtige lagie van 2 mikron dik op die oppervlakte van voedingswortels. Hy verklaar egter dat hierdie lagie deur een ekstraksie met 1N NH_4Cl verwyder kan word en dat 17% van die totale wortel Ca en 3% van die Cu in hierdie ekstraksie voorkom. Van hierdie data kan afgelei word dat 'n spoelproses met HCl onnodig is. Die groot K.U.K.-waardes wat in die huidige ondersoek verkry is, is dus moontlik slegs aan die maal-effek te wyte.

Smith & Wallace (1954) verklaar ook dat die grootte van die K.U.K. van sitruswortels bepaal word deur die cultivars. In die huidige ondersoek is hoofsaaklik van valencia bo-stamme op growwe-skil-suurlemoen onderstamme gebruik gemaak, maar verskeie onderstamme kon egter nie geïdentifiseer word nie.

In 'n latere publikasie het Smith & Wallace (1956) aangetoon

dat saailingwortels 'n K.U.K. van tot 54 me/100 g kan hê in vergelyking met die 30 me/100 g van volwasse bome se wortels. Die verskille word toegeskryf aan die ontwikkeling en grootte van die wortels. Deur die K.U.K.-waardes egter op oppervlaktebasis uit te druk (i.p.v. gewigsbasis) sal hierdie verskille uitgeskaal word. Hulle verklaar egter dat indien ewegroot wortels van dieselfde spesie (bv. sitrus) uitgesoek word, die K.U.K.-waardes wel op gewigsbasis vergelyk kan word. Uit hierdie oogpunt is die data verkry in die huidige ondersoek wel vergelykbaar, aangesien die wortels op 'n dikte basis uitgesoek is, d.i. < 1 mm deursnit.

Die korrelasie data (Tabel 32) toon ook 'n positiewe verwantskap tussen die wortel-K.U.K. en die koperfraksies. Wanneer monster no. 3 uitgelaat word, word 'n hoogsbetekenisvolle verwantskap ($r = 0.775$) tussen totale wortelkoper en wortel-K.U.K. verkry. Uit hierdie data is dit duidelik dat 'n oormatige koperkonsentrasie die wortel-K.U.K. vergroot (vgl. Afdeling 5.2.2.)

Crooke (1958) vind dat die toediening van koper die K.U.K. van hawerwortels vergroot vanaf 15.6 na 18.0 me/100 g, terwyl die K.U.K. van ertjie- en tamatie-wortels verlaag word, geen verklaring word hiervoor aangebied nie.

In 'n verdere ondersoek is van vars ongemaalde wortels gebruik gemaak om die effek van koper op die K.U.K. op beide gewigs- en oppervlakte basis te kan vergelyk. Hierdie wortels is ook soos tevore geëkstraheer om die uitruilbare-, gepresipiteerde- en gebonde Cu-fraksies te onderskei.

5.2 VARSWORTELEKSTRAKSIES

In hierdie ondersoek is net soos in die geval van die studie met droë gemaalde wortels (Afdeling 5.1), ook gepoog om te bepaal in watter vorm die koper akkumuleer en wat die effek van hoë koper op die K.U.K. van die wortels is. In hierdie geval kon die K.U.K.-waardes op beide gewigs- en oppervlaktebasis vergelyk word.

5.2.1 Metode van ondersoek

5.2.1.1 Fraksionering van koper in die wortels en die effek van koper op die K.U.K.

Vir hierdie ondersoek is drie vars wortelmonsters gekies wat 'n wye reeks van kopergehaltes verteenwoordig (Tabel 33). Elke monster is in twee fraksies volgens dikte verdeel, nl. (a) < 0.5 mm en (b) 0.5 tot 2.0 mm deursnit. Monster (b) is opgesny in 3 cm lengtes en die soortelike oppervlakte van elke monster is bereken ($2 \pi rh$).

Een gram van die vars wortels, (a) en (b) is in elke geval behandel soos beskryf in Afdeling 5.1.1.1 en die onderskeie koperfraksies bepaal. In hierdie geval is die totale koperinhoud nie op aparte monsters bepaal nie. Daarom is die residu van die monsters na die ekstraksies met HNO_3 en HClO_4 suurmengsel verteer en ontleed vir die oorblywende koperinhoud.

5.2.2 Resultate en bespreking

Die data in Tabel 33 dui aan watter persentasie van die wortelkoper uitruilbaar, gepresipiteer en gebonde is.

Die totale kopergehalte van die fyn wortels van monster A (21.2 dpm Cu) dui daarop dat weinig akkumulasie van koper hier

TABEL 33 - Die fraksionering van die koper in vars wortels* en die K.U.K.

Monster No.	Koperfraksie (dpm)				Fraksie as % van die totaal				K.U.K.	
	Uitruil- bare-	Gepresi- piteerde-	Gebonde-	Totale-	Uitruil- bare-	Gepresi- piteerde-	Gebonde	me/100 g	me/m ²	
(a) A	2.0	7.1	12.1	21.2	9.4	33.5	57.1	3.0	-	
B	7.1	44.0	51.5	102.6	6.9	42.9	50.2	4.2	-	
C	8.4	58.2	68.4	135.0	6.2	43.1	50.7	4.2	-	
(b) A	0.9	4.6	5.6	11.1	8.1	41.4	50.5	1.8	2.60	
B	1.6	21.6	19.5	42.7	3.7	50.6	45.7	2.7	3.52	
C	3.8	41.9	26.8	72.5	5.2	57.8	37.0	2.3	3.38	
Gem.	4.0	29.6	30.6	64.2	6.6	44.9	48.5			

* Konsentrasie uitgedruk op vars gewigsbasis

(a) = fyn wortels (<0.5 mm deursnit)

(b) = growwe wortels (0.5 - 2.0 mm deursnit)

plaasgevind het. Die 21.2 dpm Cu op vars gewigsbasis is ongeveer 120 dpm op droë basis (82% voginhoud). Monster B en C verteenwoordig wortels waarin heelwat koper geakkumuleer het. Op 'n droë gewigsbasis bereken bevat hierdie wortels meer as 500 dpm Cu (vgl. Tabel 31).

Dit is veral opmerklik dat die persentasie uitruilbare koper van beide die fyn en growwe wortels van monster A beduidend groter is as dié van die monsters met die hoë kopergehalte. Dieselfde geld ook vir die gebonde koperfraksie.

In die ondersoek (Afdeling 5.1) waarin droë gemaalde wortels gebruik is, is gevind dat 26% van die totale koper in die gebonde vorm was, teenoor die ongeveer 49% in die geval van die heel vars wortels. Dié verskil kan moontlik aan die maal-effek toegeskryf word wat groter oppervlakktes blootstel vir uitruiling van Cu^{++} . Die gepresipiteerde koperfraksie (HCl-oplosbaar) bedra 44% in die geval van die droë gemaalde wortels en ongeveer 45% in die geval van die vars fyn wortels. Verder is slegs ongeveer 6.6% van die totale koper van hierdie vars wortels uitruilbaar. Oormatige hoeveelhede koper sal dus veral deur die fyn wortels opgeneem kan word in 'n nie-uitruilbare vorm. Hierdie koperfraksie is moontlik verantwoordelik vir die toksisiteit van koper vir die wortels.

Die K.U.K.-waardes (gewigsbasis) in Tabel 33 dui daarop dat 'n hoë kopergehalte in beide die fyn en growwe wortels 'n verhoging van ongeveer 40% in die K.U.K. van die wortels teweegbring. Hierdie data bevestig die bevindings van Afdeling 5.1.1.2 dat 'n styging in Cu-inhoud die wortel-K.U.K. verhoog.

Die fyn wortels het ook in elke geval 'n aansienlike hoër K.U.K. as die growwe wortels. Om hierdie rede is dit duidelik dat 'n betroubare vergelyking van die K.U.K. van sitruswortels, soos o.a. beïnvloed deur kopertoksisiteit, nie getref kan word op wor-

telmonsters van onbepaalde dikte nie. Smith & Wallace (1956) toon aan dat fyn wortels ongeveer tweemaal die K.U.K. het van growwe wortels wanneer die resultate op gewigsbasis bereken word. Hierdie verskille kan slegs uitgeskakel word deur die K.U.K. op oppervlaktebasis te bereken.

Verder het Crooke (1958) ook aangetoon dat Cu- en Ni-oormaat plantwortels 'n sogenaamde doringdraad voorkoms gee. Die wortels is swak vertak en die vertakkings is kort en dik. Indien hierdie tipe wortels op 'n gewigsbasis vergelyk word met goedvertakte wortelmonsters met 'n groot persentasie fyn veselwortels, sal 'n K.U.K.-vergelyking nie betroubaar wees nie. Plaat 3 (Afdeling 5.4) toon duidelik die effek op sitruswortels van die Nelspruit-omgewing.

Om die K.U.K. van sitruswortels betroubaar te bepaal, is dit duidelik dat die effek van koper op die vertakking van die aktiewe wortels, wat gewoonlik vir K.U.K. bepaling gebruik word, op een of ander manier geëlimineer moet word. Dit kan op een van twee maniere gedoen word, nl. of vergelykende wortelmonsters moet binne nou perke van dikte uitgesoek word, of die K.U.K. moet op 'n oppervlaktebasis bereken word.

Met die oog hierop is submonsters van die drie growwe wortelmonsters (0.5 tot 2 mm) noukeurig gemeet en opsigte van dikte om die soortelike oppervlakte te bepaal. Die K.U.K. van hierdie monsters bereken op oppervlaktebasis (Tabel 33) bevestig die effek van koperoormaat op die K.U.K. op gewigsbasis. 'n Aansienlike toename, vanaf 2.6 me vir die lae kopermonster tot 3.38 en 3.52 me/m² vir die hoë kopermonsters onderskeidelik, word aangetoon. Uit 'n praktiese oogpunt sal dit dus geriefliker wees om die wortels op 'n dikte basis uit te soek en die K.U.K. dan op gewigsba-

sis uit te druk.

5.3 DIE EFFEK VAN DIE VOORAFBEHANDELING OP DIE BEPALING VAN K.U.K. VAN WORTELS

Aangesien in die voorafgaande ondersoek gebruik gemaak is van onderskeidelik droë, gemaalde wortelmateriaal en vars onge-
maalde wortels het daar twyfel ontstaan of hierdie resultate on-
derling vergelykbaar is. Schuffelen & Middelburg (1954) het droë,
gemaalde wortels gebruik, terwyl verskeie navorsers slegs van
heel wortels gebruik gemaak het (o.a. Williams & Coleman, 1950;
Crooke, Knight & Macdonald, 1960 en Brams, 1967). Ten einde die
effek van oormatige koper op die wortels, veral ten opsigte van die
K.U.K., meer betroubaar te evalueer, is besluit om die maal-effek
op die bepaling van die K.U.K. uit te toets.

5.3.1 Metode van ondersoek

Vir hierdie ondersoek is vars wortelmonsters van < 1 mm en
1 - 2 mm deursnit gebruik. Die K.U.K. is volgens die metode van
Carpenter & Lambeth (1967) op (a) heel en (b) fyngekerfde fraksies
van die wortels gedoen. Die resultate word uitgedruk op beide
vars- en droë gewigsbasis.

5.3.2 Resultate en bespreking

In Tabel 34 word die effek van maal op die K.U.K. van fyn-
en growwe wortels aangetoon. Deur die fyn wortels (< 1 mm deur-
snit) te maal (fyn te kerf) word die K.U.K. met ongeveer 'n kwart

TABEL 34 - Die effek van maal op die K.U.K. van fyn en growwe wortels (gem. van 3 bepalings)

Dikte van wortels	K.U.K. (me/100 g)		Maal-effek
	Heel	Gemaal	
a. Vars gewigsbasis			
Fyn (< 1 mm)	5.5	6.7	+22%
Grof (1-2 mm)	3.4	6.8	+100%
b. Droë gewigsbasis *			
Fyn (< 1 mm)	30.8	38.6	+25%
Grof (1-2 mm)	12.4	28.6	+131%

*Voggehalte: Fyn wortels = 82.1%
Growwe wortels = 72.5%

vergroot en in die geval van die growwe wortels met ten minste 100%. Die gevolg is dus dat die verskil in K.U.K. tussen fyn- en growwe wortels aansienlik verminder word. Op vars gewigsbasis is byna geen verskil waarneembaar nie, terwyl op droë gewigsbasis 'n verskil van ongeveer 35% nog bestaan. Wat ook veral opmerklik is, is dat wat die heel wortels betref, die verskil in K.U.K. tussen fyn en grof vergroot word deur die data op 'n droë gewigsbasis uit te druk. Die dikte van wortels is dus baie belangrik wanneer die K.U.K. op droë gewigsbasis bereken word. In hierdie geval moet die wortelmonster binne nou perke van dikte uitgesoek word, om betroubare resultate te verkry.

Die veiligste basis vir die vergelyking van die K.U.K.-waardes van wortels waarvan die dikte verskil is dus blykbaar deur ge-

bruik te maak van vars fyngekerfde wortels en die resultate op 'n vars gewigsbasis uit te druk. In hierdie geval het die dikte van die wortels weinig effek op die resultate.

Die hoë K.U.K.-waardes wat in Afdeling 5.1.1.2 verkry is kan dus aan die maal-effek, (vgl. Tabel 34) toegeskryf word.

5.4 DIE EFFEK VAN Cu-OORMAAT OP DIE MORFOLOGIE VAN SITRUSWORTELS

Verskeie navorsers (o.a. Smith, 1953; Fiskell & Brams, 1966; en Brams, 1967) het reeds probeer bepaal waar oormatige hoeveelhede Cu deur die wortels geakkumuleer word en wat die effek van hierdie Cu op die morfologie van die wortels is. Crooke (1958) verklaar dat hoë Cu die wortels 'n doringdraadagtige voorkoms gee, met kort puntige sywortels. Volgens Smith & Specht (1954) sterf sitruswortels af by 'n Cu-gehalte van 800 dpm. Brams (1967) verklaar dat meer as 100 dpm Cu (op vars gewigsbasis, di. $\pm$ 550 dpm op droë gewigsbasis) in die wortels die groei van laterale wortels tot ongeveer 3 mm sal beperk.

Smith (1953) toon aan dat die hele korteks betrokke is by die akkumulasie van swaarmetale en dat die endodermis die hoogste konsentrasie van Cu en Zn bevat. Fiskell & Brams (1966) kom tot die gevolgtrekking dat die koper veral akkumuleer op die buitenste wortelselle of epidermis van die voedingswortels.

Met behulp van 'n elektronmikroskoop toon Brams (1967) dat Cu-toksisiteit gepaard gaan met strukturele abnormaliteite in die selwande van die xileem weefsel. Hy verklaar verder dat Cu-toksisiteit blykbaar veral die jong wortelweefsels affekteer.

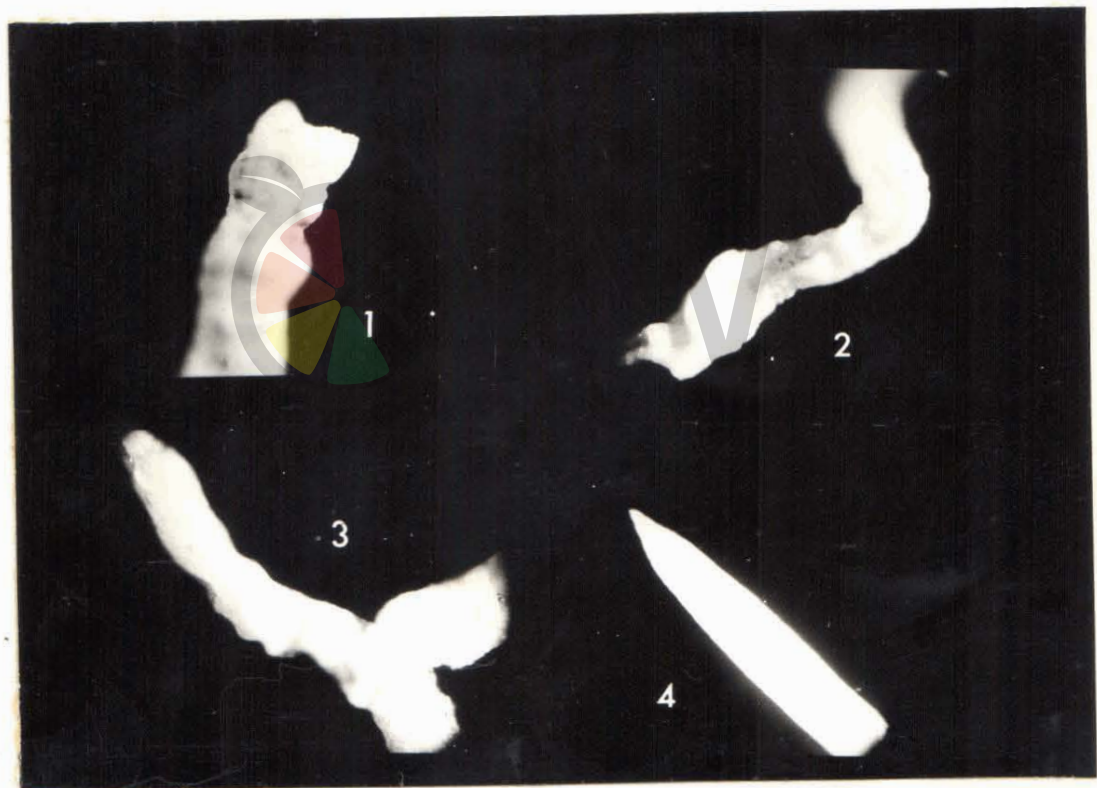
In die huidige ondersoek is wortels met 'n hoë Cu-gehalte,

wat voorkoms betref, vergelyk met wortels met 'n lae Cu-inhoud. Foto's van hierdie wortels verskyn in Plaat 3 en toon duidelik die verskil tussen die normale (no. 4) en abnormale (nos. 1 tot 3) wortels aan. Die hoë Cu-wortels is deurgaans afgestomp en verdik en geen normale groeipunt bestaan meer nie. Hiervan kan afgelei word dat hierdie wortels dus ook nie meer lengtegroei sal hê en sy normale funksie sal kan verrig nie.

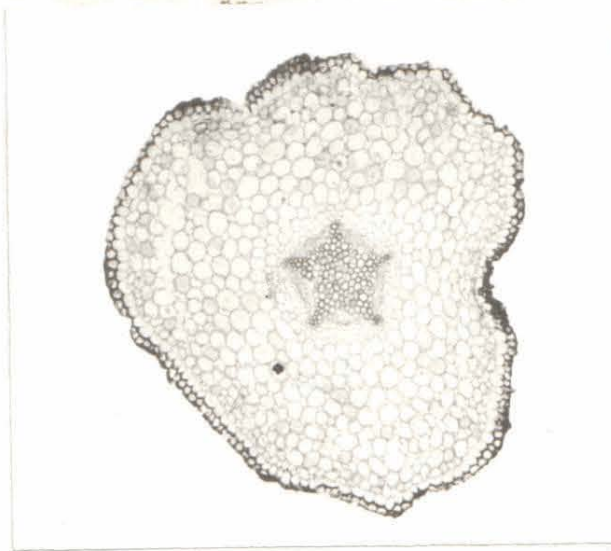
Ten einde meer lig op die effek van hoë Cu op die morfologie van die wortels te werp, is 'n aantal mikroskoopsnitte van wortels met (a) 100 dpm (b) 360 dpm en (c) 780 dpm Cu respektiewelik, voorberei. Hierdie snitte is gemaak en gekleur volgens die tegniek van Johansen (1940). Met behulp van 'n fotomikroskoop is foto's van 'n aantal van hierdie snitte geneem (Plate 4 en 5). Deurgaans is snitte van ongeveer dieselfde dikte wortels (± 1 mm deursnit) gemaak ten einde vergelyking te vergemaklik. Plaat 4 toon 'n dwarsdeursnit van die wortels en Plaat 5 'n 800 maal vergroting van die korteksselle.

Wat veral opmerklik is, is die verskil in mate van sekondêre xileem vorming (Plaat 4) by dieselfde dikte wortels. In die geval van die wortels met 360 dpm Cu is die xileem vorming net waarneembaar, terwyl by 780 dpm Cu reeds 'n aansienlike hoeveelheid sekondêre xileem gevorm is. Hierdie effek van oormatige Cu-konsentrasies is waarskynlik verantwoordelik vir die verdikking van die wortels wat gewoonlik met hoë Cu geassosieer word (vgl. Plaat 3 en Crooke, 1958).

In Plaat 5 word die effek van hoë Cu op die korteksselle aangetoon. Met styging in wortel-Cu-gehalte (a na c) word die korteksselle opgelos en groter intersellulêre lugruimtes gevorm. Die aantal sellae waaruit die korteks saamgestel is verminder van



PLAAT 3 — Die effek van Cu-oormaat op sitruswortels
(4 = normale wortel)



(a)

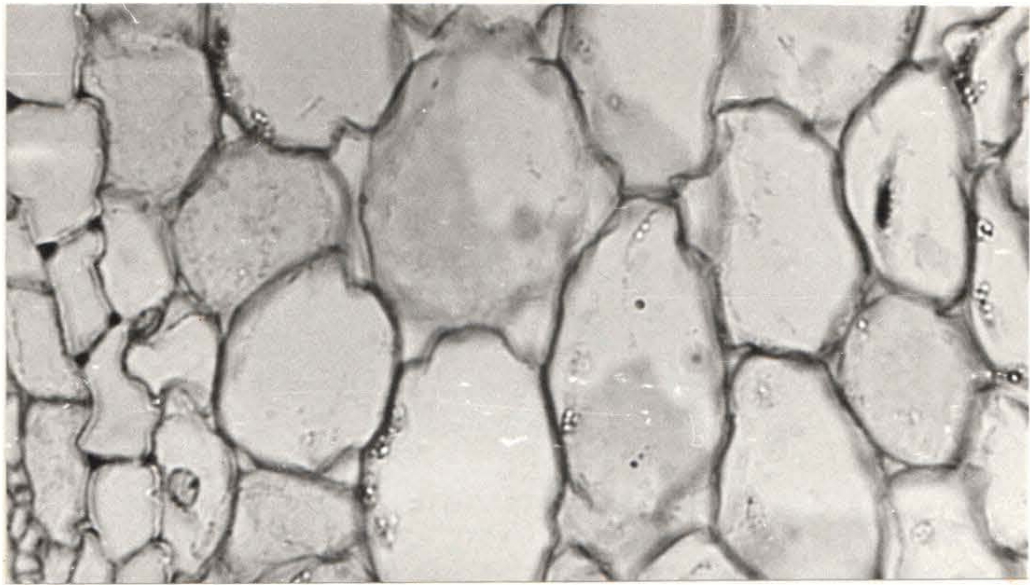


(b)

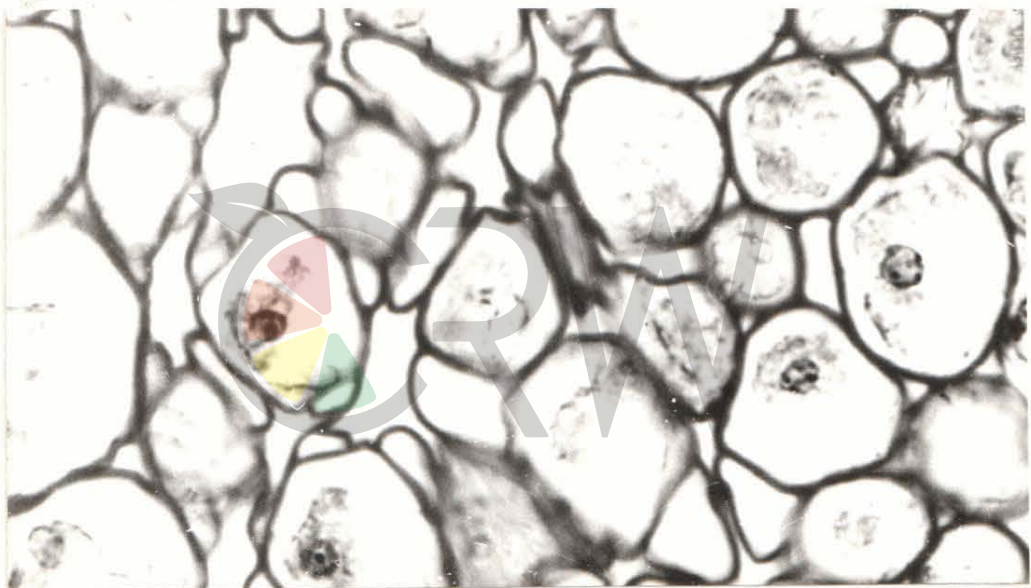


(c)

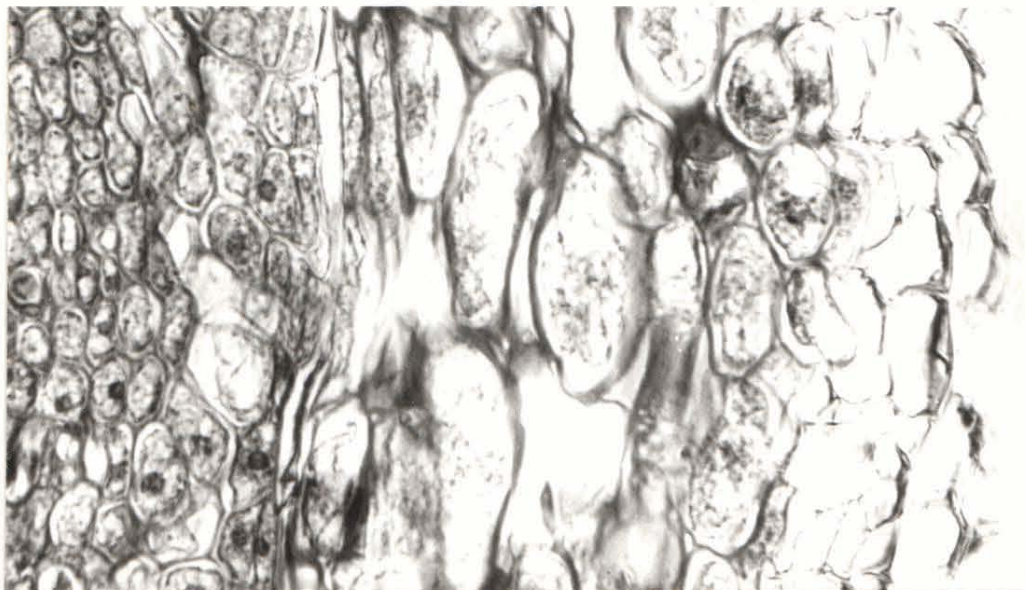
PLAAT 4 — Dwarsdeursnit van citruswortels, met
 (a) = 100 dpm Cu,
 (b) = 360 dpm Cu en
 (c) = 780 dpm Cu



(a)



(b)



(c)

PLAAT 5 — Korteksselle van citruswortels (800 maal vergroot)

ongeveer 12 met 100 dpm Cu na ongeveer 6 met 780 dpm Cu.

Uit hierdie ondersoek kon nie vasgestel word in watter deel van die wortel die Cu akkumuleer nie. Die uitruilbare- en gepresipiteerde Cu waarna in Afdeling 5.2.2 verwys word kan waarskynlik met die epidermis van die wortel geassosieer word. Die gebonde Cu daarenteen sal moontlik dieper in die wortel bv. in die korteks aangetref word.

5.5 ALGEMENE BESPREKING

Die doel van hierdie ondersoek was om te bepaal in watter vorm (uitruilbaar, gepresipiteerd of gebonde) Cu deur die wortels geakkumuleer word en wat die effek van oormatige hoeveelhede Cu op die wortels is.

Vir hierdie ondersoek is van droë gemaalde en vars wortels gebruik gemaak. Wat die droë gemaalde wortels betref was 30% van die totale Cu uitruilbaar en 26% in gebonde vorm, teenoor die 6.6% uitruilbare en 49% gebonde Cu in die geval van die heel vars wortels. Deur die wortels te maal word dus nie 'n betroubare beeld verkry van die vorm waarin die Cu voorkom nie.

'n Toename in die Cu-gehalte van die wortels het deurgaans gepaard gegaan met 'n toename in die K.U.K. van die wortels. Hierdie effek is op beide oppervlakte- en gewigsbasis gevind. Die verskil in K.U.K.-waardes tussen fyn- en growwe wortels dui ook daarop dat wortel-K.U.K. liefst op oppervlakte basis bereken moet word, of so nie moet die wortels binne nou perke van dikte uitgesoek word.

'n Ondersoek na die effek van maal op die K.U.K. van die wortels het aangetoon dat die K.U.K. met van 25% tot 100% vergroot word, afhangende van die oorspronklike dikte van die wortels. Die

relatief groot K.U.K.-waardes van die droë gemaalde wortels (Afdeling 5.1.1.2) is dus grootliks te wyte aan die maal-effek. Indien die K.U.K. van wortels van verskillende diktes vergelyk moet word en die oppervlaktes nie bepaal kan word nie, moet die wortels fyn gekerf word en die K.U.K.-waardes liefers op vars gewigsbasis vergelyk word.

'n Kenmerk van Cu-toksisiteit is dik, stomp wortels met misvormde groeipunte (Plaat 3). 'n Morfologiese ondersoek het aangetoon dat hoë Cu blykbaar die sekondêre diktegroei van die wortels versnel (Plaat 4) en moontlik ook tot abnormale korteksselle aanleiding kan gee (Plaat 5). Hierdie aspekte behoort verder ondersoek te word, om meer lig te werp op die nadelige effek van hoë Cu-konsentrasies op die groei en funksionering van sitruswortels.

Uit hierdie ondersoek blyk dus dat Cu-toksisiteit gepaard gaan met wortel abnormaliteite, wat moontlik tot probleme met die opname van voedingselemente o.a. P kan aanleiding gee (vgl. Afdeling 3.5.2.1). So byvoorbeeld is die voorkoms van ysterchlorose deur Reuther & Smith (1954) aan oormatige hoeveelhede grondkoper gewyt.

Hierdie ondersoek is voortgesit om die effek van hoë Cu-toedienings op die groei en samestelling van sitrussaailinge te bepaal.

DIE EFFEK VAN KOPERTOEDIENINGS OP DIE
GROEI VAN SITRUSSAAILINGE

6.0 INLEIDING

Uit voorgaande resultate en resultate verkry deur ander navorsers (o.a. Reuther & Smith, 1952, 1954; Reuther, Smith & Scudder, 1954), blyk dit duidelik dat koperakkumulasie in die grond as gevolg van jarelange koperbespuitings 'n toksiese effek op sitrusbome het. Dit is volgens Brams (1967) veral die jong aktiewe wortels wat nadelig beïnvloed word. Smith & Specht (1954) toon aan dat afsterwing van die wortels in akute gevalle kan voorkom. In die huidige ondersoek (Afdeling 3.0) is ook aangetoon dat bespuiting met koper afsterwing van takke van bome onder boordtoestande kan veroorsaak.

Aangesien die ondersoekte boorde 'n wye verskeidenheid van boordpraktyke, grondtoestande en klimaatstoestande verteenwoordig, kan 'n objektiewe vergelyking en beoordeling moeilik gemaak word. Die geskiedenis van hierdie boorde is ook nie altyd bepaalbaar nie, soos byvoorbeeld die intensiteit van koperbespuitings.

Daar is derhalwe besluit om onder gekontroleerde toestande 'n ondersoek te onderneem om die effek van kopertoedienings op die groei en samestelling van sitrussaailinge te bepaal. 'n Potproef is uitgelê waarin toenemende hoeveelhede koper aan die grond toegedien is. Die grond vir hierdie proef is gekies om pH-peile van 4.4, 5.3 en 7.2 te verteenwoordig. Kopertoedienings is gemaak in die vorm van CuSO_4 . Verder is die doeltreffendheid van Cu-EDTA by een peil vergelyk met CuSO_4 .

Aangesien fosfaat die Cu-opname en moontlik die Cu-metabolisme van sitrus beïnvloed (vgl. Afdeling 3.5.2.1) is die Cu-P verwantskap ook verder ondersoek. Omdat sinkbevattende fungisides in baie gevalle die koperbespuitings in die bespuitingsprogramme van sitrus vervang het, en omdat die sinkmetabolisme ook verband hou met die kopermetabolisme van sitrus (Smith, 1966), is ook aandag aan hierdie element gegee.

6.1 METODE VAN ONDERSOEK

'n Grond afkomstig uit 'n langtermyn bemestingsproef (N.I.S.S.V., Nelspruit) is vir hierdie potproef gebruik. As gevolg van kombinasies van verskillende behandelings ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en CaCO_3) kon 3 pH-peile van dieselfde grond verkry word (nl. A, B en C, Tabel 35).

Vir elke pH-peil is 30 Mitscherlich potte voorberei, wat 6 Cu-peile nl. 0, 25, 50, 75, 100 en 125 mg Cu per kg grond met 5 herhalings elk, insluit. Cu is toegedien as CuSO_4 -oplossing. Elke pot het verder die volgende basiese bemesting ontvang: 2.00 g KCl, 8.00 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3.80 g superfosfaat (8.3% P), 1.00g NH_4NO_3 , 5.44 g CaSO_4 , 0.27 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.30 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.04 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0.01 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 2.35 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Die 50 dpm Cu-toediening in die geval van monster C is herhaal deur 50 dpm Cu as Cu-EDTA aan 5 addisionele potte toe te dien.

Drie saailinge is per pot geplant en na 4 maande is beide die bogrondse dele en wortels geoes, en voorberei vir ontleding soos in Afdeling 2.1.1 beskryf is. Die plantmateriaal is ontleed vir Cu, Zn en P, terwyl slegs die grondmonsters van die kontrole-behandelings ontleed is vir 3M HCl-ekstraheerbare Cu

en pH.

6.2 RESULTATE EN BESPREKING

In Tabel 35 word die pH-waardes en Cu-gehalte van die kontrole behandelings (0 mg Cu-peil) na afloop van die proef, aangedui.

TABEL 35 - Die pH-waardes en Cu-gehaltes van die kontrole behandelings (gem. van 5 herhalings)

Monster No.	pH (H ₂ O)	Cu (dpm)
A	4.40	12.5
B	5.30	15.0
C	7.15	12.5

Die potproefdata word in Tabel 36 aangetoon. Selfs met herhaaldelike herplanting kon geen groei in die geval van grond A in die teenwoordigheid van 100 en 125 dpm Cu verkry word nie.

6.2.1 Opbrengsdata

In Fig. 7 word die effek van toenemende Cu-peile op die gewig bodele uitgestip. Hieruit blyk dat grond C met die hoogste pH (pH 7.15) se opbrengs baie min deur die hoë Cu-peile beïnvloed is. Selfs 125 dpm Cu verlaag die opbrengs slegs met 15.3% (d.i. vanaf 20.9 na 17.7 g per pot).

Op die suurder grond (B, pH 5.3) verlaag 50 dpm Cu reeds die opbrengs aansienlik (van 19.4 na 3.8 g per pot). Selfs 50 dpm koper in die wortelsone (totale volume grond in hierdie ge-

TABEL 36 - Data verkry uit 'n potproef waarin verskillende koperpeile toegedien is aan sitrus-saailinge geplant in dieselfde grond by 3 verskillende pH-waardes (Gem. van 5 herhalings)

Grond No.	Behandeling dpm Cu	Opbrengs (g/pot)		Cu-konsentrasie (dpm)		Cu-opgeneem (μ g/pot)		Gewigs-verhouding $\frac{\text{Bodele}}{\text{Wortels}}$
		Bodele	Wortels	Bodele	Wortels	Bodele	Wortels	
A (pH 4.40)	0	4.53	2.99	20.3	39.1	92.0	116.9	1.51
	25	1.03	0.81	43.2	370.0	44.5	299.7	1.28
	50	0.60	0.46	115.7	652.0	69.4	299.9	1.30
	75	0.57	0.45	304.2	714.0	173.4	321.3	1.27
	100	-	-	-	-	-	-	-
	125	-	-	-	-	-	-	-
B (pH 5.30)	0	22.45	10.08	9.0	32.3	202.1	325.6	2.23
	25	19.36	9.08	12.1	135.6	234.3	1231.3	2.13
	50	3.83	2.70	26.3	365.0	100.7	985.5	1.42
	75	1.53	1.32	39.4	553.5	60.3	730.6	1.16
	100	0.55	0.52	81.9	710.0	45.0	369.2	1.06
	125	0.54	0.40	88.3	760.0	47.7	304.0	1.35
C (pH 7.15)	0	20.94	9.84	7.4	20.4	155.0	200.7	2.13
	25	20.81	10.49	9.9	66.4	206.0	696.5	1.98
	50	20.17	9.31	10.7	102.7	215.8	956.1	2.17
	75	18.29	7.76	10.7	171.0	195.7	1326.9	2.35
	100	18.53	8.69	10.1	207.5	187.2	1803.2	2.13
	125	17.74	9.32	10.9	238.2	193.4	2220.0	1.90

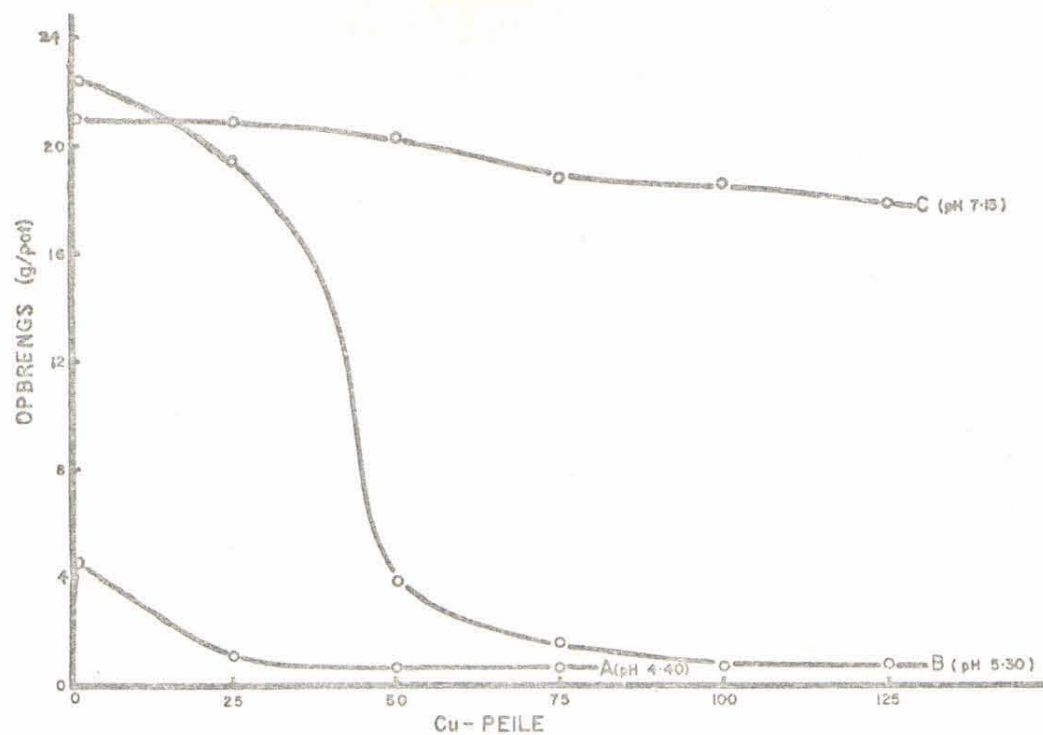


FIG. 7 DIE EFEEK VAN TOENEMENDE Cu-PEILE OP DIE BOGRONDSE GROEI VAN SITRUSSAAILINGE

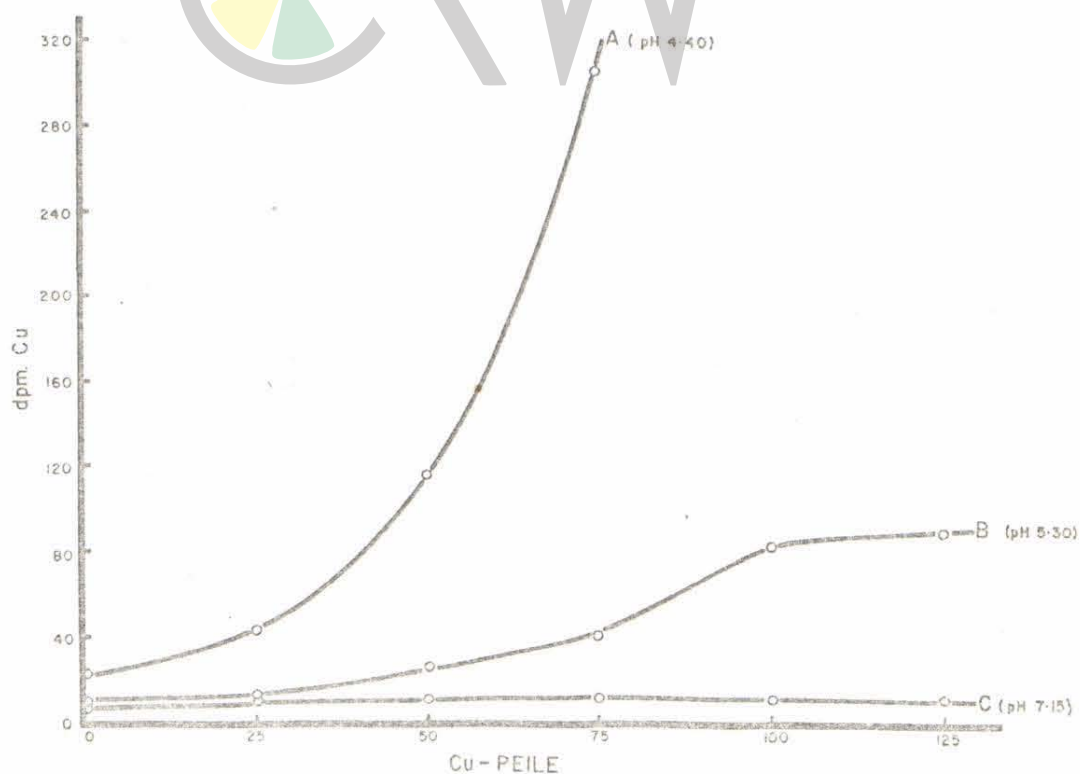


FIG. 8 DIE EFEEK VAN TOENEMENDE Cu-PEILE OP DIE Cu-KONSENTRASIE VAN SITRUSSAAILINGE (BODELE)

val) kan dus by 'n pH van 5.3 fataal wees vir sitrussaailinge.

Wat grond A (pH 4.4) betref, het weinig groei selfs by die 0-peil plaasgevind en kon slegs 4.5 g droë materiaal per pot gelewer word. Die 25 dpm peil het groei in hierdie geval byna totaal verhoed. Volgens Smith (1966) is sitrus gevoelig vir lae pH-waardes en sal 'n pH van onderkant 5 reeds die groei daarvan verminder.

Die wortelopbrengste word ook in Tabel 36 aangetoon en stem ooreen met dié van die bodele.

Die verhouding van die gewig bodele tot gewig wortels (Tabel 36) gee addisionele inligting ten opsigte van die toksiese effek van oormatige koper op die groei van saailinge. In die geval van grond C bly hierdie verhouding ongeveer konstant op 2.1:1 by al die koperpeile. Grond B (pH 5.3) toon 'n dalende neiging in die verhouding van gewig bodele tot wortels vanaf 50 dpm Cu. Die oormatige hoeveelhede koper affekteer dus die groei van die bodele meer as die groei van die wortels. In die geval van grond A word dieselfde neiging ondervind as vir B, maar die verhouding is reeds relatief laag (1.51:1) waar geen Cu toegedien is nie en daal na ongeveer 1.28 met toediening van Cu.

6.2.2 Ontledingsdata

6.2.2.1 Koperdata

In Tabel 36 word die effek van toenemende koperpeile op die Cu-konsentrasie van die bodele en wortels aangedui. Hierdie effek op die bodele word ook grafies in Fig. 8 aangetoon. Vir monster C (pH 7.15) bly die Cu-konsentrasie in die blare konstant op ongeveer 11 dpm ten spyte van 'n styging in wortel-Cu van 20.4

tot 238.2 dpm. Hierdie grond-Cu is dus opneembaar deur die plant ten spyte van die feit dat Cu by hierdie pH waarskynlik gepresipiteerd in die grond sal voorkom (vgl. Afdeling 7.1.2). Die plant laat egter nie die oormatige hoeveelhede Cu toe om vanaf sy wortels na die bodele te beweeg nie. Hierdie data stem ooreen met die resultate wat met volwasse bome verkry is (Hoofstuk 3), en bevestig die feit dat blaarontledings dikwels nie 'n betroubare indikasie van die koperstatus van die boom sal gee nie.

Wat die medium suur grond (B, pH 5.3) betref, styg die koperkonsentrasie in beide die bodele (9.0 na 88.3 dpm) en die wortels (32.3 na 760.0 dpm Cu) met toenemende Cu-toedienings. Ten spyte van 'n betreklik geleidelike toename in Cu-konsentrasie van die bodele, word die saailinge tot so 'n mate nadelig beïnvloed deur 'n Cu-toediening van 50 dpm, dat groei tot slegs 'n geringe mate kon plaasvind. Met 'n verhoging in Cu-toediening van 25 tot 50 dpm word 'n vyfvoudige afname in bogrondse opbrengs verkry. Dit skyn asof die sitruswortels 'n meganisme besit waardeur oormatige Cu, wat deur die wortels opgeneem word, verhoed word om na die bogrondse dele getranslokeer te word (vgl. ook grond C). Alhoewel sitruswortels klaarblyklik in staat is om 'n aansienlike konsentrasie van Cu te akkumuleer sonder uiterlike nadelige effekte, word die selstruktuur van die wortels volgens Brams (1967) bokant 'n sekere kritiese Cu-konsentrasie beskadig (vgl. Afdeling 5.4). By hierdie konsentrasie is die wortels dan blykbaar nie meer in staat om te verhoed dat oormatige Cu na die bodele getranslokeer word nie.

In die geval van grond A (pH 4.4) het die Cu-konsentrasie van die bodele nog veel hoër gestyg (tot 304.2 dpm) as vir B. In beide gevalle is die wortels se Cu-gehalte ongeveer dieselfde

nl. 714 en 760 dpm. Die plante in die medium suur grond (pH 5.3) is egter beter in staat om die oormaat koper uit hul bodele te hou as die swakker plante in die suurder grond (pH 4.4).

In Tabel 36 word ook die hoeveelheid Cu aangetoon wat deur die plante opgeneem is. Wat gronde B en C betref, het 'n toediening van 25 dpm Cu die Cu-opname van beide die bodele en wortels laat toeneem. In die geval van grond C word met verdere Cu-toedienings egter nie addisionele Cu na die bodele vervoer nie. Die Cu-opname uit grond B daal met stygende Cu-toedienings, uitsluitlik te wyte aan die swakker groei van die plante deur Cu-toksisiteit.

Van hierdie data kan dus afgelei word dat saailinge goed sal groei in die pH-gebied 5.3 tot 7.15. Die toksiese effek van toegediende Cu is egter groter in die suurder grond en uitgeskakel by pH 7.15. Selfs by hierdie relatief hoë pH van 7.15 bevat die wortels nog 238 dpm Cu, wat daarop dui dat die verhoging in pH nie die Cu onbeskikbaar maak vir die plant nie. Hierdie bevindings stem ooreen met dié van Reuther & Smith (1952) dat 'n verhoging in pH die nadelige effek van Cu op die groei van saailinge sal verminder. Younts & Patterson (1964) beweer dat die maksimum beskikbaarheid van Cu by pH 5.1 verkry word. Cu-toksisiteit sal dus bepaal word deur beide die grond-pH en die Cu-gehalte van die grond.

6.2.2.2 Sinkdata

Die sinkgehalte van die bodele en wortels word in Tabel 37 aangetoon, terwyl die verwantskap tussen Cu-peile en Zn in die bodele in Fig. 9 aangetoon word. Net soos vir Cu toon die Zn-inhoud van die bodele vir monster C 'n konstante waarde (ongeveer

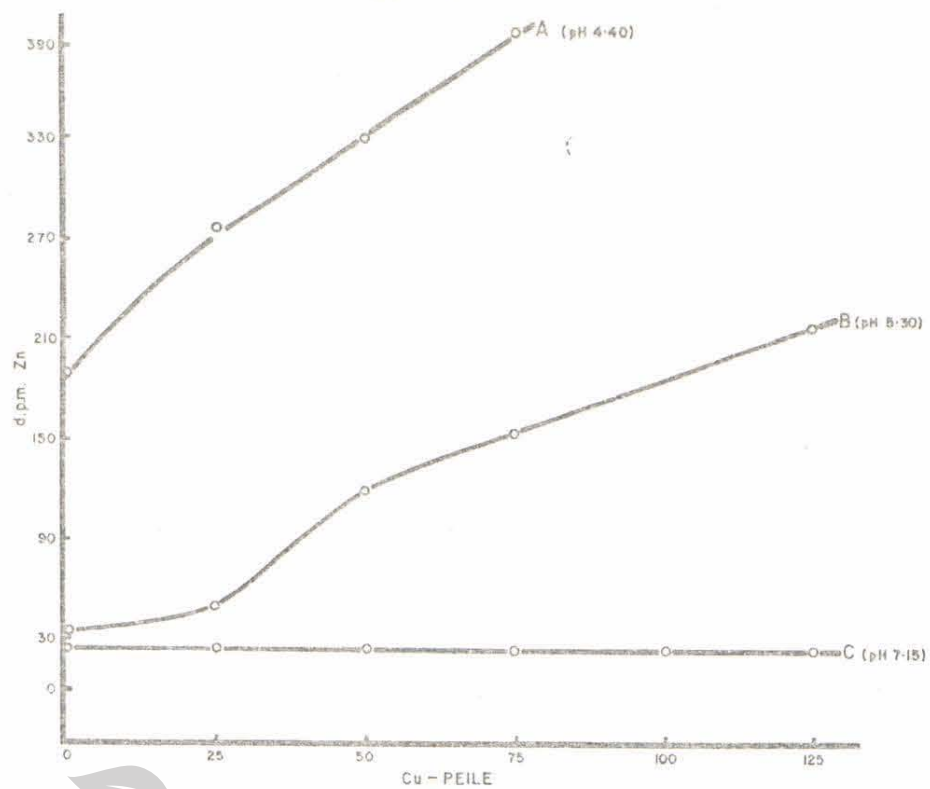


FIG. 9 DIE EFEEK VAN TOENEMENDE Cu-PEILE OP DIE Zn-KONSENTRASIE VAN SITRUSSAAILINGE (BODELE)

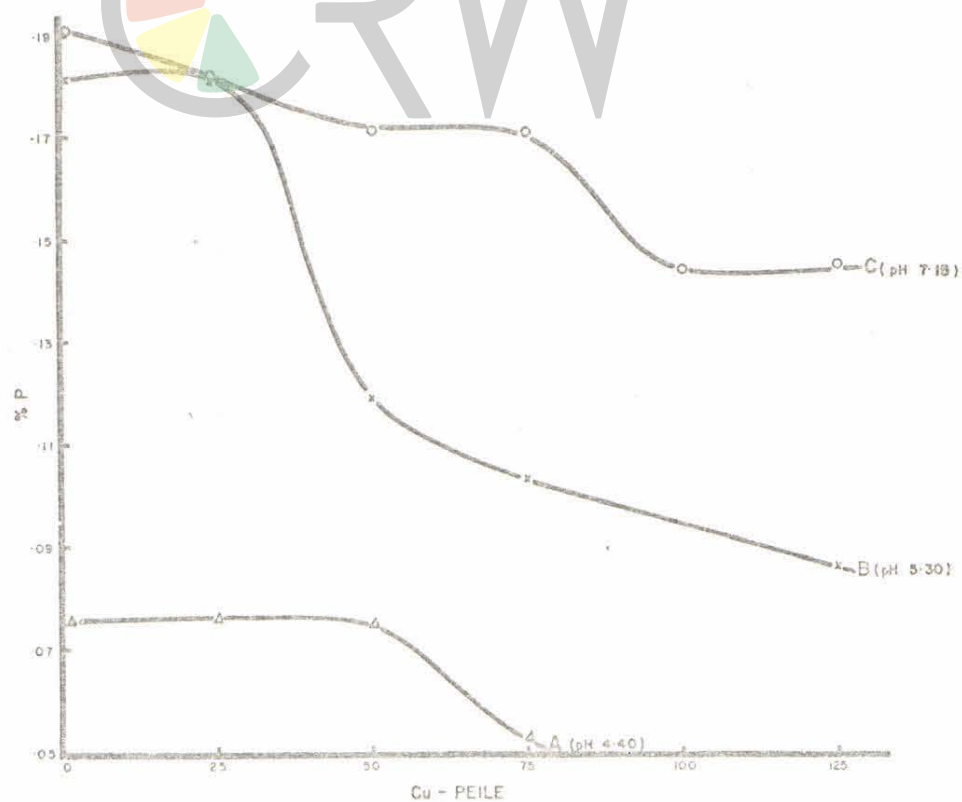


FIG. 10 DIE EFEEK VAN TOENEMENDE Cu-PEILE OP DIE P-KONSENTRASIE VAN SITRUSSAAILINGE

TABEL 37 - Die effek van toenemende Cu-peile op die P- en Zn-gehalte van sitrussaailinge

Grond No.	Cu-peile dpm	Bodele		Wortels	
		Zn dpm	P %	Zn dpm	P %
A (pH 4.40)	0	191.1	.075	2157	.092
	25	282.5	.076	1210	.063
	50	330.0	.075	515	.060
	75	395.0	.052	266	.055
	100	-	-	-	-
	125	-	-	-	-
B (pH 5.30)	0	35.3	.181	473	.155
	25	51.0	.182	747	.153
	50	122.3	.119	1188	.091
	75	156.5	.103	707	.079
	100	278.0	.075	407	.070
	125	221.0	.086	362	.068
C (pH 7.15)	0	25.2	.191	52.3	.181
	25	26.2	.177	73.7	.165
	50	24.7	.171	69.3	.159
	75	25.8	.171	59.0	.155
	100	24.6	.144	59.0	.141
	125	25.1	.145	70.0	.125

25 dpm). Die wortel-Zn van hierdie monsters varieer van 52 tot 74 dpm maar toon ook geen neiging nie. Die Cu-peile het dus geen effek gehad op die Zn-gehalte van die saailinge gekweek op grond C (pH 7.15) nie.

In die geval van grond B egter, het die toenemende Cu-peile die bodele se Zn-gehalte laat styg van 35.3 tot 278.0 dpm. Die wortel-Zn daarenteen styg van 473 na 1188 dpm (met 50 dpm Cu) en daal na 362 dpm met verdere Cu-toedienings. Vir grond A (pH 4.4) styg die bodeel-Zn-gehalte ook met toenemende Cu-peile, met 'n ooreenstemmende daling in die wortel-Zn-gehalte. Aangesien die effek van die Cu op die plantopbrengs van grond A en B so oorheersend was, kan weinig afgelei word van die konsentrasie verskille in die geval van Zn. Dit is nogtans opvallend dat die Zn-konsentrasie in die bodele van die plante op gronde A en B beduidend toeneem met stygende Cu-toedienings. Die Zn- en Cu-gehalte van die bodele toon 'n noue verwantskap ($r = 0.808$) ten spyte van die variasie in Zn-gehalte van die wortels. Die beweging van Cu en Zn in die plant is dus moontlik verwant. Hawf & Schmid (1967) beweer egter dat Cu geen effek het op die translokasie van Zn vanaf die wortels na die bodele nie.

6.2.2.3 Fosfaatdata

Verskeie navorsers (o.a. Bingham & Martin, 1956; Spencer, 1960) het gewys op die verwantskap tussen Cu en P in sitrus (vgl. Afdeling 3.5.4.2).

In die huidige ondersoek is die effek van uitermate hoë Cu-toedienings op die P-gehalte van die plante ondersoek. Hierdie resultate word in Tabel 37 en Fig. 10 aangetoon. In die geval van grond C (pH 7.15) het 'n toediening van tot 75 dpm Cu

die wortels. Hoër Cu-toedienings het die P-gehalte van die blare met ongeveer 16% verminder en dié van die wortels met 19%.

Die P-gehalte van die bodele en wortels is konstant by die 0 en 25 dpm peile in die geval van grond B, maar daal vinnig met verdere Cu-toedienings. Hierdie effek is in ooreenstemming met die verswakte groei wat in Tabel 36 aangedui is. Vir grond A is die P-gehalte van die plante baie laag en bly dit konstant tot by die 50 dpm Cu-peil. Met verdere Cu-toedienings daal dit nog verder.

Die hoër Cu-toedienings het dus wel 'n effek op die P-gehalte van die saailinge, die omvang van die effek word egter bepaal deur die grond se pH. In die geval van die grond met 'n pH van 7.15 word die P-gehalte eers deur die 100 dpm Cu-peil verlaag, terwyl in 'n suurder grond (pH 5.3) selfs 50 dpm Cu die P-gehalte reeds aansienlik verlaag het. Hierdie daling in P-gehalte van die plant met stygende Cu-toedienings is moontlik te wyte aan die vorming van relatief onbeskikbare koperfosfate in die grond (vgl. Afdeling 3.5.2.1). Koperfosfaat begin reeds presipiteer by 'n pH van 4.2 (vgl. Afdeling 7.1.2.2).

6.2.3 Die beskikbaarheid van EDTA-Cu

Die toeganklikheid van Cu-EDTA is met CuSO_4 vergelyk op grond-C (pH 7.15). Hierdie resultate verskyn in Tabel 38.

Die opbrengsdata toon dat 50 dpm Cu in die vorm van 'n chelaat (EDTA) die groei van beide die bodele en wortels van saailinge nadelig beïnvloed het. Die rede vir hierdie stremming in groei is moontlik te wyte aan die hoër Cu-gehalte van die bodele en die wortels. Die Cu as EDTA-kompleks is blykbaar maklik

TABEL 38 - 'n Vergelyking van 50 dpm Cu as Cu-EDTA en as CuSO_4 op die groei en samestelling van sitrussaailing (gem. van 5 herhalings)

Cu-vorm	Opbrengs (g/pot)		Cu-gehalte (dpm)		Bodele/Wortel	
	Bodele	Wortels	Bodele	Wortels	Gewig	Konsentrasie
Cu-EDTA	12.84	5.38	182.6	772.5	2.39	0.24
CuSO_4	20.17	9.31	10.7	102.7	2.17	0.10

deur die plant opneembaar ten spyte van die relatief hoë pH van die grond. Hierdie bevinding is in teenstelling met die bewerings van de Kock & Mitchell (1957) dat Cu as EDTA-kompleks nie geredelik uit oplossing deur plante opgeneem word nie. Die verhouding van die Cu-konsentrasie in die bodele tot die in die wortels dui daarop dat die Cu as EDTA-kompleks makliker deur die plant vervoer kon word as in die geval van CuSO_4 . Beringer (1963) het met behulp van isotope aangetoon dat koper as 'n Cu-chelaat molekule opgeneem kan word deur garsplante. Hy vind ook dat Cu in CuSO_4 -vorm meer toksies was as in die chelaat-vorm, ten spyte van die feit dat meer Cu in lg. geval deur die plante opgeneem is. In die huidige ondersoek was Cu-chelaat egter meer toksies as CuSO_4 .

Na aanleiding van hierdie data sal dit dus wenslik wees om die gebruik van Cu-chelate verder te ondersoek, veral onder Cu-gebrek toestande in die veld.

6.3 OPSOMMING

(i) Sitrusaailinge het ewe goed gegroei in die pH-gebied van 5.3 tot 7.2. In die suurder grond het 'n byvoeging van 50 dpm Cu reeds die groei baie benadeel, terwyl soveel as 125 dpm Cu geen effek gehad het by 'n pH van 7.15 nie. By 'n grond-pH van 4.4 kon weinig groei verkry word, selfs by die nul Cu-peil.

(ii) Die toegediende Cu was selfs by 'n pH van 7.15 beskikbaar vir die plant, soos deur die relatief hoë wortel-Cu-gehaltes aangetoon is.

(iii) Die Zn- en Cu-gehalte van die bodele toon 'n positiewe verwantskap, ten spyte van die daling in wortel-Zn met hoë toediening van Cu in die geval van die suur gronde.

(iv) Die verlaging in die P-gehalte van die plante a.g.v. Cu-toedienings kan moontlik toegeskryf word aan die vorming van relatief onbeskikbare koperfosfate in die grond.

(v) Cu in die EDTA-gebonde vorm is baie meer beskikbaar vir die plantwortels as in die CuSO_4 -vorm, en word ook meer gereidelik na die bodele van die plant vervoer.

FAKTORE WAT DIE OPLOSBAARHEID EN LOGING
VAN KOPER BEÏNVLOED

7.0 INLEIDING

Die voorgaande ondersoek het aangedui dat koperbespuitings van sitrusbome verantwoordelik is vir 'n aansienlike akkumulasie van koper in die grond. In die meeste gevalle word hierdie akkumulasie van grondkoper weerspieël in die kopergehalte van die wortels. Dit dui daarop dat toegediende koper betreklik mobiel is. Daar is egter aanduidings dat hoë pH-waardes van die grond 'n betreklik beperkende invloed op die mobiliteit van koper het (vgl. Afdeling 6.2.2.1). Daarbenewens word die opname van koper deur die wortels beperk deur faktore soos grond-P en organiese materie (vgl. Afdeling 3.5.2.1).

Dit is derhalwe besluit om enkele faktore wat die oplosbaarheid van koper in sekere verbindings beïnvloed, te ondersoek. Verder is die loging van koper deur grondkolomme ook ondersoek.

7.1 OPLOSBAARHEID VAN KOPER IN WATERIGE OPLOSSINGS

Die doel van hierdie ondersoek was om te bepaal watter faktore die oplosbaarheid van koper beïnvloed en watter konsentrasies van koper gehandhaaf kan word in teenwoordigheid van verskillende ione sonder dat presipitasie intree. Hierdie bevindings is in die adsorpsie studies van Hoofstuk 8 toegepas om die moontlikheid van presipitasie van koper seker moontlik uit

te skakel.

Stanton (1964) toon aan dat ione soos fosfor, aluminium en yster die pH waarby $\text{Zn}(\text{OH})_2$ presipiteer sal beïnvloed. Volgens Jurinak & Inouye (1962) is koperfosfaat baie minder oplosbaar as sinkfosfaat. Die teenwoordigheid van fosfor sal dus 'n groot effek hê op die hoeveelheid koper wat in oplossing sal bly.

Wallace (1962) toon aan dat EDTA 'n baie stabiele kompleks met koper vorm. Die moontlikheid bestaan dus dat EDTA die koper in oplossing sal kan hou onder verskillende omstandighede. Soos reeds in Afdeling 6.2.3. aangetoon is, is koper as EDTA-kompleks baie meer beskikbaar vir die plant as CuSO_4 . In die huidige ondersoek is gepoog om meer lig op hierdie aspek te werp.

Ander faktore wat die oplosbaarheid van Cu kan beïnvloed en wat hier ondersoek is, is pH, die teenwoordigheid van ione soos fosfaat en aluminium en EDTA.

7.1.1 Metode van ondersoek

Hierdie ondersoek is begin deur die effek van 'n aantal faktore op die titrasiekromme van Cu^{++} met NaOH te bepaal. Vervolgens is die effek van hierdie faktore op die oplosbaarheid van koper ook bepaal.

7.1.1.1 Titrasie-ondersoek

(i) 10.0 mg Cu^{++} as CuCl_2 is met 0.1030N NaOH getitreer en die pH gemeet twee minute na elke 0.5 ml byvoeging. Hierdie proses is herhaal in die teenwoordigheid van:

- (a) 5 ml 0.1N AlCl_3 -oplossing,
- (b) 5 mg P as KH_2PO_4

- (c) 2 mg P as KH_2PO_4
 - (d) 1 mg P as KH_2PO_4
 - (e) 60 mg EDTA
- (ii) 10.0 mg Cu^{++} as $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ is ook met NaOH getitreer.

7.1.1.2 Oplosbaarheidsondersoek

In dié geval is 10.0 mg Cu-porsies in 100 ml maatflessies geplaas met toenemende hoeveelhede NaOH (soos in Afdeling 7.1.1.1 bepaal is) om 'n pH-reeks te verkry (sien Tabel 39). Die flessies is opgemaak na volume en by 'n konstante temperatuur (75°F) geskud vir 24 uur. Hierna is die oplossings gesentrifugeer en die helder oplossings is ontleed vir Cu, P, pH ens., wat ook al die geval mag wees. Hierdie prosedure is herhaal met die byvoeging van 2 mg P en 5 mg P as KH_2PO_4 en 60 mg EDTA respektiewelik.

7.1.2 Resultate

7.1.2.1 Titrasië-ondersoek

Volgens die titrasiekrommes in Fig. 11 is dit duidelik dat koper as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ volledig gepresipiteer is by ongeveer pH 7.

'n Titrasië van AlCl_3 met NaOH (nie aangetoon nie), toon dat presipitasie van $\text{Al}(\text{OH})_3$ plaasvind by 'n pH van ongeveer 4.25 tot 4.50. Die teenwoordigheid van AlCl_3 by die CuCl_2 -oplossing toon twee plato's (Fig. 11) nl. by 'n pH van 4.5 tot 5.0 en weer by pH 6.0 tot 6.25. Die $\text{Al}(\text{OH})_3$ word dus eers gepresipiteer en daarna die $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Die presipitasie vind plaas

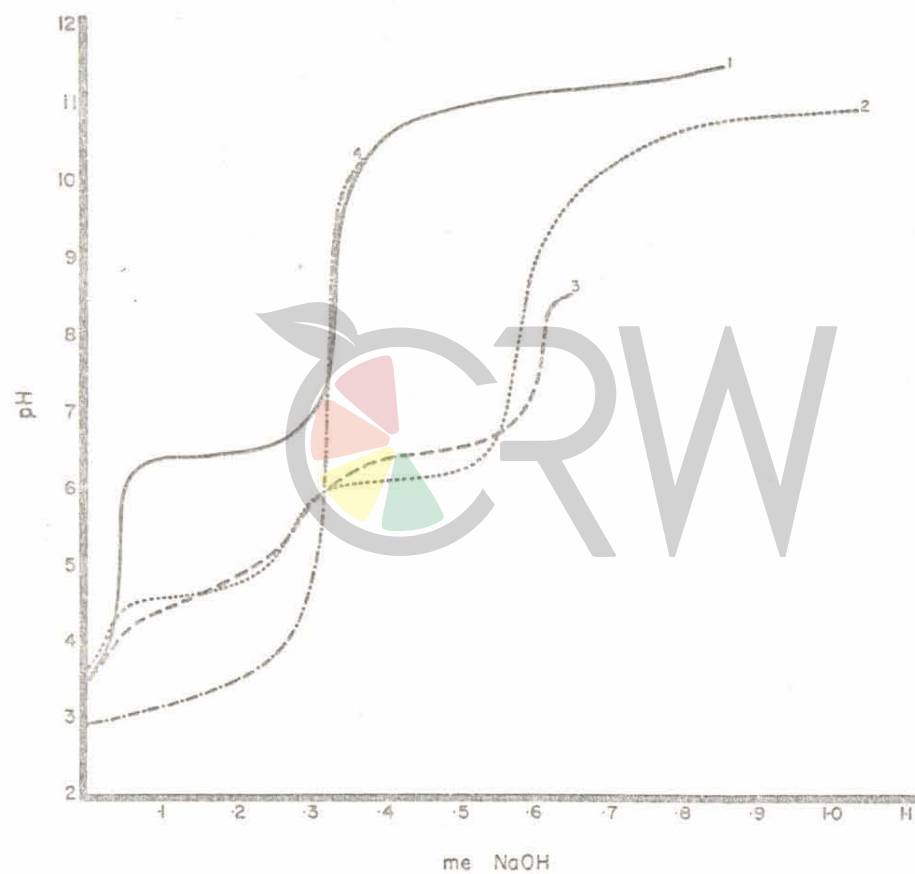


FIG. II

DIE EFFEK VAN VERSKILLEND
 IONE OP DIE TITRASIEKROMME VAN
 10mg. Cu^{++} MET 0.103 N NaOH

- | | |
|-----------------------------------|--|
| (1) — CuCl_2 | (2) $\text{CuCl}_2 + \text{AlCl}_3$ |
| (3) --- $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ | (4) - / $\text{CuCl}_2 + 60\text{mg EDTA}$ |

by 'n hoër pH vir Al^{3+} en by 'n laer pH vir Cu^{2+} .

'n Vergelyking van die titrasiekromme van CuCl_2 en $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ met NaOH (Fig.11) toon dat Cu uit CuCl_2 presipiteer by 'n pH van ongeveer 6.3, terwyl die $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -kromme twee afplattings het nl. by pH 4.5 - 5.0 en 6.3 - 6.8. In lg. geval is die presipitasie 'n geleidelike proses met styging in pH. Wat veral opvallend is, is die feit dat 10 mg Cu^{++} as CuCl_2 -oplossing deur ongeveer 0.3 me NaOH gepresipiteer word, terwyl ongeveer 0.6 me NaOH nodig is om 10 mg Cu^{++} uit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -oplossing te presipiteer. Hierdie verskille kan nie verklaar word nie.

Die teenwoordigheid van 60 mg EDTA (di. ekwivalente hoeveelheid as Cu^{++}) het blykbaar die presipitasie van Cu^{++} verhoed. Geen afplatting in die titrasiekromme tot by pH 10 word gevind nie (vgl. ook Afdeling 7.1.2.2 (iii)).

In Fig. 12 word die effek van verskillende P-byvoegings op die CuCl_2 - NaOH titrasiekromme aangetoon. Die teenwoordigheid van 5 mg P gee twee afplattings nl. by pH 4.75 - 5.25 en weer by pH 6.75 - 7.25. In hierdie geval word al die koper blykbaar reeds by die eerste infleksiepunt as koperfosfaat gepresipiteer. Die tweede infleksiepunt is moontlik te wyte aan die vorming van 'n sekondêre fosfaat ($\text{HPO}_4^{=}$ i.p.v. H_2PO_4^-).

Met 2 mg P word slegs een infleksiepunt verkry, m.a.w. al die Cu en P word gepresipiteer in die verhouding van 0.314 me Cu : 0.065 me P : 0.27 me OH^- , of 'n molekulêre verhouding van Cu : P : OH van 4.9 : 2 : 8.1. Hierdie verhouding dui op die vorming van $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$.

In die derde geval waar slegs 1 mg P toegedien word, is die P waarskynlik te min om al die Cu te bind. Koperfosfaat word eerste gepresipiteer tot al die fosfaat uit oplossing verdwyn, (vgl. eerste plato). Hierna word die res van die koper gewoon-

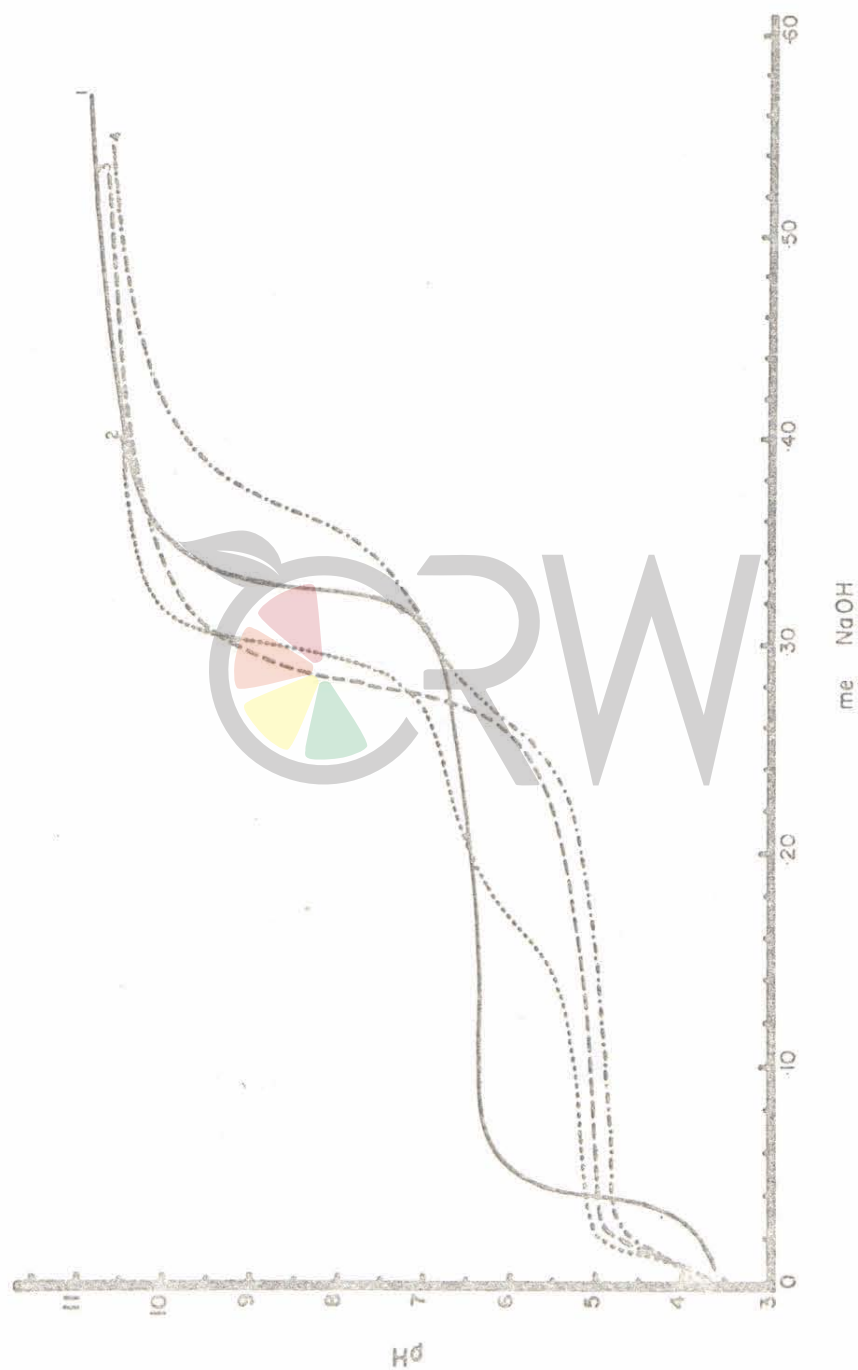


FIG. 12 DIE EFFEK VAN VERSKILLENDEN HOEVEELHEDE
P OP DIE CuCl_2 -NaOH TITRASIEKROMME.

weg as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gepresipiteer.

7.1.2.2 Die oplosbaarheid van koperverbindings

(i) Die effek van pH

Die effek van 'n verandering in die pH van die medium op hoeveelheid Cu^{++} in oplossing word in Fig. 13 en Tabel 39 aangetoon. Hieruit blyk dat die oplosbaarheid van Cu (as CuCl_2)

TABEL 39 - Die effek van stygende pH op die oplosbaarheid van koper uit verskillende verbindings

pH	Cu in oplossing (dpm) uit:		
	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2^*$	Cu-EDTA
5.34	98.0	100.0	100.0
5.42	91.4	100.0	-
5.49	69.8	100.0	-
5.74	35.1	70.0	100.0
5.96	17.4	47.0	-
6.40	6.4	19.0	100.0
7.00	0.7	1.8	-
7.86	0.02	-	100.0
9.55	0.00	0.0	-
9.72	0.00	-	-
10.53	0.00	-	-

* Van grafiek afgelees by die ooreenstemmende pH-waardes

by pH-waardes groter as pH 5.3 vinnig afneem, sodat by pH 6.0 slegs 16 dpm Cu (uit 100 dpm) nog in oplossing is en by pH 7.0 slegs 0.7 dpm. Die Cu^{++} word waarskynlik bloot as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gepresipiteer.

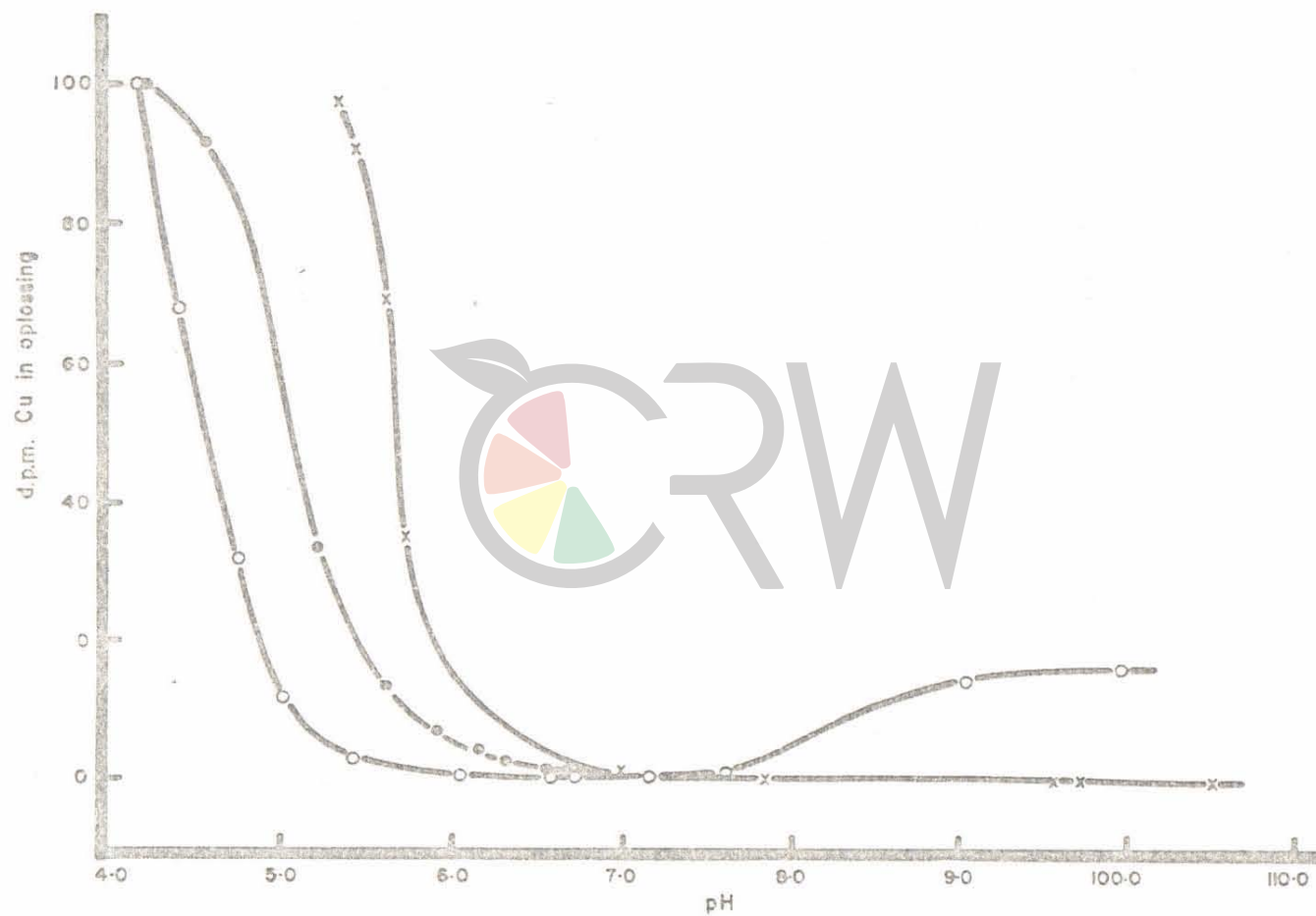


FIG. 13 DIE EFEEK VAN P OP DIE OPLOSBAARHEID VAN KOPER
IN WATERIGE OPLOSSINGS BY VERSKILLENDEN pH-WAARDES.

—x— 10 mg Cu —o— 10 mg Cu + 2 mg P —o— 10 mg Cu + 5 mg P

In die geval van $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ vind presipitasie ook plaas en die oplosbaarheid van Cu^{++} neem ook vinnig af met verhoging in pH. Dit is interessant om daarop te let dat presipitasie blykbaar effens stadiger plaasvind by $\text{pH} < 7$. By $\text{pH} 6.0$ is daar nog 43 dpm Cu in oplossing, maar by $\text{pH} 7.0$ ook slegs 1 - 2 dpm.

By pH-waardes bokant 7.0 is Cu^{++} vir praktiese doeleindes alles uit oplossing verwyder uit beide soute.

(ii) Die effek van fosfaat

Aangesien daar altyd fosfaatione in die grondoplossing voorkom en ook aan die kolloïdale kompleks geadsorbeerd is, is dit noodsaaklik om die effek van hierdie ioon op die oplosbaarheid van Cu^{++} in aanmerking te neem. Dit is bekend dat fosfaatsoute van die swaarmetale oor die algemeen min oplosbaar is (Jurinak & Inouye, 1962).

In Fig. 13 en Tabel 40 word die effek van fosfaatione as KH_2PO_4 by toenemende pH-waardes op die oplosbaarheid van Cu^{++} (as CuCl_2) aangetoon. Dit is duidelik dat die teenwoordigheid van 'n oormaat fosfaatione (5 mg P) reeds by $\text{pH} 4.2$ 'n merkbare invloed het op die hoeveelheid Cu^{++} in oplossing. By $\text{pH} 6.0$ is Cu reeds tot 'n onbeduidende konsentrasie verlaag. Terselfdertyd word die fosfaatioonkonsentrasie ook tot 'n minimum waarde verlaag. Bokant 'n pH van ongeveer 7.5 styg die oplosbaarheid van beide Cu en P. Dit is nie bekend of hierdie opgeloste Cu en P in die ioonvorm of in 'n kompleksvorm voorkom nie. Aangesien $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in afwesigheid van fosfaatione by hierdie pH-waardes prakties onoplosbaar is, is dit waarskynlik dat die oplosbare verbinding as 'n Cu-fosfaatkomples voorkom.

Dit blyk verder uit Tabel 40(a) dat die molekulêre verhouding van Cu : P in die presipitaat geleidelik van 1.90 by $\text{pH} 4.4$ toe-

TABEL 40 - Die oplosbaarheid van koper in die teenwoordigheid
van fosfaat, as 'n funksie van die pH

(a) 10 mg Cu^{++} + 5 mg P (in 100 ml)

In oplossing (dpm)		Molekulêre verhouding Cu : P in die presipitaat	pH
Cu	P		
100.0	50.0	-	4.15
68.0	41.8	1.90	4.40
32.0	34.0	2.07	4.71
12.0	31.8	2.36	5.01
3.0	30.8	2.46	5.42
0.8	30.3	2.46	6.05
0.4	30.3	2.47	6.59
0.5	30.3	2.47	6.72
0.3	31.3	2.64	7.17
1.0	32.3	2.73	7.62
14.6	35.8	2.93	9.03
16.3	36.3	2.98	9.96

(b) 10 mg Cu^{++} + 2 mg P (in 100 ml)

100.0	20.0	-	4.10
92.0	16.4	1.08	4.55
33.9	6.5	2.39	5.20
13.6	2.2	2.37	5.60
7.2	1.3	2.42	5.90
4.3	1.0	2.46	6.15
2.7	1.1	2.51	6.30
2.6	1.3	2.54	6.40
2.4	1.2	2.53	6.45
1.5	1.3	2.57	6.55
1.0	1.2	2.57	6.65
0.4	1.6	2.64	7.15

neem tot 2.98 by pH 10. In die pH gebied 5.4 tot 6.7 waar die Cu-oplosbaarheid 'n minimum waarde handhaaf, bly die molekulêre verhouding konstant op ongeveer 2.47. Hierdie verhouding dui op die vorming van $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$ soos ook deur Jurinak & Inouye (1962) aangetoon is. By die hoër pH-waardes kom die fosfaatradikaal blykbaar meer en meer in die vorm van $\text{HPO}_4^{=}$ in die komplekse verbinding voor. Dit sou egter 'n verbinding met 'n nouer Cu : P verhouding gee. Waarskynlik word by die hoër pH egter 'n groter proporsie fosfaatione verplaas deur OH^- .

In die teenwoordigheid van minder fosfaat (2mg P, Tabel 40(b) en Fig. 13) is meer Cu^{++} in oplossing in die pH-gebied 4.1 tot ongeveer 7.1. So byvoorbeeld is nog ongeveer 6 dpm Cu in oplossing by pH 6.0, teenoor die 0.8 dpm in teenwoordigheid van 5 mg P en 16 dpm in die afwesigheid van fosfaatione. Soos tevore dui die molekulêre verhouding van Cu : P in die presipitaat op die vorming van $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$.

Dit skyn dus of toegediende koperbindings selfs by 'n betreklik hoë pH genoegsaam oplosbaar is vir opname deur sitruswortels, veral as die fosfaatstatus van die grond nie betreklik hoog is nie. In die saailingpotproef (Afdeling 6.2.2.1) is ook aangetoon dat toegediende koper by 'n grond-pH van 7.15 waarskynlik voldoende oplosbaar is vir die behoeftes van hierdie saailinge.

(iii) Die effek van EDTA

Dit is bekend dat Cu^{++} sterk komplekse bindings vorm met verskillende organiese bindings (Wallace, 1962), wat dus moontlik die beskikbaarheid van Cu sal beïnvloed. Ennis (1962) het aangetoon dat die beskikbaarheid van gekomplekseerde koper verminder met styging in die stabiliteit van die kompleks. In Afdeling 6.2.3 is aangetoon dat Cu-EDTA meer geredelik deur die

plant opgeneem word as CuSO_4 . Ten einde meer lig op hierdie aspek te werp is die effek van EDTA op die oplosbaarheid van Cu by toenemende pH-waardes bepaal.

Die ontledings van die Cu-EDTA-oplossing (10 mg Cu en 60 mg EDTA) in die pH-gebied van 2.8 tot 8.1 (Tabel 39) het getoon dat die koper ten volle in oplossing bly. In gevalle waar kopergebrek voorkom as gevolg van hoë grond-pH en moontlike vaslegging van Cu deur organiese verbindings, kan kopertoedienings dus moontlik in die vorm van Cu-EDTA gemaak word. Hierdie aspek behoort onder natuurlike toestande in 'n boord uitgetoets te word.

7.1.3 Bespreking

Uit hierdie ondersoek blyk dat die hoeveelheid Cu^{++} in oplossing 'n funksie is van die pH van die medium en die teenwoordigheid van ander ione en verbindings. By afwesigheid van byvoorbeeld fosfaatione en organiese verbindings is dit duidelik dat die koper as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ presipiteer en by pH van 7.0 is die konsentrasie van Cu^{++} reeds uiters laag. In die teenwoordigheid van 'n oormaat fosfaatione daal die Cu-konsentrasie egter reeds tot 'n baie lae waarde by pH 6.0, maar styg weer bokant pH 7.6.

Hierdie teenoorgestelde effek van hidroksiel- en fosfaatione, tesame met die effek van organiese verbindings en moontlike adsorpsiereaksies van die kolloïdale kompleks van die grond, maak dit moeilik om die toeganklikheid en vaslegging van grondkoper te interpreteer.

Aangesien die presipitasie van Cu^{++} of as hidroksied of as fosfaat reeds aanmerklike afmetings aanneem by pH-waardes van onderskeidelik 6.5 en 6.0, sal adsorpsiestudies slegs by betreklik lae pH-waardes en lae Cu-konsentrasies uitgevoer kan word. (vgl. Hoofstuk 8).

7.2 DIE LOGING VAN KOPER UIT GRONDKOLOMME

In Afdeling 1.2.3 en Tabel 7 is gewys op die effek van verskillende bemestingsbehandelings op die beweeglikheid van koper onder verskillende boordpraktyke. Die gevolgtrekking is gemaak dat slegs die kraalmis behandeling die koper enigszins kon laat afbeweeg na die 20-30 cm sone. Hierdie bevinding het aanleiding gegee tot 'n verdere studie in die laboratorium om met behulp van logingskolomme die invloed van organiese materie en pH op die beweging van koper te bepaal.

Volgens Wander (1953) en Smith, Rasmussen & Hrniciar (1962) speel pH die belangrikste rol in die loging van swaarmetale soos Cu, Zn en Mn. Jones & Belling (1967) beweer egter dat die K.U.K. van 'n grond die bepalende faktor in die loging van koper is. Reuther & Smith (1953) verklaar dat na 8 jaar se kopertoedienings byna al die koper nog in die bogrond (0-15 cm) aangetref kon word. Bryan (1966) toon aan dat ten minste 28% van koperoksied toegedien oor 'n tydperk van 20 jaar, uit die boonste 90 cm (36 duim) grond verlore geraak het.

In die huidige ondersoek is van grondmonsters gebruik gemaak wat uit 'n bemestingsproef afkomstig is (vgl. Afdeling 6.1), om sodoende 'n reeks van drie pH-waardes vir 'n tekstureel, homogene grond uit dieselfde boord te verkry.

In Tabel 41 word 'n vergelyking getref tussen enkele algemene eienskappe van die drie monsters.

7.2.1 Metode van ondersoek

Die organiese materiefraaksie van 'n deel van elke monster is vooraf met H_2O_2 -behandeling vernietig (vgl. Aanhangsel A5).

TABEL 41 - Enkele eienskappe van die drie grondmonsters wat in die logingstudie gebruik is

Monster No.	pH (H ₂ O)	C (%)	Klei (%)	Behandeling
D	4.5	0.30	10.1	(NH ₄) ₂ SO ₄
E	5.6	0.35	10.1	Geen
F	8.0	0.30	10.0	CaCO ₃

Die logingstudie is daarna op beide die onbehandelde en H₂O₂-behandelde monsters gedoen.

Ongeveer 140 g lugdroë grond (<1 mm) is in 'n logingskolom met deursnit van 3 cm gepak. Die lengte van die grondkolom was ongeveer 14 cm. Voorsorg is getref om al die kolomme op presies dieselfde wyse te pak. Die kolomme is van onder met water benat om alle lug te verplaas.

Aangesien hierdie grondmonsters natuurlike koper bevat het, is loging vooraf met die betrokke logingsoplossing uitgevoer om die verplaasbare koper sover moontlik te verwyder. Hierna is 2.5 mg koper as CuSO₄-oplossing bo-op die nat kolom geplaas en laat wegsak voordat met loging begin is.

Loring is met 500 ml van die volgende logingsoplossings gedoen: (i) water (ii) 0.1 N (NH₄)₂SO₄ en (iii) 0.01 M Na₂-EDTA. 'n Vloeispoed van ongeveer 2.5 minute per fraksie van 11.5 ml is deurgaans gehandhaaf. Fraksies is m.b.v. 'n outomatiese fraksieversamelaar versamel en direk ontleed vir koperinhoud.

7.2.2 Resultate en bespreking

Die oppervlakte en lengte van 'n kolom en die vloeispoed is

faktore wat die beweging van koper kan beïnvloed, daarom moet die resultate van hierdie ondersoek nie as absoluut beskou word nie. Aangesien die eksperimentele kondisies egter onderling deurgaans konstant gehou is, is 'n vergelyking tussen die doeltreffendheid van die logingsoplossings wel moontlik en kan die effek van die H_2O_2 -behandeling ook bepaal word.

Water is as verplasingsmiddel gebruik om die effek van natuurlike logging (reën en besproeiing) op die beweging van koper te ondersoek. Die $(NH_4)_2SO_4$ -oplossing is gebruik om die moontlike rol van bemestingstowwe na te boots. Onder veldtoestande sal 'n soutkonsentrasie van 0.1N waarskynlik nooit ter sprake wees nie, maar hierdie konsentrasie is slegs gebruik om 'n langtermyn proses te verhaas. In hierdie geval sal ook net die uitruilbare koper verplaas kan word. EDTA daarenteen vorm 'n sterk komplekse verbinding met koper (Wallace 1962) en is ingesluit om dit met die bindingskrag van grondkoper te vergelyk.

Die resultate in Tabel 42 toon watter deel van die toegediende logingsoplossings uit die onbehandelde en H_2O_2 -behandelde monsters verplaas kon word. Die H_2O_2 -behandeling het die pH van monsters D en E laat toeneem en dié van monster F laat daal.

Dit is veral opmerklik dat water nie in staat was om van die toegediende koper te verplaas hetsy uit die onbehandelde of H_2O_2 -behandelde monsters nie. Wander (1953) verklaar ook dat 98.5% van toegediende koper nie uit die 0-15 cm sone van 'n grond met pH 5.6 geloog kon word nie, terwyl ten minste 60% by 'n pH van 4.2 uitgeloog is.

$(NH_4)_2SO_4$ kon, wat die onbehandelde monsters betref, slegs in die geval van die suurgrond (pH 4.5) 'n deel (10%) van die toegediende koper verplaas. Nadat die organiese materie egter grootliks verwyder is kon 93% van die koper uit hierdie grond

TABEL 42 - Die verplaasbaarheid van 2.5 mg toegediende koper deur water, $0.1N(NH_4)_2SO_4$ en $0.01M$ EDTA uit onbehandelde (+0.M) en H_2O_2 -behandelde (-0.M) grondmonsters

	Grond D		Grond E		Grond F	
	+0.M	-0.M	+0.M	-0.M	+0.M	-0.M
	mg Cu	mg Cu	mg Cu	mg Cu	mg Cu	mg Cu
Water	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(NH_4)_2SO_4$	0.25	2.32	0.00	1.78	0.00	0.27
EDTA	2.50	-	2.42	-	2.50	-
pH	4.50	4.95	5.60	6.00	8.00	6.75
C (%)	0.30	0.05	0.35	0.05	0.30	0.05

verplaas word en 71% en 11% respektiewelik uit die ander gronde (pH 6.00 en 6.75).

Uit hierdie resultate kan afgelei word dat in 'n grond met 'n pH laer as 5.0, weinig presipitasie van koper plaasvind. Die koper word in die afwesigheid van organiese materie blykbaar elektrostaties deur die klei geadsorbeer. In die onbehandelde suurgrond is die organiese fraksie moontlik verantwoordelik vir ten minste 83% (di. 93 - 10%) van die koperbinding. Hiervolgens kan bereken word dat ongeveer 11 me Cu per 100 g organiese materie gebind word ($\% C \times 1.72 = \% \text{ organiese materie}$).

In die geval van grond E (pH 6.00) is die organiese materie-fraksie verantwoordelik vir die binding van ten minste 71% van die toegediende koper. Wat grond F (pH 8.00) betref is die presipitasie van koper waarskynlik verantwoordelik vir die onbeweeglikheid van die toegediende koper.

7.3 OPSOMMING

Die voorgaande ondersoeke toon aan dat koper as $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$ presipiteer in die teenwoordigheid van fosfaatione. Hierdie presipitasie begin by 'n pH van ongeveer 4.2 en by pH 6.5 bly weinig koper in oplossing oor. Koper kan ook presipiteer as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in die afwesigheid van fosfaatione. In hierdie geval is egter heelwat koper nog in oplossing by pH 6.5. Om dus in adsorpsie studies (Hoofstuk 8) die presipitasie van koper te verhoed moet met lae koperkonsentrasies by relatief lae pH-waardes gewerk word.

Die logingstudie het aangetoon dat water nie in staat was om koper deur 'n grondkolom van 14 cm te laat beweeg nie, ten spyte van pH-waardes van so laag as 4.5.

Wat die onbehandelde grondmonsters betref kon $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ slegs in die geval van die suurgrond (pH 4.5) 'n klein deeltjie (10%) van die toegediende koper verplaas. Na H_2O_2 -behandeling kon heelwat koper deur die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verplaas word, nl. van 93% by pH 4.95 tot 11% by pH 6.75.

Uit hierdie resultate is afgelei dat organiese materie grootliks verantwoordelik is vir die binding van koper in die suur gronde. Presipitasie van koper by hoër pH-waardes kan egter ook 'n rol speel in die beweeglikheid van toegediende koper.

Die rol van organiese materie in die binding van koper is verder ondersoek en word in Afdelings 8.2.3.1 en 9 bespreek.

HOOFSTUK 8

DIE ADSORPSIE EN DESORPSIE VAN KOPER

8.0 INLEIDING

Hierdie ondersoek is onderneem om die Cu-adsorpsievermoë van gronde en grondfraksies te bepaal. Die adsorpsies is ook vergelyk met dié deur „suiwer” kleiminerale, organiese materie en ysteroksiede.

Soos in Hoofstuk 3 aangedui, kom heelwat Cu-akkumulasie in Cu-bespuite boorde voor. Met hierdie ondersoek is dus gepoog om te bepaal watter fraksies in die grond die Cu^{++} sal adsorbeer. Verder is die verplaasbaarheid van hierdie geadsorbeerde Cu ook bepaal wat moontlik 'n aanduiding kan gee van die beskikbaarheid van hierdie Cu-fraksies vir plantwortels.

Vir hierdie ondersoek is slegs die spesifiek geadsorbeerde Cu bepaal. Volgens Tillier (1961) word hierdie tipe adsorpsie verkry in die afwesigheid van ladings op die gronddeeltjies. In die teenwoordigheid van organiese materie kan kompleksvorming met Cu^{++} nie uitgeskakel word nie (Broadbent & Ott, 1957) en word hierdie fraksie ook as spesifiek geadsorbeer beskou.

Hierdie adsorpsie studies is onderneem by Cu-konsentrasies en pH-waardes waarby die moontlikheid van die presipitasie van koper tot 'n minimum beperk word (vgl. Afdeling 7.1.2.2).

8.1 METODE VAN ONDERSOEK

Adsorpsie: Spesifieke adsorpsie is in alle gevalle met

katioon-versadigde materiaal (slik of klei) in die teenwoordigheid van 'n oormaat van die katioon op die adsorpsie-kompleks, uitgevoer. Die monsters is vooraf met die betrokke katioon (Ca, Li, Na ens.) versadig en daarna soutvry gemaak soos in Aanhangsel A.6 beskryf word. Aangesien dit nie prakties moontlik was om die sisteme by dieselfde pH-waardes in te stel of te hou nie, is die effek van pH op die adsorpsie van Cu ook ondersoek. Vir hierdie doel is die pH van 'n betrokke suspensie m.b.v. HCl verlaag na ongeveer 4, hierna is 'n pH-reeks verkry deur berekende hoeveelhede hidroksiedoplossing by sub-monsters te voeg. Die rol van die organiese materie is bepaal deur die Cu-adsorpsie in die teenwoordigheid en afwesigheid daarvan uit te voer. Die organiese materie is so volledig moontlik verwyder deur die monsters herhaaldelik met H_2O_2 te behandel soos in Aanhangsel A.5 beskryf word. Hierna is die monsters weer soos tevore met die betrokke katioon versadig.

Vir elke monster is volumes klei- of sliksuspensie wat ongeveer 0.1 g klei (of slik) bevat, afgemeet en in 'n reeks (6-8) 50 ml maatflesse geplaas. Hierby is 5 ml 1.0N $CaCl_2$ -oplossing (of die betrokke katioon ter sprake) gevoeg om 'n finale soutkonsentrasie van 0.1N te verkry. Hierdie soutkonsentrasie sal volgens Tiller (1961) en Tiller & Hodgson (1962) verseker dat elektrostatiese adsorpsie uitgeskakel word en terselfdertyd is by konstante ioon-sterkte gewerk. In die geval van monovalente ione was 'n finale soutkonsentrasie van ongeveer 0.26N nodig om elektrostatiese adsorpsie tot dieselfde mate, as vir divalente ione, uit te skakel.

Toenemende hoeveelhede Cu^{++} (as $CuCl_2$ -oplossing, pH 5.0) is by elke reeks monsters gevoeg om 'n reeks byvoegings van 0

tot 3 dpm Cu (tensy anders vermeld) te verkry. Volgens 'n voorondersoek (Afdeling 7.1.2.2) is gevind dat 6 dpm Cu in die afwesigheid van fosfaatione die maksimum konsentrasie is wat by pH 6.5 gehandhaaf kan word voordat presipitasie intree. Hierna is die maatflesse tot op die merk gevul met water en by 75°F geskud vir 24 uur in 'n roterende skudmasjien teen 51 omwentelinge per minuut.

Die monsters is dan oorgegooi in sentrifugeerbuisse en gesentrifugeer. Die helder oplossings is afgegooi en ontleed vir Cu, terwyl die pH daarvan ook gemeet is. Die verskil tussen die hoeveelheid koper toegevoeg en dié in die ewewigsoplossing verteenwoordig die spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} .

Hierna is die grond volledig uit die maatfles in die sentrifugeerbuis gespoel met 'n totale volume van 50 ml 0.1N oplossing van die betrokke sout en gesentrifugeer. Aangesien 'n „skoon” monster (vry van nie-geadsorbeerde Cu) vir desorpsie nodig was en omdat die spoelproses van die geadsorbeerde Cu kon verplaas, is die spoelfraksie ook ontleed vir Cu.

Desorpsie: Die geadsorbeerde koper is gedesorbeer deur met 50 ml 2.5% asynsuur in 0.1N oplossing (0.26N vir monovalente ione) van die Cl-sout van die betrokke kation, vir 'n tydperk van 3 dae te skud. Hierna is die suspensie gesentrifugeer en die helder vloeistof ontleed vir Cu-inhoud. Hierdie koper verteenwoordig die verplaasbare fraksie. Die nie-verplaasbare koperfraksie word verkry deur die verplaasbare hoeveelheid af te trek van die totale geadsorbeerde fraksie.

Die ekstraksie van geadsorbeerde swaarmetale (bv. Zn, Co, Cu, Mn en Ni) met 2.5% asynsuur om die verplaasbare fraksie van die nie-verplaasbare fraksie te skei, is deur o.a. Hodgson (1960),

Tiller (1961) en McKenzie (1967) voorgestel. Verder is 2.5% asynsuur ook deur Mitchell (1955) gebruik om die sg. beskikbare mikro-elemente te ekstraheer. In die huidige ondersoek is hierdie ekstraksie metode slegs gebruik om 'n mate van skeiding tussen die maklik desorbeerbare en moeiliker desorbeerbare (nie-verplaasbare) geadsorbeerde koper te verkry.

8.2 ADSORPSIE DEUR KLEIE EN GRONDFRAKSIES

8.2.1 Spesifieke adsorpsie deur montmorilloniet

In hierdie ondersoek is van twee tipes montmorilloniet gebruik gemaak, nl. (a) Clayspur, afkomstig vanaf Clayspur, Wyoming en (b) sg. "plaaslike" montmorilloniet wat 'n kommersiële produk is.

Adsorpsie van Cu deur Ca-, Li- en Na-versadigde fraksies is op beide monsters gedoen en word in Fig. 14, 15 en 16 aangetoon. Desorpsie is slegs op die Ca-versadigde Clayspur-tipe gedoen (Fig. 14 en 15).

8.2.1.1 Ca-versadigde Clayspur montmorilloniet

Hierdie adsorpsie studies is by pH 7.05 en 4.90 uitgevoer en die adsorpsie isoterme word in Fig. 15 en 16 aangetoon. Dit is veral opmerklik dat die adsorpsiekapasiteit aansienlik laer is by die lae pH. In die geval van die hoë pH monsters het min koper in oplossing oorgebly nl. 0.15 dpm uit 'n byvoeging van 2.0 dpm. By hierdie ewewigskonsentrasie is 283 μg Cu per gram klei geadsorbeer. Wat die ^{de}adsorpsiekrommes betref (di. die nie-verplaasbare Cu-fraksie) styg die nie-^{de}adsorbeerbare fraksie ook

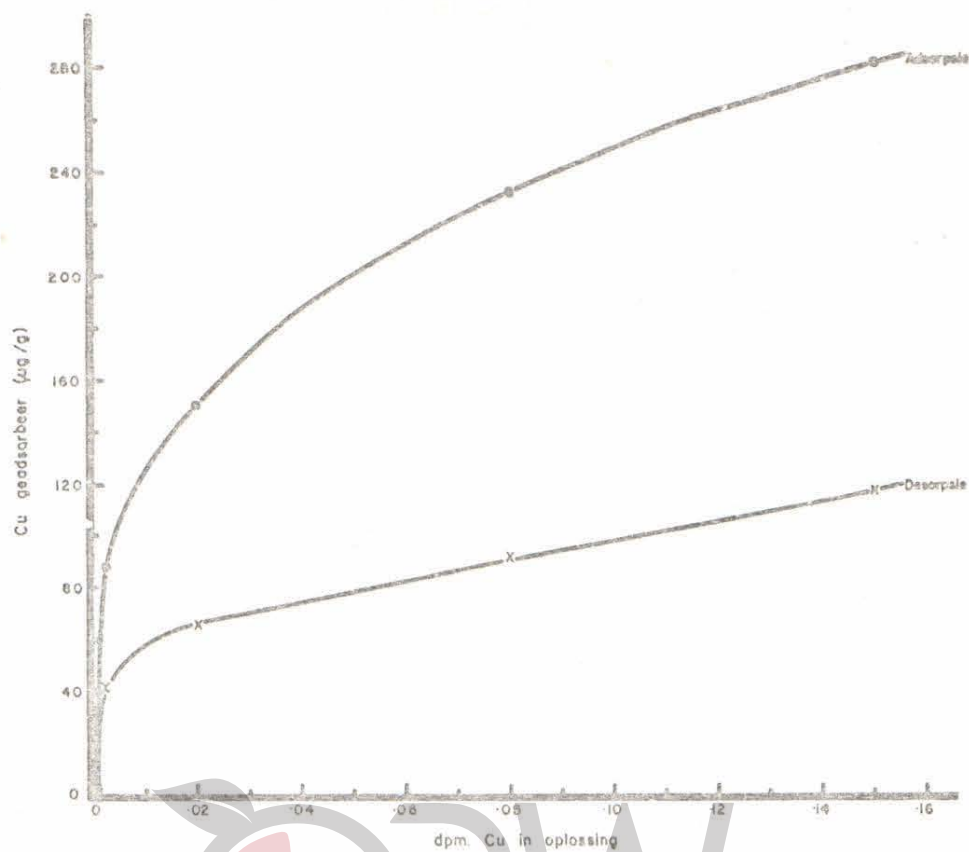


FIG. 14 DIE ADSORPSIE EN DESORPSIE VAN KOPER DEUR CLAYSPUR MONTMORILLONIET BY pH 7.05

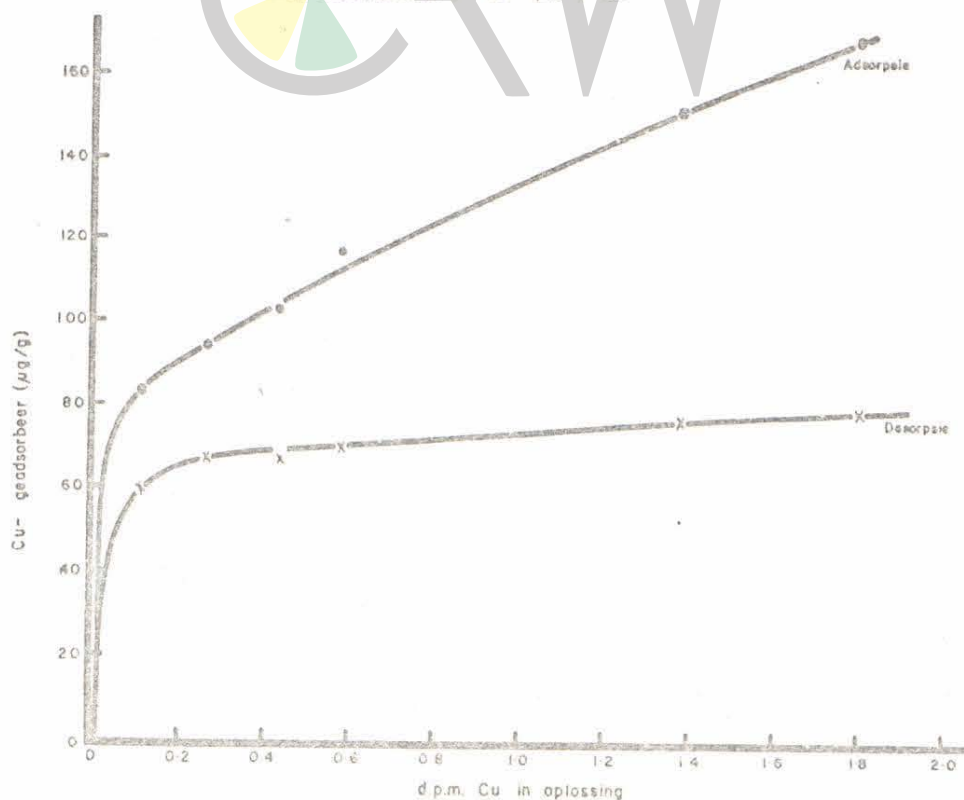


FIG. 15 DIE ADSORPSIE EN DESORPSIE VAN KOPER DEUR CLAYSPUR MONTMORILLONIET BY pH 4.90

met styging in ewewigskonsetrasie, veral in die geval van die reeks monsters met die hoë pH. Montmorilloniet het dus 'n betreklik groot (70 tot 120 $\mu\text{g/g}$) en konstante Cu-fraksie wat nie gedesorbeer kan word met 2.5% asynsuur in 0.1N CaCl_2 -oplossing nie.

8.2.1.2 Li- en Na-versadigde montmorilloniet

Hierdie resultate (Fig. 16) toon aan dat heelwat Cu^{++} spesifiek geadsorbeer kan word in die teenwoordigheid van of Na^+ of Li^+ . Die twee montmorilloniete verskil ook aansienlik in hul adsorpsiekapasiteit vir koper. Li-Clayspur adsorbeer ongeveer 65 μg Cu per g klei by 'n ewewigskonsetrasie van 0.6 dpm Cu en 'n pH van 6.2 teenoor 265 μg deur die plaaslike klei. Volgens Tillier & Hodgson (1962) word die reaktiwiteit van 2 : 1 minerale bepaal deur hul weerstand teen verwerping (Mg-inhoud van die oktaëdrale lae). Die ouderdom van die suspensie en die mate van maling wat die monsters ondergaan het mag ook 'n effek hê.

Aangesien die pH-waardes tussen die Li- en Na-sisteme verskil is 'n direkte vergelyking om die effek van die komplementêre-ioon te bepaal nie moontlik nie. Tillier (1961) verklaar egter dat meer Co^{++} spesifiek geadsorbeer word in die teenwoordigheid van Li^+ as Na^+ vir alle kleiminerale deur hom ondersoek.

Verder is dit opmerklik dat wat die Clayspur klei betref, deurgaans meer Cu^{++} deur die Ca-klei (pH 4.90) as deur die Li^+ - of Na-klei geadsorbeer word ten spyte van die feit dat die Ca-klei 'n laer pH het. Hierdie sisteme is egter nie direk vergelykbaar nie, omdat die ionesterkte en dus die ione-aktiwiteite verskil (Tillier, 1961).

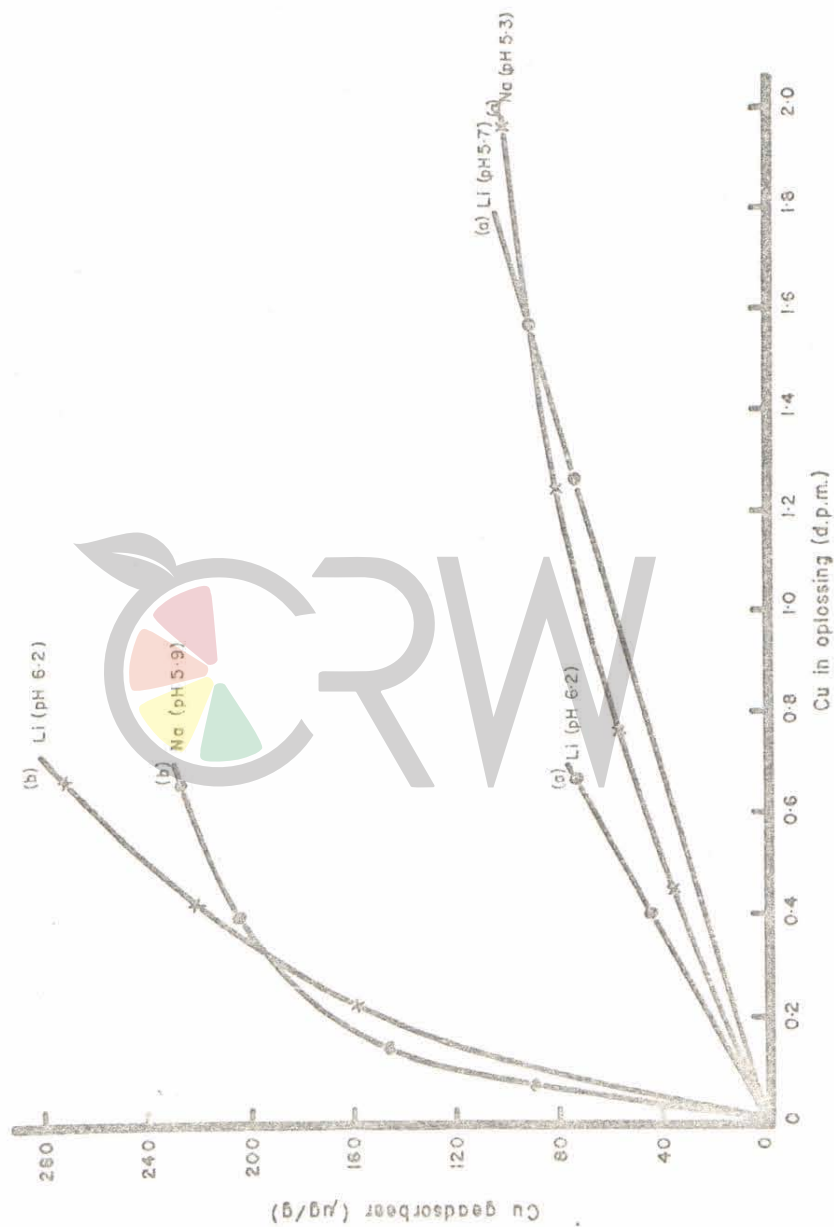


FIG. 16 DIE SPECIFIEKE ADSORPSIE VAN KOPER DEUR LI- EN Na-
VERSADIGDE (a) CLAYSPUR MONTMORILLONIET EN (b) PLAAS-
LIKE MONTMORILLONIET.

8.2.2 Spesifieke adsorpsie deur kaoliniet

8.2.2.1 Komplementêre-ioon effek

In hierdie geval is die effek van Ca^{++} , Ba^{++} en Mg^{++} as komplementêre-ione op die adsorpsie van koper uitgetoets. In elke geval is die klei versadig met die betrokke katioon en die adsorpsie is soos tevore uitgevoer in die teenwoordigheid van 0.1N konsentrasie van die betrokke sout. Aangesien die finale pH-waardes van elke reeks verskil het, is 'n direkte vergelyking nie heeltemal moontlik nie. Afleidings kan egter met inagneming van die pH van die betrokke sisteem gedoen word.

Die resultate word in Fig. 17 aangetoon, waaruit blyk dat by dieselfde ewewigskonsentrasie (1.6 dpm Cu) die Mg-, Ca- en Ba-klei respektiewelik 75, 86 en 107 μg Cu/g klei adsorbeer. Wanneer die pH's egter vergelyk word nl. pH 6.4, 6.3 en 5.95 vir Mg-, Ca- en Ba-suspensies respektiewelik, is dit duidelik dat hierdie katione by dieselfde pH-waardes 'n aansienlike effek sal hê op die spesifieke adsorpsie van koper.

Aangesien al hierdie katione divalente ladings dra, verskil hulle slegs t.o.v. ioon-grootte van mekaar. Die ioonstrale (volgens Pauling, 1947) van die katione word in Tabel 43 vergelyk met die grootte van die koper-ioon

TABEL 43 - Ioon-strale van 'n aantal divalente katione (Pauling, 1947)

Ioon	Straal ($\text{\AA}$)
Ca	0.99
Mg	0.65
Ba	1.35
Cu	0.70

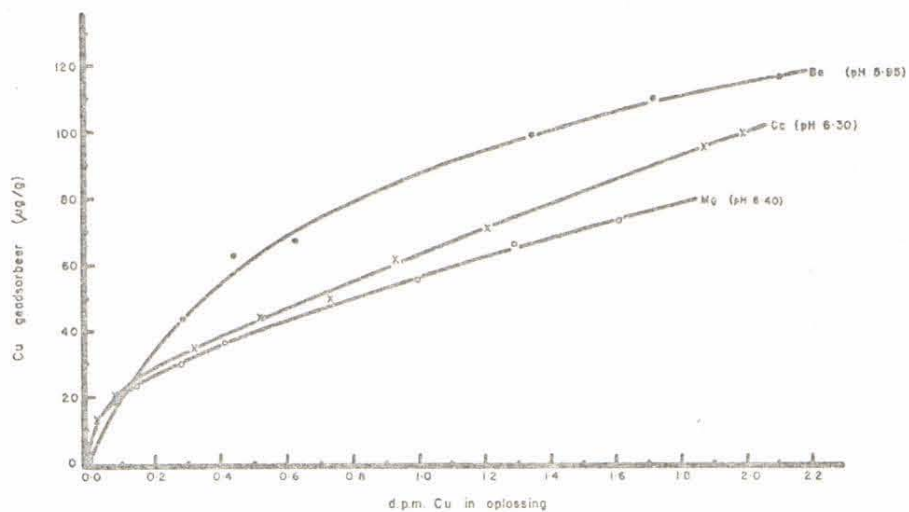


FIG 17 KOPERADSORPSIE DEUR KAOLINET IN DIE TEENWOORDIGHEID
VAN O-1 N Mg-, Ca- OF BaCl₂

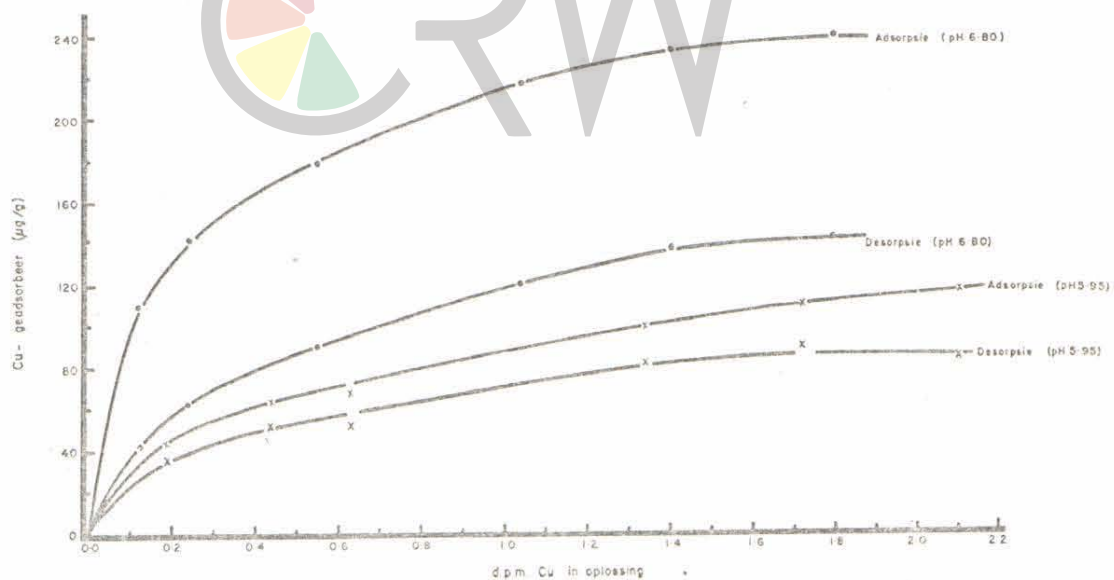


FIG 18 KOPERADSORPSIE- EN DESORPSIE-ISOTERME VAN Ba-KAOLINET
BY TWEE VERSKILLENDEN pH WAARDES

Uit Tabel 43 is dit duidelik dat die Mg-ioon kleiner as Cu^{++} is terwyl Ca^{++} en Ba^{++} beide groter is. Mg^{++} sal dus moontlik meer in staat wees as die groter Ca- en Ba-ione om met Cu^{++} te kompeteer vir adsorpsie posisies. 'n Ba-klei sal dus meer Cu spesifiek kan adsorbeer as bv. Ca- of Mg-klei by dieselfde pH.

8.2.2.2 Adsorpsie-isoterme by verskillende pH-waardes

Die adsorpsie-isoterme van Afdeling 8.2.2.1 is ook by pH 4.9 herhaal in die geval van Ca-kaoliniet en by pH 6.8 vir Ba-kaoliniet.

Wat die Ca-klei betref kon weinig Cu^{++} ($14.4 \mu\text{g/g}$ klei) by pH 4.9 geadsorbeer word en is hierdie adsorpsie ook nie beïnvloed deur die ewewigskonsentrasie nie.

In die geval van die Ba-klei word die adsorpsie- en desorpsie-krommes vir pH 6.8 en 5.95 in Fig. 18 aangetoon. Die desorpsie-krommes volg in beide gevalle die vorm van die adsorpsie-krommes. Uit 'n maksimum adsorpsie van $241 \mu\text{g Cu/g}$ klei by pH 6.8 kon $153 \mu\text{g}$ nie gedesorbeer word nie (di. 63.5%). By pH 5.95 daarenteen word by dieselfde ewewigskonsentrasie (1.8 dpm Cu) slegs $113 \mu\text{g Cu}$ geadsorbeer en is $88 \mu\text{g}$ nie verplaasbaar nie (di. 78%). Die desorbeerbare koperfraksie is dus ook van die pH waarby die adsorpsie plaasgevind het, afhanklik. Met daling in hierdie pH-waarde is relatief minder van die geadsorbeerde koper verplaasbaar.

8.2.2.3 Effek van stygende pH op die spesifieke adsorpsie van Cu^{++}

Die effek van pH in die gebied 4.6 tot 7.3 op die adsorp-

sie van Cu^{++} deur Ca-kaolinite word in Fig. 19 aangedui. In hierdie geval is die pH van die suspensie met behulp van HCl verlaag na ongeveer 4 en daarna is sub-monster m.b.v. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by 'n spesifieke pH ingestel om die pH-reeks te verkry. By elke monster is die ekwivalent van 1.28 dpm Cu gevoeg en die hoeveelheid Cu-geadsorbeer bepaal na 'n 24 uur skud periode.

Volgens Fig. 19 begin die spesifieke adsorpsie van koper deur Ca-kaolinite by 'n pH van ongeveer 5. Die adsorpsie neem stadig toe met styging in pH tot by 'n pH van 6. Met verdere verhoging van pH, styg die adsorpsie vinnig.

8.2.3 Spesifieke adsorpsie deur grondfraksies

Die slik- ($2-50 \mu$) en kleifraksies ($< 2 \mu$) van 'n ferrallitiese-grond afkomstig vanaf Witrivier en 'n fersiallitiese-grond afkomstig van Nelspruit is vir hierdie ondersoek gebruik. 'n Beskrywing van hierdie gronde volgens Loxton (1963, persoonlike mededeling) en 'n kleimineraalontleding word in Aanhangsel A.8 gegee. Die slik- en kleifraksies is geskei soos in Aanhangsel A.7 beskryf is.

Die Cu-inhoud van die klei- en slikfraksies is vooraf bepaal en is in beide gevalle weglaatbaar klein. 'n Deel van die kleifraksies en die totale slikfraksies is met H_2O_2 behandel (vgl. Aanhangsel A.5) en word as "ry" van organiese materie ($< 0.05\%$) beskou. Adsorpsie van Cu^{++} is op onbehandelde kleifraksies en op die klei- en slikfraksies waarvan die organiese materie verwyder is, gedoen. Direkte vergelykings is slegs moontlik waar geen pH-verskille voorkom nie.

8.2.3.1 Kleifraksie ($< 2 \mu$)

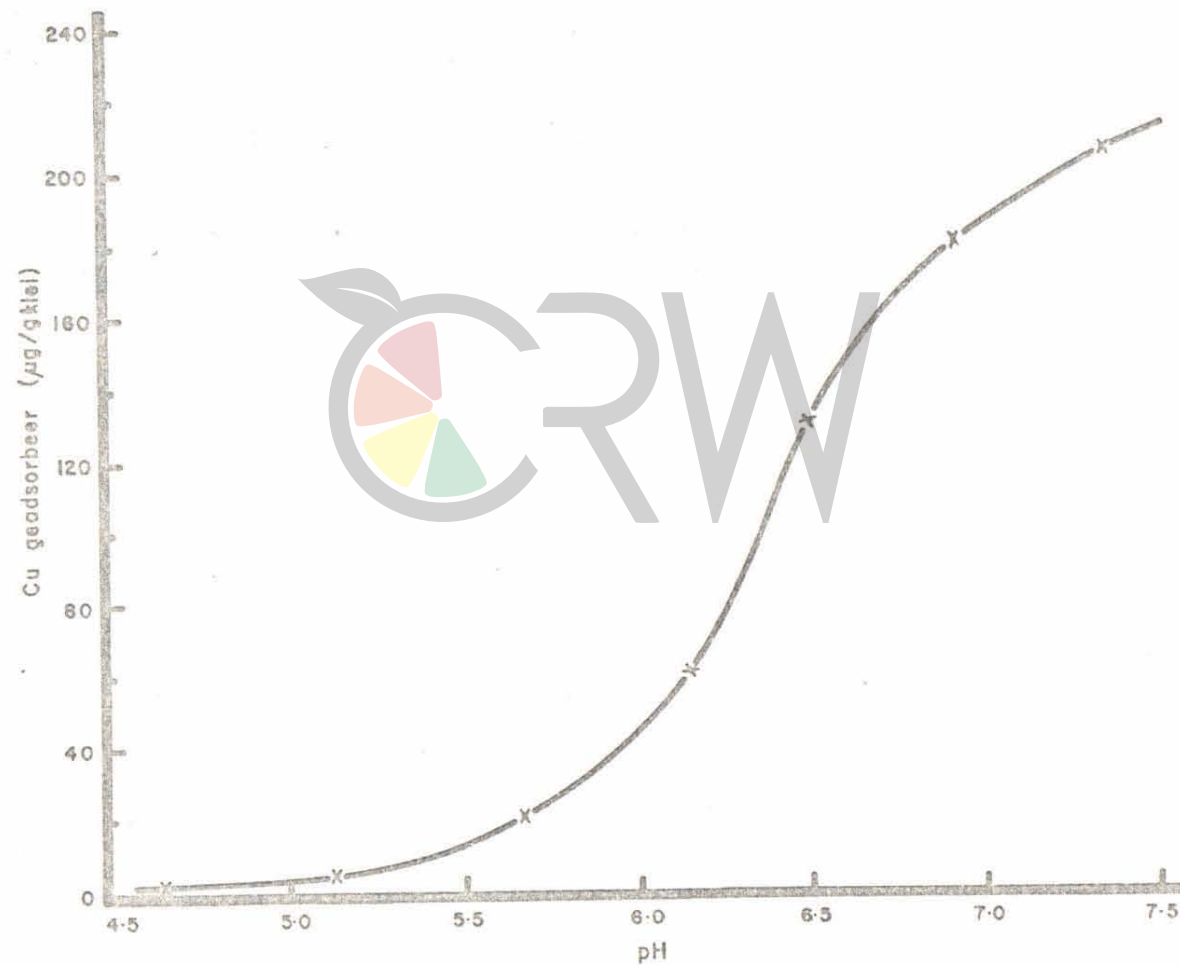


FIG. 19 DIE EFFEK VAN pH OP DIE SPESIFIEKE ADSORPSIE
VAN KOPER DEUR Ca-KAOLINIET.

(a) Onbehandelde monsters

Hierdie data word grafies in Fig. 20 en 21 aangetoon. Soos in die geval van die suiwer kleiminerale, styg die adsorpsie ook vinnig in die lae ewewigskonsentrasie gebied. Met verdere byvoegings van koper styg die adsorpsie relatief stadiger. Die desorpsie-isoterme toon ook 'n stygende tendens oor die hele konsentrasiegebied. Die nie-desorbeerbare fraksie styg van ongeveer 20 tot 190 μg per gram klei, teenoor 'n adsorpsie styging van 150 tot 780 μg per gram klei. Die nie-desorbeerbare fraksie beslaan dus 13 tot 24% van die totale spesifiek geadsorbeerde koperfraksie. By dieselfde ewewigskonsentrasie (bv. 0.3 dpm) word baie meer Cu deur die Witrivierse monster geadsorbeer as deur die Nelspruitse monster.

(b) In die afwesigheid van organiese materie

Nadat ten minste 95% van die organiese materiefraaksie verwyder is, is die adsorpsieproses weer herhaal. Hierdie isoterme word ook in Fig. 20 en 21 aangetoon. Wat die Witrivierse grond betref kom weinig verskille voor in adsorpsie in teenwoordigheid of afwesigheid van die organiese materie. Die verskille in pH, nl. 6.2 in die teenwoordigheid en 6.6 in die afwesigheid van organiese materie, elimineer waarskynlik die verskille. Op gelyke pH-basis sal die verwydering van die organiese fraksie dus moontlik die Cu-adsorpsie effens verlaag in hierdie geval.

In die geval van die Nelspruitse monster is die pH-waardes vergelykbaar voor en na verwydering van die organiese materie en is dit duidelik dat die verwydering van die organiese materie wel die spesifieke adsorpsie van die koper verlaag het. Hierdie effek is veral opmerklik by 'n lae ewewigskonsentrasie.

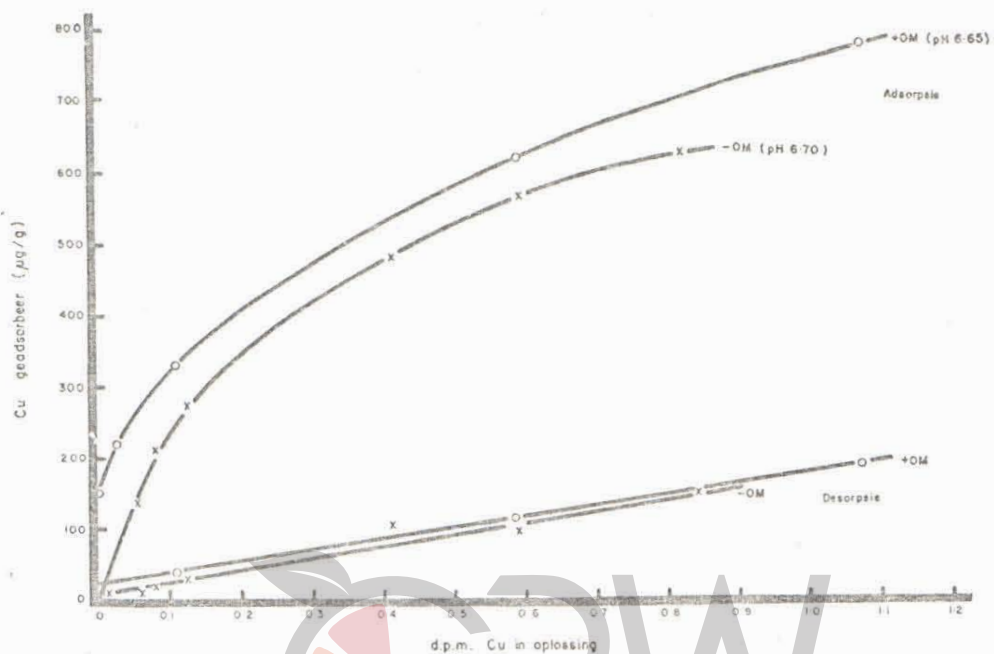


FIG 20 KOPERADSORPSIE- EN DESORPSIE-ISOTERME VAN DIE KLEIFRAKSIE VAN 'n NELSPRUITSE GRONDMONSTER IN DIE TEENWOORDIGHEID (+OM) EN AFWESIGHEID (-OM) VAN DIE ORGANIESE MATERIEFRAKSIE

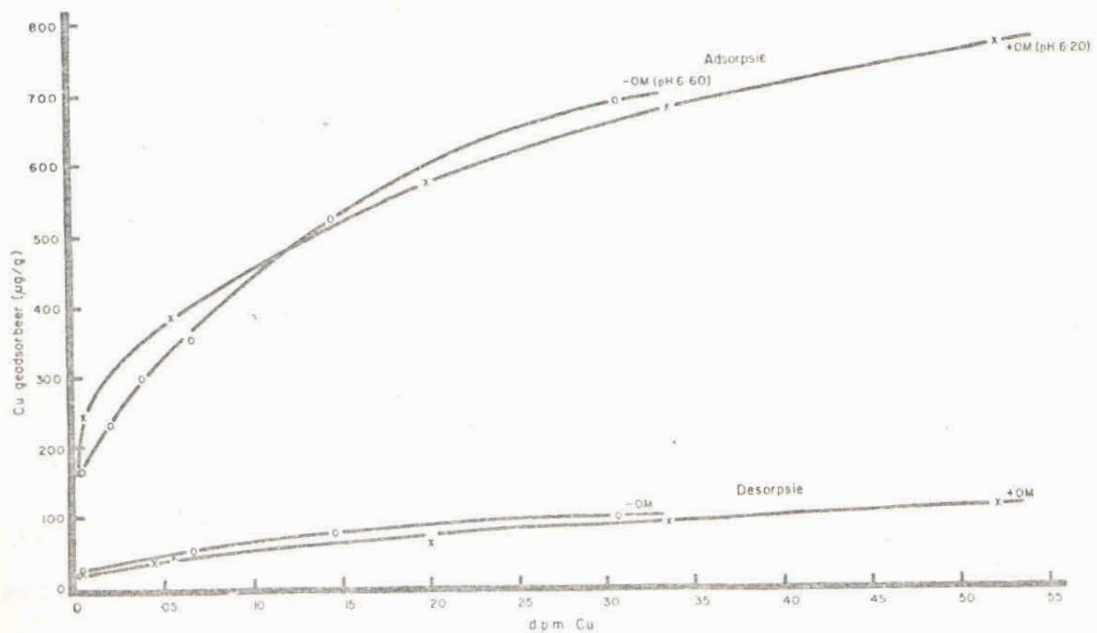


FIG 21 KOPERADSORPSIE- EN DESORPSIE-ISOTERM VAN DIE KLEIFRAKSIE VAN 'n WITRIVIERSE GRONDMONSTER IN DIE TEENWOORDIGHEID (+OM) EN AFWESIGHEID (-OM) VAN DIE ORGANIESE MATERIEFRAKSIE

Die organiese materie het blykbaar geen effek op die grootte van die nie-desorbeerbare koperfraksie nie. In albei gevalle bestaan weinig verskil in die desorpsie-isoterme en is ten minste 100 μg Cu nie desorbeerbaar nie.

Volgens Tiller (1961) het H_2O_2 -behandeling van gronde nie die spesifieke adsorpsie van Co^{++} veel verander nie, in enkele gronde is die adsorpsie egter hierdeur verhoog.

8.2.3.2 Slikfraksie (2 - 50 μm)

Adsorpsie en desorpsie van Cu^{++} is op die slikmonsters gedoen en in die geval van die Witrivierse monster ook op 'n sub-monster waarvan die vrye ysteroksiede verwyder is volgens die metode van Coffin (1963). Hierdie isoterme verskyn in Fig. 22 en 23. Dit is opmerklik dat die Witrivierse monsters deurgaans baie meer koper adsorbeer as die Nelspruitse monster, ten spyte van 'n laer pH (pH 6.0 teenoor 6.2). Aangesien die Witrivierse monster egter heelwat meer vrye ysteroksiede bevat as die Nelspruitse monster, (5.36% teenoor 0.93% Fe) is die ysteroksied van 'n deel van die monster verwyder en die adsorpsie weer herhaal. Die resultate in Fig. 23 toon egter dat die verwydering van die ysteroksiede weinig effek gehad het op die adsorpsievermoë van hierdie slikmonster.

Wat die slikfraksie van die Witrivierse monster betref kon al die geadsorbeerde koper gedesorbeer word, teenoor 16% (10 $\mu\text{g/g}$) nie-desorbeerbare koper in die geval van die Nelspruitse monster. Vergelyk ook die 14% nie-desorbeerbare koper in die geval van die Witrivierse kleifraksie teenoor die 20 - 25% in die geval van die Nelspruitse kleifraksie.

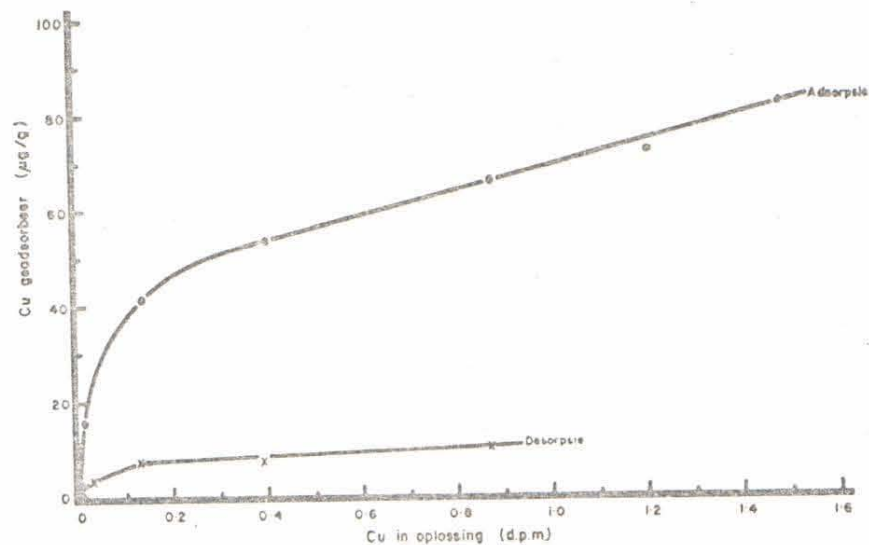


FIG 22 ADSORPSIE EN DESORPSIE VAN KOPER DEUR DIE SLIKFRAKSIE (2-50 μ) VAN 'n NELSPRUITSE GROND (pH 6.2)

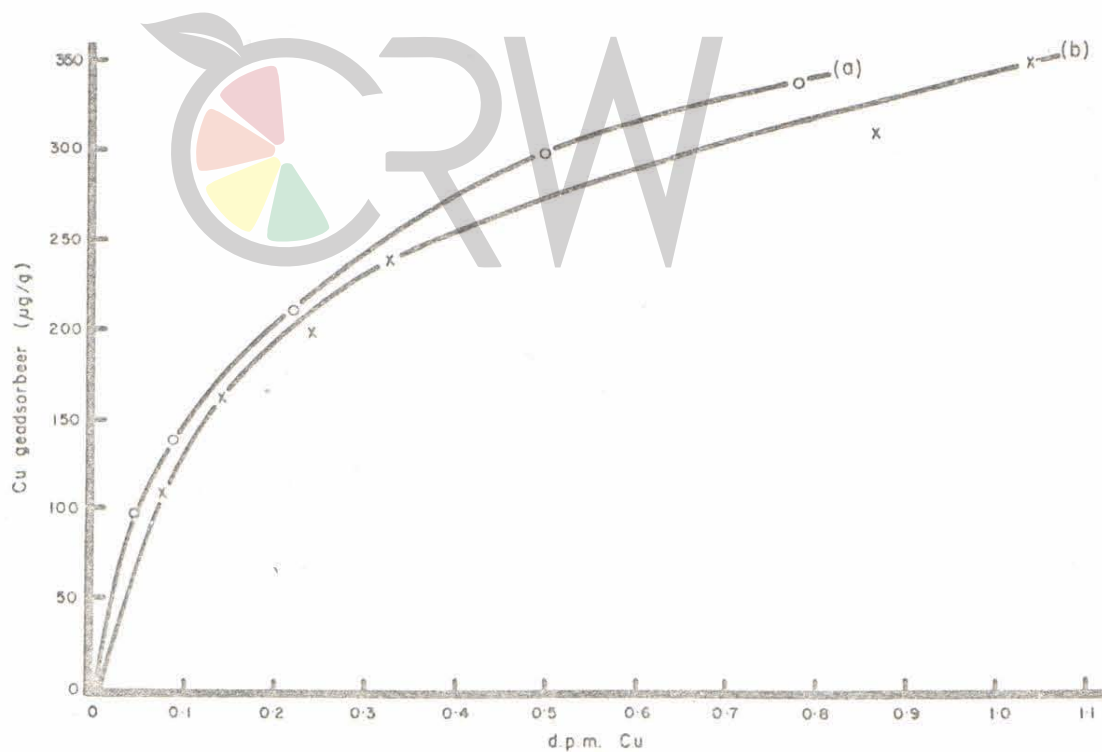


FIG. 23 ADSORPSIE VAN KOPER DEUR DIE SLIKFRAKSIE (pH 6.0) VAN 'n WITRIVIERSE GRONDMONSTER (a) NETSO EN (b) NA VERWYDERING VAN DIE VRYE YSTEROKSID

8.2.4 ONTLEDING VAN DIE ADSORPSIE-ISOTERME

Ten einde meer lig te werp op die spesifieke adsorpsie van koper deur die verskillende materiale, is die data volgens die Langmuir formule grafies uitgestip. In hierdie formule:

$$C/\frac{x}{m} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{a}$$

is, C = ewewigskonsentrasie ($\mu\text{g/ml}$); $\frac{x}{m}$ = hoeveelheid geadsorbeerde koper ($\mu\text{g/g}$); a = maksimum adsorpsiekapasiteit ($\mu\text{g/g}$) en b die affiniteit van koper vir die betrokke adsorpsie posisie ($\text{ml}/\mu\text{g}$). Deur $C/\frac{x}{m}$ uit te stip teenoor C , verteenwoordig $\frac{1}{a}$ die helling van die lyn en $\frac{1}{ab}$ die afsnit op die Y-as. Hiervolgens kan a en b dan bereken word.

Hierdie benadering is ook gebruik deur Chao & Kroontje (1960) en du Plessis & Kroontje (1967) vir die adsorpsie van NH_4^+ deur kleie en gronde. Hulle toon aan dat die helling van die adsorpsie-krommes verskil op verskillende dele van die krommes en dat die krommes in twee reguit sektore verdeel kan word. Die helling van elke sektor dui op verskille in oorsake of posisie van adsorpsie. Wanneer die twee lyne apart ontleed word kan die adsorpsiekapasiteit en affiniteit vir die betrokke ioon van beide posisies bereken word.

In 'n ondersoek na die spesifieke adsorpsie van Co^{++} deur gronde, kom Tiller, Honeysett & Hallsworth (1969) tot die gevolgtrekking dat: „It is highly unlikely that, in a substance as complex as soil, the adsorbing surface for cobalt could be uniform. It is probable rather that cobalt would be adsorbed on more than one type of site, each with a characteristic bonding energy.” Hulle verklaar verder met betrekking tot die

Langmuir adsorpsie-isoterm:„where one type of surface dominates the sorption, a good fit to linearity should result. Departures from linearity would be interpreted as indicating either variation in bonding energy at individual sites in the dominant surface or the presence of at least two important types of surface."

Giles, MacEwan, Nakhwa & Smith (1960) verklaar dat die Langmuir (L-tipe) adsorpsie-isoterm die algemeenste voorkom in gevalle van adsorpsie uit 'n verdunde oplossing. Volgens hulle is die H-tipe adsorpsie-isoterm: „a special case of the L-curve, in which the solute has such high affinity that in dilute solutions it is completely adsorbed, or at least there is no measurable amount remaining in solution." Die adsorpsie van koper deur die Witrivierse kleifraksie in die teenwoordigheid van organiese materie (Fig. 21) is waarskynlik 'n voorbeeld van die H-tipe isoterm.

In die huidige ondersoek is gevind dat die spesifieke adsorpsie-isotermes van koper ook deur twee reguitlyne verteenwoordig kan word. 'n Voorbeeld van die adsorpsie data op hierdie manier voorgestel, word in Fig. 24 aangetoon. Die Langmuir parameters (a en b) vir elke sektor (posisie 1 en 2) is bereken en word in Tabel 44 vir al die adsorpsie-isotermes aangegee. In Tabel 44 verteenwoordig a_1 die maksimum spesifieke adsorpsiekapasiteit en a_2 die adsorpsiekapasiteit van dié posisie met die grootste affiniteit (b_2) vir koper, di. die koper wat by lae konsentrasies geadsorbeer word. (Posisie 2, Fig. 24)

8.2.4.1 Montmorilloniet

Slegs in die geval van die Ca-Clayspur was genoeg punte

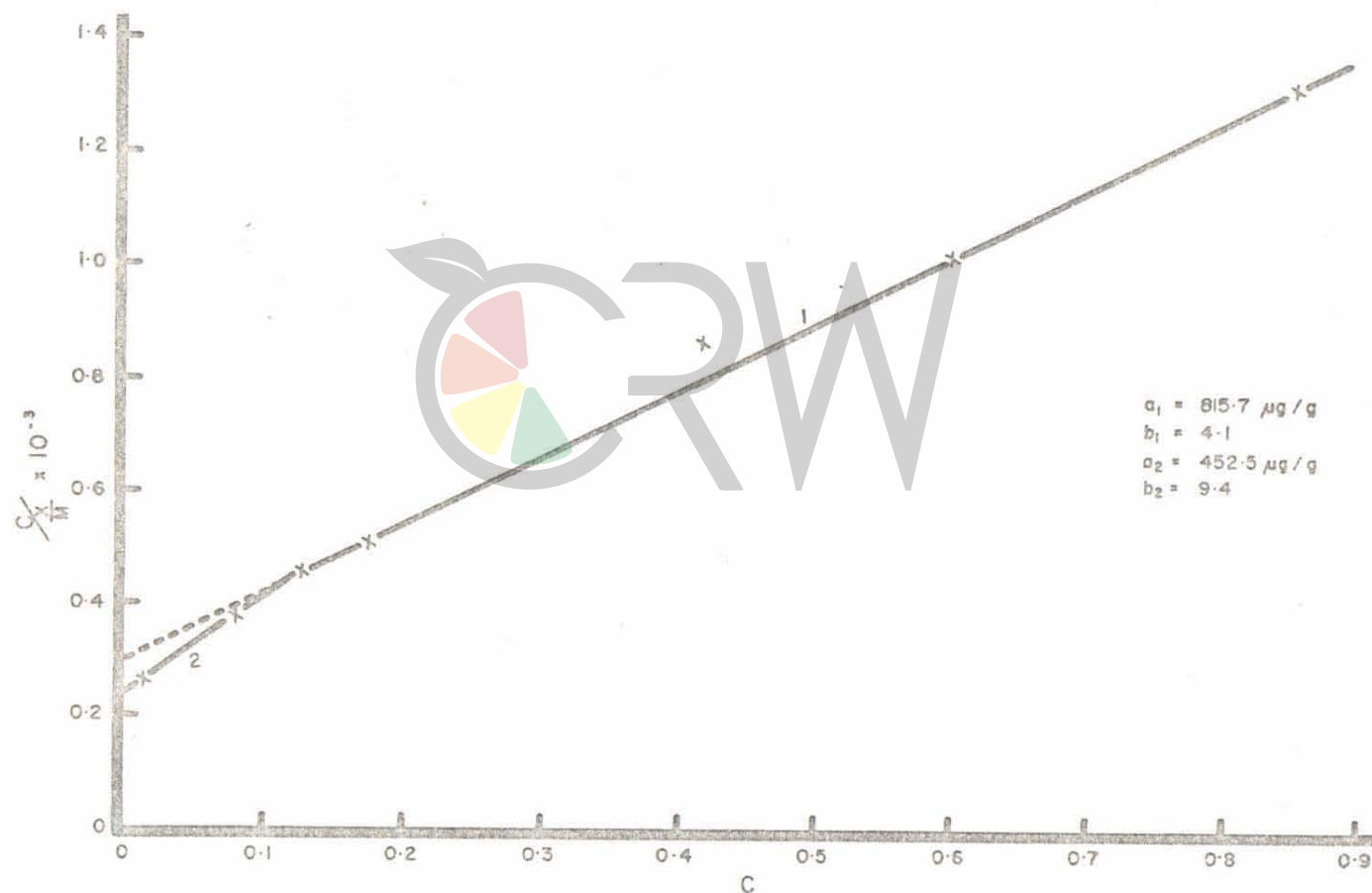


FIG. 24 Cu-ADSORPSIE ISOTERM VAN DIE KLEIFRAKSIE VAN 'n NELSPRUITSE GROND IN DIE AFWESIGHEID VAN ORGANIESE MATERIE.

TABEL 44 - Langmuir adsorpsie-isoterm parameters vir die spesifieke adsorpsie van koper

Monster*	pH	Adsorpsiekapasiteit ($\mu\text{g/g}$)		Affiniteit ($\text{ml}/\mu\text{g}$)		Nie-desorbeerbare Cu-fraksie ($\mu\text{g/g}$)
		a_1	a_2	b_1	b_2	
Nelspruit-klei (+O.M)	6.7	1111.1	400.0	2.14	50.0	190+
Nelspruit-klei (-O.M)	6.7	815.7	452.5	4.09	9.4	150+
Nelspruit-slik	6.2	85.0	43.9	4.06	28.6	10
Witrivier-klei (+O.M)	6.2	980.4	347.8	6.99	360	110
Witrivier-klei (-O.M)	6.6	905.8	300.0	3.81	167	100
Witrivier-slik	6.0	400.0	-	6.76	-	0
Mg-Kaoliniet	6.4	110.0	36.5	1.27	13.7	7
Ca-Kaoliniet	6.3	245.0	27.5	0.35	36.4	-
Ba-Kaoliniet	5.9	162.6	?	1.28	?	90
Ba-Kaoliniet	6.8	285.7	194.2	2.10	11.0	152+
Ca-Clayspur	4.9	204.1	103.6	2.28	38.6	78
Ca-Clayspur	7.1	296.3	100.5	51.92	3980	120+
Na-Clayspur	5.3	322.6	-	0.24	-	-
Li-Plaaslik	6.2	434.8	-	2.64	-	-
Na-Plaaslik	5.9	270.3	-	7.33	-	-

* +O.M = onbehandelde monster

-O.M = H_2O_2 -behandelde monster

a_1 = Totale adsorpsiekapasiteit

a_2 = Adsorpsiekapasiteit van die posisie ^{met} van die grootste affiniteit vir Cu^{++} (di. posisie 2, Fig. 24)

b_1 = Gemiddelde affiniteit van die monster vir Cu^{++}

b_2 = Affiniteit van posisie 2 vir Cu

+ Dui aan dat die fraksie nie 'n maksimum bereik het nie.

op die isoterm beskikbaar om twee lyne (sektore) te verkry. Uit hierdie data is dit opmerklik dat a_2 nie deur die pH van die monster geaffekteer word nie, terwyl a_1 vergroot word van 204.1 tot 296.3 μg per gram klei deur verhoging in pH van 4.9 tot 7.1. Posisie 2 het deurgaans ook 'n baie groter affiniteit vir koper as 1, soos in die groot verskille tussen b_2 en b_1 (Tabel 44) gesien kan word. Die uitermate hoë affiniteit vir Cu by pH 7.1 kan moontlik aan presipitasie van die Cu toegeskryf word, alhoewel die ewewigskonsentrasie van 0.16 dpm Cu by die hoogste punt heelwat laer is as die 0.7 dpm Cu wat $\text{Cu}(\text{OH})_2$ presipitaat by pH 7.0 in oplossing kan hou (vgl. Afdeling 7.1.2.2).

Wat die plaaslike montmorilloniet kleimonster betref, het die Na-klei 'n groter affiniteit vir Cu as die Li-klei met b-waardes van 7.33 en 2.64 respektiewelik. Die rede hiervoor is moontlik die sterker kompetisie van die Li^+ (vergeleke met die Na^+) met die Cu^{++} vir adsorpsie posisies.

8.2.4.2 Kaoliniet

In die geval van kaoliniet is die totale adsorpsiekapasiteit (a_1) en die affiniteit (b_1) afhanklik van die soort komplementêre kation en ook van die pH. Die affiniteit (b_1) vir koper is kleiner in die teenwoordigheid van Ca, in vergelyking met Mg of Ba as komplementêre ione wat die totale adsorpsiekapasiteit betref. Ten opsigte van posisie 2 is b_2 vir Ca groter as vir Mg en lg. ook groter as vir Ba. Hoe groter b_2 egter word hoe kleiner word posisie 2 (a_2), m.a.w. hoe kleiner die betrokke kapasiteit (a_2) hoe groter is die affiniteit vir koper.

Wat Ba-kaoliniet betref, word beide a_1 en b_1 vergroot met 'n styging in die pH net soos in die geval van Ca-montmorillo-

niet.

8.2.4.3 Grondfraksies

In teenwoordigheid van die organiese materie het die twee grondkleifraksies 'n groter adsorpsie maksimum (a_1) as wanneer die organiese materie verwyder is nl. 1111 en 980 teenoor 816 en 906 $\mu\text{g/g}$ respektiewelik vir die Nelspruitse en Witrivierse monsters. Posisie 2 met die grootste affiniteit vir koper se kapasiteit beslaan ongeveer $1/3$ van dié van a_1 , behalwe vir die Nelspruitse monster in die afwesigheid van organiese materie waar a_2 55% van a_1 is.

Die affiniteit van koper vir die grondkleifraksies varieer van 2.1 tot 7.0 t.o.v. b_1 en van 9.4 tot 360 vir b_2 . Deurgaans is die affiniteit vir posisie 2 heelwat groter in die teenwoordigheid as in die afwesigheid van die organiese materie. In die geval van die Witrivierse monster het die verwydering van die organiese materie die affiniteit vir koper verlaag nl. van 7.0 tot 3.8 en 360 tot 167 vir b_1 en b_2 , respektiewelik. Die gemiddelde b_1 -waarde vir hierdie grondfraksies is 4.6 en is heelwat hoër as die 1.5 wat deur Tiller et al. (1969) verkry is vir die adsorpsie van kobalt deur gronde. Dit is egter 'n bekende feit dat Cu^{++} voorkeur adsorpsie bo Co^{++} geniet (Tiller, 1961).

8.2.4.4 Samevatting

Die affiniteit van koper vir 'n betrokke klei- of grondfraksie word dus blykbaar bepaal deur een of almal van die volgende faktore nl. soort katioon, pH en organiese materie-

inhoud. Verder blyk dit ook dat die maksimum nie-desorbeerbare koperfraksie (Tabel 44, afgelees by die maksimum punt van die desorpsie-isoterm), verwant is aan a_2 , die posisie met die maksimum affiniteit vir koper. Hierdie verwantskap is te verwagte aangesien die nie-desorbeerbare fraksie waarskynlik met die posisie van grootste affiniteit vir koper geassosieer kan word.

8.2.5 BESPREKING

Die spesifieke adsorpsie van koper is volgens definisie nie afhanklik van die lading van die betrokke materiaal nie. Volgens die voorafgaande resultate is dit duidelik dat spesifiek geadsorbeerde koper op ten minste twee posisies deur die klei- of grondfraksies gebind kan word. Die maksimum adsorpsiekapasiteit is groter in die geval van grondklei as vir suiwer kleiminerale soos kaolinit en montmorilloniet. Hierdie verskille kan moontlik aan die teenwoordigheid van onsuiverhede in die grondklei toegeskryf word, wat meer Cu kan adsorbeer as die suiwer kristallyne kleiminerale. Tiller (1961) verklaar dat strukturele defekte a.g.v. verwering addisionele adsorpsie posisies sal veroorsaak, hierdie moontlikheid is veral van toepassing op grondfraksies. Die adsorpsiekapasiteit word egter ook bepaal deur faktore soos pH, katione teenwoordig en organiese materie-inhoud.

Die nie-desorbeerbare koperfraksie is ook verwant aan die hoeveelheid koper geadsorbeer en dus indirek ook aan die koperkonsentrasie van die ewewigsooplossing. Volgens Tiller (1961) lei die toename in ewewigskonsentrasie tot die besetting van meer oppervlakte posisies, moontlik slegs van 'n oorgangsfase,

wat weer 'n groter penetrasie van die ioon (kobalt) in die struktuur sal veroorsaak. Verder sal die hoeveelheid Co^{++} wat die struktuur binnedring vanaf enige adsorpsie posisie op die oppervlakte, afhang van die graad van besetting van die oppervlakte deur Co^{++} lg. sal weer afhang van die konsentrasie van kobalt in oplossing.

Beide die Witrivierse en Nelspruitse kleifraksie toon 'n afname in koperadsorpsie met verwydering van die organiese fraksie. Volgens Tiller (1961) het voorafbehandeling met H_2O_2 weinig effek gehad op die adsorpsie van kobalt deur 'n aantal grondmonsters.

Volgens die voorafgaande resultate blyk dit dat ioon-grootte van die komplementêre katione moontlik 'n rol speel in die spesifieke adsorpsie van koper. Minder koper word geadsorbeer in die teenwoordigheid van Mg^{++} as wanneer die groter Ca^{++} of Ba^{++} teenwoordig is. Om meer lig op hierdie aspek te werp is die verplaasbaarheid van koper deur verskillende ione ondersoek. Hierdie resultate word in Afdeling 8.4 bespreek.

8.3 KOPERADSORPSIE DEUR GRONDE

Twaalf grondmonsters (vgl. Afdeling 2.1.1.1) is vir hierdie ondersoek gebruik. Submonsters van elke monster is met H_2O_2 behandel (Aanhangsel A.5) om die organiese materie te verwyder, hierna is die monsters weer gedroog en gemaal (< 0.5 mm).

8.3.1 Metode van ondersoek

Die Cu-adsorpsie en desorpsie prosedure is uitgevoer soos reeds beskryf is (Afdeling 8.1). In hierdie ondersoek is 0.500 g

fyngemaalde grond (< 0.5 mm) gebruik. Verder is 0.300 mg Cu per 50 ml maatfles bygevoeg tesame met CaCl_2 -oplossing om 0.1N konsentrasie t.o.v. CaCl_2 te verkry. Hierdie Cu-toediening verteenwoordig 6 dpm. Aangesien die grondmonsters beduidende hoeveelhede koper bevat het, is kontrolesgedoen. Korreksies is aangebring deur die ewewigskonsentrasie van die kontroles van die ewewigskonsentrasie na byvoeging van die koper af te trek, om sodoende te bepaal watter deel van die toegevoegde koper geadsorbeer is. In die geval van die desorpsie studie is die desorbeerbare fraksie van die kontroles ook afgetrek van dié van die monsters, ten einde die nie-verplaasbare fraksie van die toegediende koper te kan bepaal. Die pH van die ewewigoplossing is ook weer bepaal.

Die resultate word in Tabel 45 aangetoon as geadsorbeerde- en nie-verplaasbare koper, vir monsters met en sonder organiese materie. Korrelasies tussen die verskillende Cu-fraksies en die pH word in Tabel 46 aangetoon en in Fig. 25 en 26 word die verwantskappe grafies voorgestel.

8.3.2 Resultate en bespreking

Wanneer die korrelasie-data beskou word, is dit duidelik dat die spesifieke adsorpsie van koper deur gronde afhanklik is van veral die pH van die gronde. 'n Hoogbetekenisvolle verwantskap tussen totale geadsorbeerde-koper en pH en die nie-verplaasbare-koper en pH is deurgaans in die afwesigheid en teenwoordigheid van organiese materie gevind (Tabel 46 en Fig. 25 en 26).

In alle gevalle maak die nie-verplaasbare koperfraksie blykbaar 'n spesifieke deel uit van die totale hoeveelheid ge-

TABEL 45 - Die vergelyking van die adsorpsie en verplaasbaarheid van koper deur 'n aantal gronde in die teenwoordigheid en afwesigheid van organiese materie

No.	Organiese materie verwyder			Organiese materie teenwoordig			
	Geadsorbeerde Cu ($\mu\text{g/g}$)	Nie-verplaasbare Cu ($\mu\text{g/g}$)	pH	Geadsorbeerde Cu ($\mu\text{g/g}$)	Nie-verplaasbare Cu ($\mu\text{g/g}$)	pH	%C
6	30.0	6.2	5.20	277.0	23.0	5.00	1.52
9	88.0	12.2	5.53	503.0	70.8	5.55	2.73
10	520.0	102.2	6.62	546.0	86.8	6.00	1.53
16	20.0	1.4	5.38	401.0	7.0	5.55	0.84
18	48.0	14.6	5.30	126.0	0.0	4.75	0.71
19	180.0	48.6	5.95	534.0	79.2	6.00	1.34
28	60.0	7.2	5.28	222.0	2.4	4.90	1.55
29	102.0	16.6	5.38	279.0	3.2	5.10	2.27
30	24.0	0.0	5.13	117.0	7.4	4.85	0.75
33	108.0	19.0	5.53	477.0	52.0	5.55	1.84
41	52.0	15.6	5.38	146.0	0.0	4.55	1.11
43	36.0	9.0	5.20	117.0	13.0	4.80	0.52
Gem.	105.7	21.1	5.49	312.1	28.7	5.22	1.39

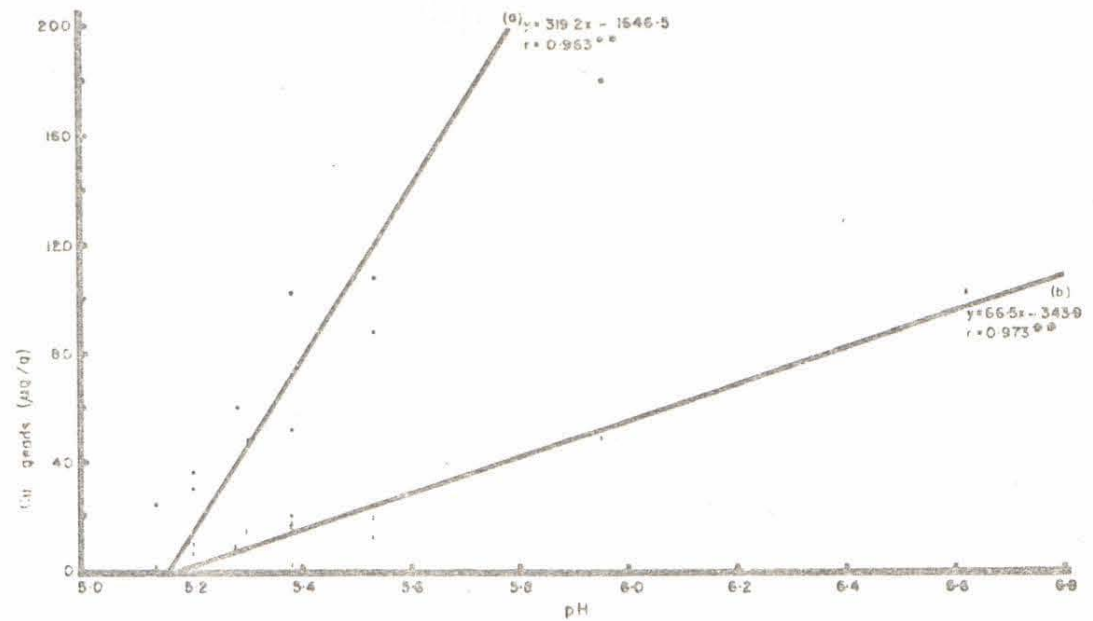


FIG 25 DIE EFFEK VAN GROND-pH IN DIE AFWESIGHEID VAN ORGANIESE MATERIAAL OP (a) DIE SPESIFIEKE ADSORPSIE VAN Cu EN (b) DIE NIE-VERPLAASBARE Cu-FRAKSIE

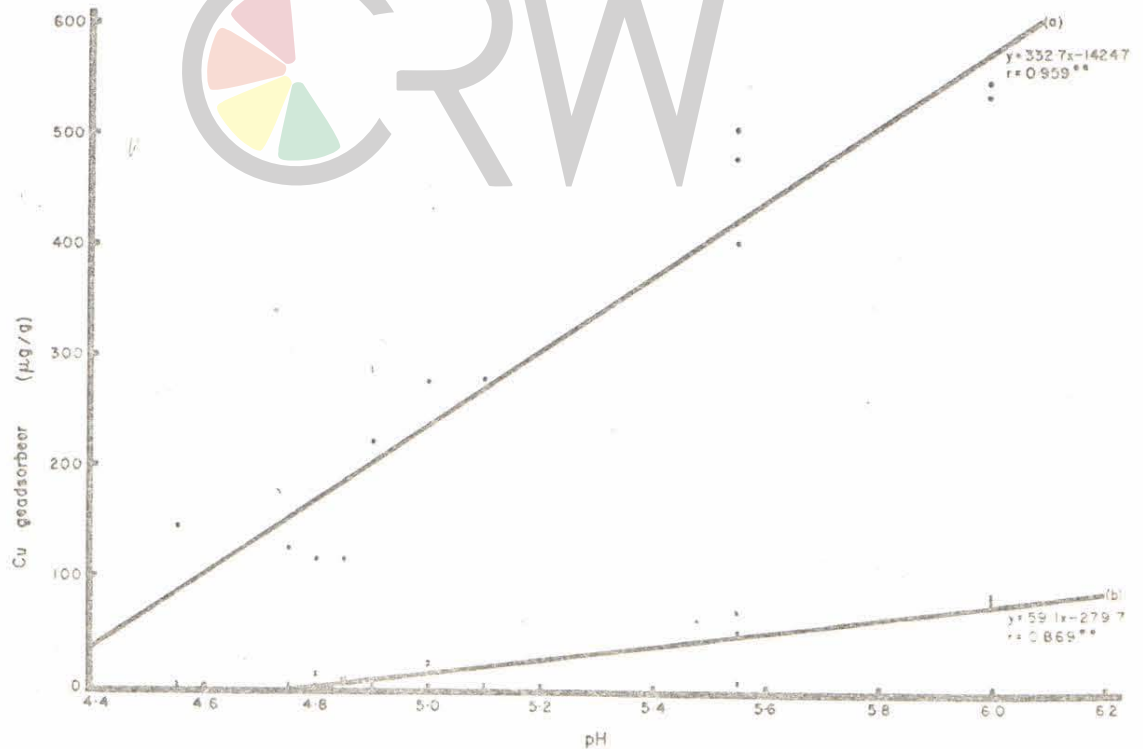


FIG. 26 DIE EFFEK VAN GROND-pH, IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN ORGANIESE MATERIAAL, OP (a) DIE SPESIFIEKE ADSORPSIE VAN Cu EN (b) DIE NIE-VERPLAASBARE Cu-FRAKSIE

adsorbeerde koper; afhanklik van die pH van die grond soos duidelik uit Fig. 25 en 26 blyk. Die effek van organiese materie is duidelik waarneembaar in Tabel 45, maar aangesien die pH-

TABEL 46 - Die verwantskap tussen die geadsorbeerde koperfraksies, pH en % C van 12 grondmonsters

Verwantskap tussen:		Korrelasie koëffisiënte (r)
(a) Afwesigheid van Organiese materie;		
Geadsorbeerde-Cu en pH		0.963**
Nie-verplaasbare-Cu en pH		0.973**
Geadsorbeerde Cu en Nie-verplaasbare-Cu		0.982**
(b) In die teenwoordigheid van organiese materie;		
Geadsorbeerde-Cu en pH		0.959**
Nie-verplaasbare-Cu en pH		0.869**
Geadsorbeerde-Cu en Nie-verplaasbare-Cu		0.935**
Geadsorbeerde-Cu en % C		0.679*
Nie-verplaasbare-Cu en % C		0.485

P (0.05), $r = 0.576$

P (0.01), $r = 0.708$

waardes verskil kan die effek nie akkuraat bepaal word nie. Dit is egter opmerklik dat meer koper in alle gevalle in die teenwoordigheid van organiese materie geadsorbeer is ten spyte van laer pH-waardes. In slegs drie gevalle, nos. 9, 19 en 33 het die pH-waardes nie veel verander met die verwydering van die

organiese materie nie en is 'n direkte vergelyking moontlik om die effek van organiese materie alleen te bepaal. In hierdie drie monsters het een gram koolstof respektiewelik 0.48, 0.83 en 0.63 me Cu geadsorbeer. Hierdie waardes is laer as die 2.2 me Cu per 1 g C wat deur Pratt, Bair & McLean (1964) gevind is. In die huidige ondersoek is egter met relatief lae koperkonsentrasies gewerk, om die moontlikheid van presipitasie te verhoed. Die maksimum bindingsvermoë van die organiese materie is dus nie gemeet nie. Die reglynige verwantskap tussen die hoeveelheid koper geadsorbeer en die pH (Fig. 25 en 26) is moontlik 'n bewys dat presipitasie nog nie plaasgevind het nie. Volgens die resultate van Afdeling 7.1.2.2 (Tabel 39) sal ten spyte van die presipitasie van Cu as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nog 16 dpm Cu in oplossing wees by 'n pH van 6.0. In die teenwoordigheid van relatief min fosfaat (Tabel 40) in die grondoplossing sal nog ongeveer 5 dpm Cu in oplossing bly onder hierdie omstandighede. Presipitasie van Cu sal dus, behalwe in die geval van monster no. 10, waarskynlik weinig invloed hê op hierdie resultate.

Uit hierdie data is dit duidelik dat wanneer koper op 'n grond beland, die oorgrote hoeveelheid deur die organiese materiefraksie gebind sal word. In die afwesigheid van organiese materie is gemiddeld 106 dpm Cu geadsorbeer by 'n gemiddelde pH van 5.5 en 21.1 dpm Cu was nie-verplaasbaar nie. In die teenwoordigheid van die organiese materie daarenteen is 287 dpm Cu geadsorbeer by 'n laer gemiddelde pH (5.22), terwyl 28.7 dpm nie verplaas kon word nie. Die organiese materie het dus veral die geadsorbeerde fraksie aansienlik vergroot (2.7 keer), terwyl die nie-verplaasbare fraksie slegs 1.4 keer vergroot is.

Die bydrae van die klei-inhoud tot die adsorpsie van koper

is bepaal deur die adsorpsie van die monsters wat ongeveer dieselfde pH het, te korreleer met hul klei-inhoud (Aanhangsel B, Tabel 1). Vir hierdie doel is monsters no. 6, 16, 18, 28, 29, 30, 41 en 43 gebruik waarvan die pH-waardes in die gebied 5.13 tot 5.38 val. 'n Hoogsbetekenisvolle korrelasie van 0.934 tussen % klei en Cu-geadsorbeer is gevind. Aangesien hierdie monsters geen organiese materie bevat nie en ongeveer dieselfde pH het, was slegs hul klei-gehalte 'n variërende faktor. Klei-inhoud lewer dus tesame met pH en organiese materie 'n bydrae tot die spesifieke Cu-adsorpsievermoë van gronde.

Aangesien monsters no. 16, 29 en 41 in die afwesigheid van organiese materie dieselfde pH het en tog 'n groot verskil in Cu-adsorpsie toon, is die effek van pH op hierdie gronde se adsorpsievermoë verder ondersoek. In Fig. 27 en 28 word die Cu-adsorpsie by verskillende pH-waardes aangetoon. In hierdie geval is 0.200 g grond en 0.150 mg Cu gebruik en die pH is gereguleer soos in Afdeling 8.2.2.3 beskryf word. Adsorpsie is soos tevore uitgevoer op beide onbehandelde- en H_2O_2 -behandelde monsters. Volgens Fig. 27 adsorbeer no. 29 in die afwesigheid van organiese materie heelwat meer koper as nos. 41 en 16 oor die hele pH-gebied. Wanneer die data in Tabel 47 beskou word, is dit duidelik dat hierdie verskille in adsorpsievermoë deur die klei-inhoud bepaal word. Tiller

TABEL 47 - Klei-inhoud en 0.1N HCl-oplosbare P van die drie H_2O_2 -behandelde monsters

Monster no.	Klei (%)	P (dpm)
16	5.3	9.0
29	36.0	13.0
41	6.4	28.4

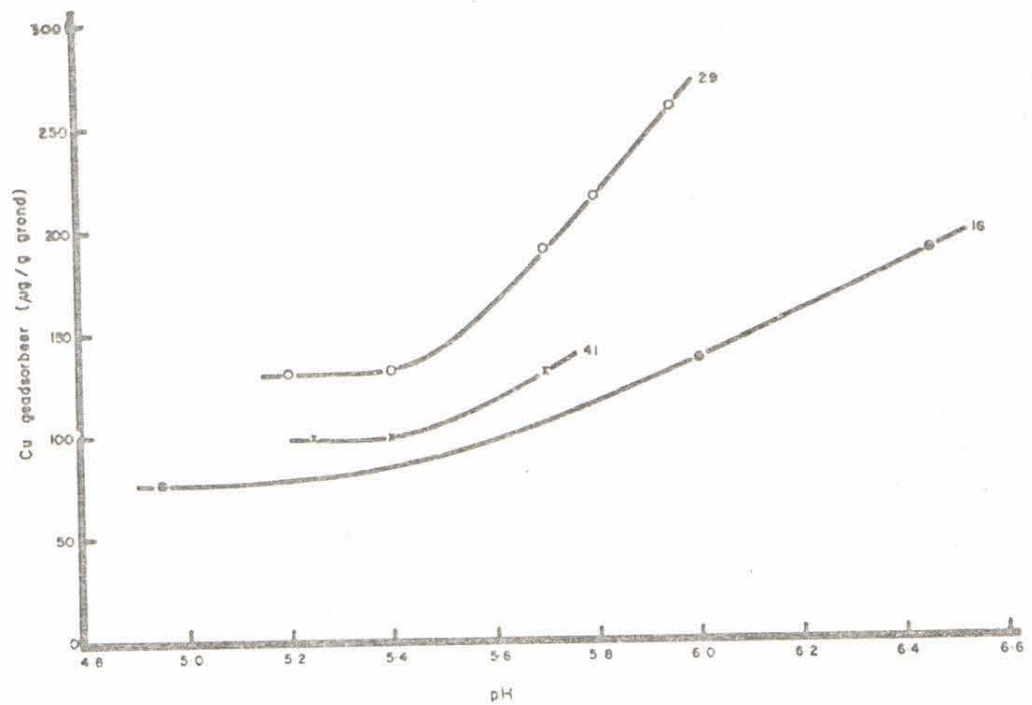


FIG. 27 EFEEK VAN pH OP DIE ADSORPSIE VAN KOPER IN DIE
AFWESIGHEID VAN ORGANIESE MATERIE

No	29	41	16
%Klei	36.0	6.4	5.3

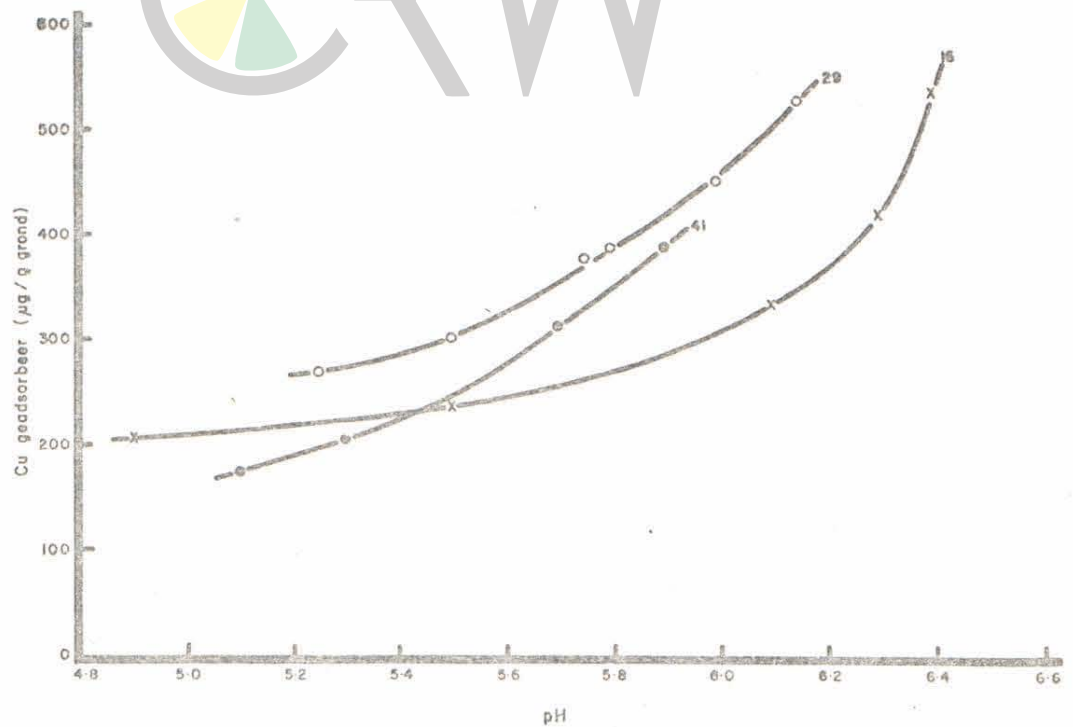


FIG. 28 EFEEK VAN pH OP DIE ADSORPSIE VAN KOPER IN DIE
TEENWOORDIGHEID VAN ORGANIESE MATERIE.

(1961) en McKenzie (1967) vind dat die spesifieke adsorpsie van kobalt deur gronde en kleiminerale ook verwant is aan die deeltjiegrootte samestelling van die monsters. Hoe fyner die deeltjies hoe meer spesifieke adsorpsie vind plaas. Tiller et al. (1969) bevestig die rol van die soortelike oppervlakte, klei-inhoud en pH op die adsorpsievermoë van gronde. Die vorm van die krommes in Fig. 27 dui op die pH-afhanklikheid van die Cu-adsorpsie van hierdie monsters. Monster no. 29 veral, is baie meer pH-afhanklik as die ander twee en sy Cu-adsorpsievermoë styg vinnig bokant 'n pH van 5.4. Die P-status (Tabel 47) van hierdie monster is heelwat laer as die van no. 41, waarvan afgelei kan word dat die presipitasie van Cu as koperfosfaat hier nie ter sprake is nie.

In Fig. 28 word die effek van pH op die Cu-adsorpsie van hierdie monsters in die teenwoordigheid van organiese materie aangedui. In hierdie geval is die verskille tussen die monsters te wyte aan beide klei- en organiese materie-inhoud (Tabel 45). Die effek van die organiese materie kan bepaal word deur die krommes van Fig. 27 en 28 te vergelyk. Dit is duidelik dat die verwydering van die organiese fraksie die adsorpsievermoë van hierdie monsters aansienlik verlaag. Verder is dit ook opmerklik dat die hoeveelheid Cu geadsorbeer deur monster 16 vinnig styg bokant pH 6.2 in die teenwoordigheid van die organiese materie, maar in die afwesigheid daarvan vind 'n relatief stadiger styging plaas. Monster 29 en 41 toon nie soortgelyke verskille as gevolg van die verwydering van organiese materie nie. Hierdie teenstrydige verskille kan nie verklaar word nie. Tiller (1961) in 'n ondersoek na die effek van H_2O_2 -behandeling op die adsorpsie van kobalt, kom tot die gevolgtrekking dat hierdie behandeling in die meeste gevalle weinig effek het op die spesifieke adsorpsie.

8.4 VERPLAASBAARHEID VAN GEADSORBEERDE KOPER

In hierdie ondersoek is die verplaasbaarheid van spesifiek geadsorbeerde koper bepaal om te probeer vasstel op watter posisies spesifieke adsorpsie plaasvind.

8.4.1 Metode van ondersoek

Koper is soos tevore toegelaat om spesifiek te adsorbeer aan Ca-versadigde kaoliniet en montmorilloniet. Na die adsorpsieproses is die monsters soutvry gemaak, soos in Aanhangel A.6 beskryf word.

Desorpsie is nou op sub-monsters soos volg uitgevoer: By elke sub-monster in 50 ml maatflesse is 5 ml van 'n 1N oplossing (pH 5.0) van een van die volgende soute nl. $MgCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ of $BaCl_2$ gevoeg, opgemaak na die merk en by $75^{\circ}F$ geskud vir 24 uur. Hierna is die monsters gesentrifugeer en die helder oplossings ontleed vir koper-inhoud. Die desorpsieproses is voortgesit deur bg. proses te herhaal in die teenwoordigheid van 2.5% asynsuur en te skud vir 'n verdere 3 dae. Hierdie resultate word grafies in Fig. 29 en 30 voorgestel.

8.4.2 Resultate

In Fig. 29 word die grootte van die onderskeie katione (in $\text{\AA}$, volgens Pauling, 1947) uitgestip teenoor die hoeveelheid koper wat dit kon verplaas. Wat beide kaoliniet en montmorilloniet betref speel die grootte van die katioon 'n belangrike rol in die hoeveelheid koper wat verplaas kon word. Maksimum verplasing word met Co^{++} met 'n straal van $0.72 \text{\AA}$ verkry, (vergelyk die grootte

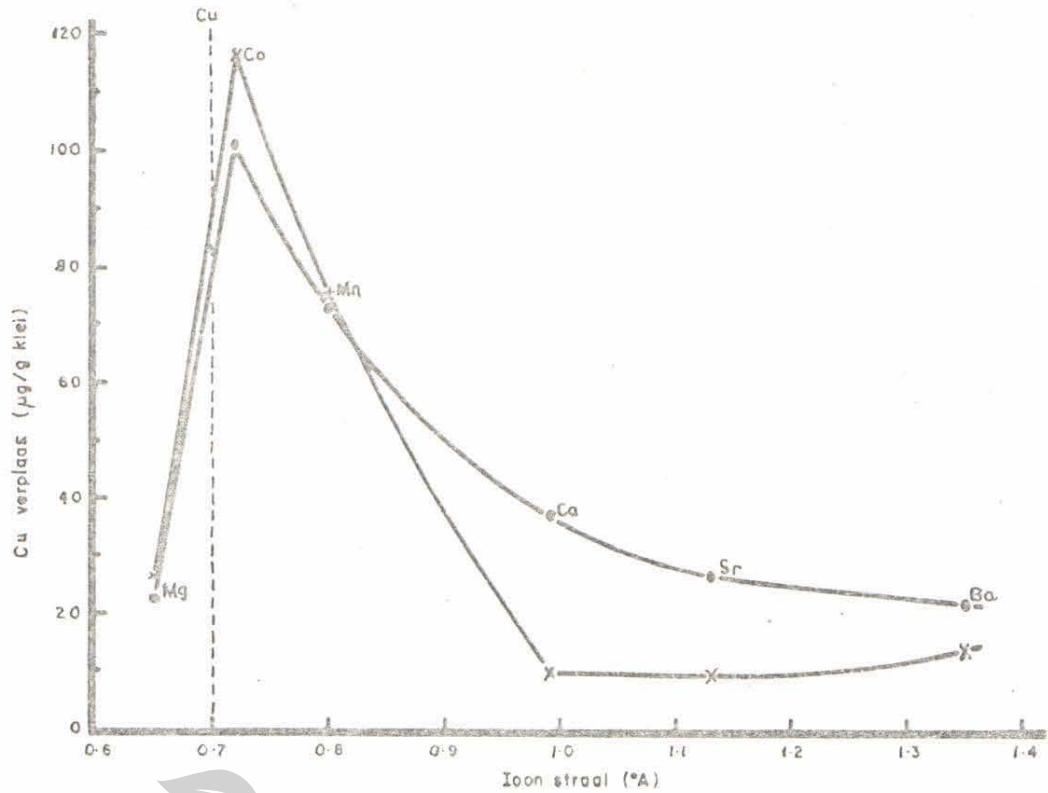


FIG. 29 DIE EFKEK VAN IOONGROOTTE OP DIE VERPLAASBAARHEID VAN SPESIFIEK GEADSORBEERDE KOPER UIT KAOLINIET (O) EN MONTMORILLONIET (X)

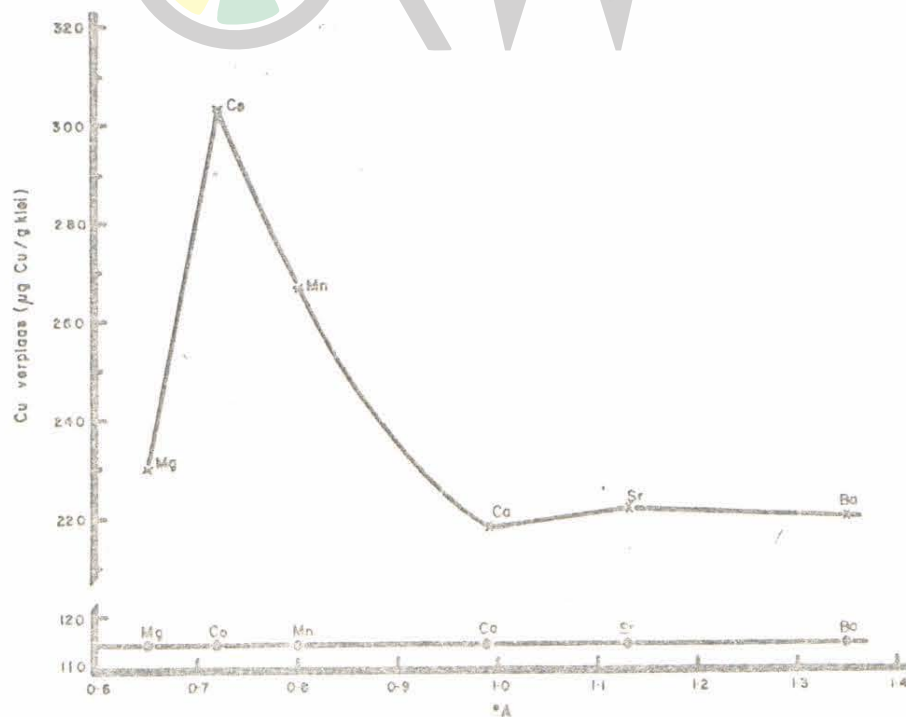


FIG. 30 DIE SOM VAN DIE VERPLASING VAN GEADSORBEERDE KOPER UIT KAOLINIET (O) EN MONTMORILLONIET (X) MET 0.1N SOUTOPLOSSING EN 2.5% ASYNSUUR IN 0.1N SOUTOPLOSSING

van die Cu-ioon met straal $0.70 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Wat veral opvallend is, is die feit dat die kleinste katioon nl. Mg ($0.65 \overset{\circ}{\text{Å}}$) nie in staat was om veel van die koper te verplaas nie. Die groter ione nl. Mn, Ca, Sr en Ba kon ook al minder koper verplaas namate hul grootte toeneem.

Uit hierdie resultate blyk dit dus asof 'n ioon wat effens kleiner as die Cu-ioon is bv. Mg ($0.65 \overset{\circ}{\text{Å}}$) minder in staat is om Cu te verplaas as 'n ioon wat heelwat groter is soos Mn ($0.80 \overset{\circ}{\text{Å}}$). Dit wil dus voorkom asof hierdie gat (of posisie van adsorpsie) ten minste die grootte van die Cu-ioon nl. $1.40 \overset{\circ}{\text{Å}}$ deursnit moet wees, maar dalk effens kleiner as die Mn-ioon se $1.60 \overset{\circ}{\text{Å}}$ deursnit.

In die geval van die kaoliniet kon Co^{++} 84% van die totale geadsorbeerde Cu^{++} ($101.3 \mu\text{g}$ uit $120.0 \mu\text{g}$) verplaas en slegs 32% ($113.8 \mu\text{g}$ uit $358.5 \mu\text{g}$ Cu) in die geval van montmorilloniet. Wat die montmorilloniet betref is blykbaar net die buite-oppervlakte ter sprake nl. $1/3$ van die totale oppervlakte. Hiervan kan afgelei word dat ongeveer 3 kleiplaatjies per pakkie saamgepak is om hierdie buite-oppervlakte te verkry. In 'n ondersoek na die sweleien-skappe van hierdie montmorilloniet-tipe het du Plessis (1968) tot die gevolgtrekking gekom dat die kleipakkies uit ongeveer 4 plaatjies bestaan.

Verdere desorpsie in die teenwoordigheid van 2.5% asynsuur het addisionele koper vrygestel. Die totale hoeveelheid gedesorbeerde koper (som van die twee desorpsies) was konstant vir al die katione in die geval van kaoliniet nl. 95% van die totale geadsorbeerde koper (Fig. 30). Desorpsie in die teenwoordigheid van asynsuur vind waarskynlik hoofsaaklik plaas deur H^+ (of H_3O^+) en die ander katione het hier 'n komplementêre effek. Wat montmorilloniet betref kon die twee ekstraksies in die teenwoordigheid van Co^{++}

slegs 84.4% van die koper verplaas, terwyl die ander katione, soos met die eerste ekstraksie, heelwat minder koper kon verplaas (Fig. 30). Hierdie verskil in verplaasbaarheid van geadsorbeerde Cu^{++} tussen kaoliniet en montmorilloniet kan moontlik aan die reeds genoemde samepakking van die kleiplaatjies in die geval van montmorilloniet te wyte wees. Die geadsorbeerde Cu^{++} in die tussenplaatjie posisies sal moeiliker verplaasbaar wees as die op die buite-oppervlaktes (vgl. die verplaasbaarheid van K^+ in die geval van illiet; Bolt, Sumner & Kamphorst, 1963).

Hodgson & Tiller, (1962) kom ook tot die gevolgtrekking dat 'n deel van die Co^{++} wat spesifiek geadsorbeer is, deur vermikuliet, met die binne-oppervlaktes (d.i. die oppervlaktes tussen die kleiplaatjies) geassosieer kan word. Hierdie Co^{++} is moeiliker verplaasbaar met asynsuur as die res van die geadsorbeerde Co^{++} .

Die feit dat die groter ion in die teenwoordigheid van asynsuur minder Cu^{++} uit die montmorilloniet kan verplaas as Co^{++} , in teenstelling met kaoliniet (Fig. 30), waar ioongrootte geen verskil maak nie, word blykbaar veroorsaak deur die verskil in totale hoeveelheid geadsorbeerde Cu^{++} tussen montmorilloniet en kaoliniet (nl. $358.5 \mu\text{g/g}$ teenoor $120 \mu\text{g/g}$). 'n Groter hoeveelheid verplatingsoplossing in die geval van montmorilloniet sou moontlik hierdie verskille verminder.

8.4.3 Bespreking

Uit die resultate in hierdie ondersoek blyk dat die grootte van die ion sy effektiwiteit om koper te verplaas, bepaal. Hiervolgens kan afgelei word dat hierdie koperfraksie of 'n deel daarvan, in „gate” in die kleistruktuur aangetref word, wat 'n deur-

snit van ongeveer $1.5 \text{ \AA}$ moet hê. Dit is bekend dat die Si-tetraëdrale lae heksagonale gate bevat (Grim, 1953) wat in die geval van vermikuliet vir die fiksasie van K^+ verantwoordelik is. Grim (1953) dui aan dat die O-O afstand $2.55 \text{ \AA}$ is, wat dus ook die deursnit van die heksagonale gate moet wees. Radoslovich & Norrish (1962) verklaar dat: „For most of the layer silicate structures now known in some detail the network of silica tetrahedra - ideally hexagonal - is distorted to a ditrigonal surface symmetry, by the opposed rotation of alternate tetrahedra.” Radoslovich (1962) toon aan dat die mate van draaiing van die tetraëders vir kaolinit ongeveer 10° kan wees en vir montmorilloniet ongeveer 8° .

In Fig. 31 word die effek van 10° en 15° draaiing van die tetraëders op die heksagonale raamwerk aangedui. Hieruit blyk dit duidelik dat die deursnit van die sirkelvormige gat met onderskeidelik $1/4$ en $1/3$ sal verminder. Hierdie draaiing sal dus die deursnit van die sirkelvormige gat verklein vanaf $2.55 \text{ \AA}$ na $1.9 \text{ \AA}$ en $1.7 \text{ \AA}$ respektiewelik vir 10° en 15° draaiing. Uit hierdie oogpunt sal Cu-ione beter in die kleiner tetraëdrale gate pas as wat in die teoretiese heksagonale struktuur die geval sou wees. Tiller (1961) verklaar ook dat die nie-uitruilbare fraksie van die geadsorbeerde Co en Zn moontlik in die kristalstruktuur gebind word, deur uitruiling met ione in die oktraëdrale lae of deur die opvulling van leemtes in die struktuur.

Hodgson (1960) kom ook tot die gevolgtrekking dat spesifiek geadsorbeerde Co^{++} op ten minste twee maniere geadsorbeer word, afhanklik van die tydsduur van die reaksie. Kort termyn adsorpsie vind plaas deur sg. „chemisorption” op gebroke kante van die kleiminerale, terwyl oor langer termyn (> 3 dae) die kristalrooster

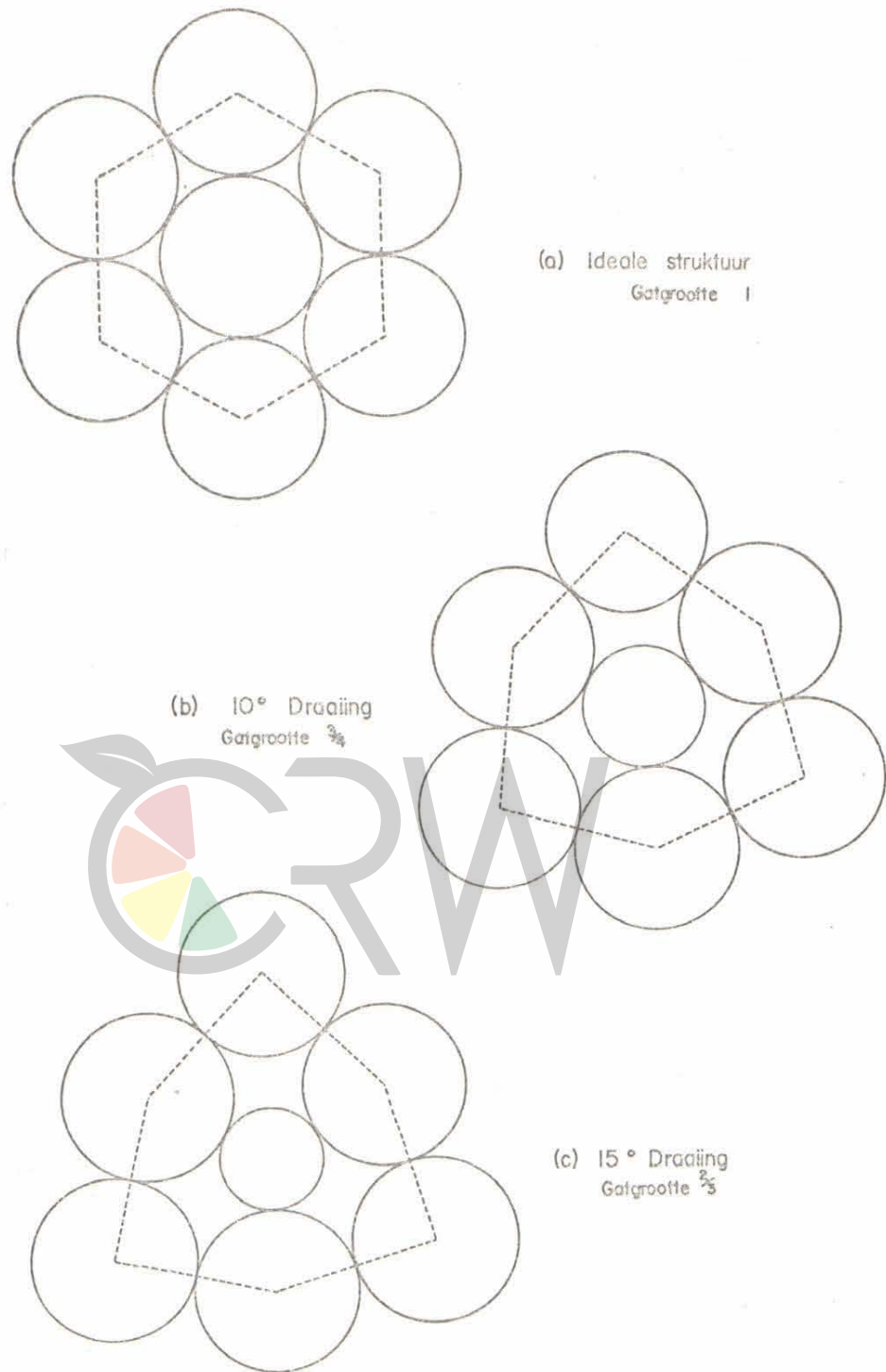


FIG. 31 DIE VERANDERING VAN DIE HEKSAGONALE NETWERK
MET DIE DRAAIING VAN DIE SI-TETRAEDERS.

moontlik binnegedring word. In 'n latere publikasie het Hodgson & Tiller (1962) egter verklaar dat die grootste deel van spesifiek geadsorbeerde Co^{++} met die eksterne basale oppervlaktes van kleiminerale geassosieer kan word, terwyl die kristalkante blykbaar geen rol speel nie. Hierdie binding van Co^{++} word moontlik gemaak deur 'n defekte kristalstruktuur wat veroorsaak kan word deur of isomorfiese substitusie of fisiese- of chemiese verwerking.

8.5 DIE EFFEK VAN KOPERADSORPSIE OP DIE pH VAN DIE SISTEEM

In verskeie gevalle in hierdie ondersoek is gevind dat die pH van die suspensie daal met byvoeging van koper. Wat die 12 grondmonsters (Afdeling 8.3) betref is gevind dat die pH daal met gemiddeld 0.28 eenhede. In Daling van 0.05 tot 0.60 pH eenhede is gemeet. Hierdie verandering in pH toon geen verwantskap met die uitruilbare- of nie-uitruilbare koperfraksie, % klei of % organiese materie nie.

Die gemiddelde daling in pH van 5.49 na 5.21 dui op die vrystelling van 0.0003 me H^+ per gram grond. Terselfdertyd is gemiddeld $312 \mu\text{g Cu}$ per g grond geadsorbeer waarvan $283 \mu\text{g}$ of 0.0089 me Cu per gram grond uitruilbaar was. Van hierdie geadsorbeerde koper is ten minste 3.3% geadsorbeer deur die verplasing van H^+ -ione.

Menzel (1950) het gevind dat die byvoeging van koper as $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in hoeveelhede gelyk aan die K.U.K. van die klei, die pH van kaolinite verlaag van 5.95 tot 5.15 en van montmorilloniet van 5.95 tot 5.48. Cu as $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ daarenteen het deurgaans die pH's verhoog. Menzel & Jackson (1950) skryf bogenoemde daling in pH toe aan die verandering wat intree na die koper geadsorbeer is, nl.



Volgens Hodgson, Tiller & Fellows (1964) kan swaarmetale (M) soos volg spesifiek deur klei-oppervlaktes (X) geadsorbeer word; nl.



of (ii) Spesifieke uitruiling met swak dissosieerbare H^+ nl.



Die daling in pH met die adsorpsie van koper wat in sommige gevalle in die huidige ondersoek gevind is, kan ook moontlik aan reaksie (ii) hierbo, toegeskryf word.

Wat die suiwer kleiminerale betref was die pH-effek uiteenlopend van aard soos in Tabel 48 aangetoon word. Dit wil dus voorkom asof die meganisme van adsorpsie nie in elke geval voorkom nie.

TABEL 48 - Die effek van Cu-adsorpsie op die pH van die suspensie

Klei-tipe	Oorspronklike pH	pH na adsorpsie	Δ pH	Cu-geadsorbeer ($\mu\text{g/g}$)
Ca-kaolinet	6.62	6.45	-0.17	187.0
Mg-kaolinet	6.24	6.21	-0.03	142.5
Ba-kaolinet	6.23	6.34	+0.11	130.6
Ca-montmorilloniet	6.18	6.21	+0.03	145.1

Wat Li-Clayspur montmorilloniet betref het die adsorpsie van koper 'n groot dalende effek gehad op die pH van die suspensie. Hierdie resultate word in Fig. 32 aangetoon. Hieruit blyk dat die adsorpsie van 100 μ g koper die pH met 1.0 eenheid laat daal het van pH 6.2 tot pH 5.2. In teenstelling hiermee het die adsorpsie van 265 μ g Cu geen effek op die pH van 'n Li-versadigde plaaslike montmorilloniet gehad nie.

DeMumbrum & Jackson (1956) het gevind dat wanneer Cu of Zn deur kaoliniet, montmorilloniet of vermikuliet geadsorbeer word in hoeveelhede groter as hul onderskeie K.U.K-waardes, 'n reaksie met die oktaëdrale OH-groepe plaasvind.

Uit hierdie resultate en bespreking kan moontlik afgelei word dat ten minste 'n deel van die spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} met die OH-groepe van die kristalstruktuur geassosieer kan word.

8.6 ADSORPSIE DEUR YSTEROKSIEDE

Aangesien sommige gronde 'n aansienlike hoeveelheid amorfe ysteroksiede (oksalaat-ekstraheerbaar; Tabel 6, Aanhangel B) bevat, is gepoog om te bepaal wat die bydrae van hierdie fraksie was tot die adsorpsie van Cu^{++} .

Verskeie persone o.a. le Rich & Weir (1963), Stanton & Burger (1967) en Grimme (1967), het aangetoon dat swaarmetale soos Cu en Zn in ysteroksiede van gronde akkumuleer. In hierdie ondersoek is van laboratorium bereide gehidreerde ysteroksied en hematiet gebruik gemaak, om hul affiniteit vir Cu^{++} te bepaal.

8.6.1 Metode van ondersoek

Die gehidreerde ysteroksied is voorberei volgens die metode



FIG. 32 DIE EFFEK VAN KOPER-ADSORPSIE DEUR LI-MONTMORILLONIET
(CLAYSPUR) OP DIE pH VAN DIE SUSPENSIE.

van Van Schuylenborgh & Arens (1950). Hematiet is verkry deur 'n monster van die gehidreerde ysteroksied in 'n oond te bak by 600°C vir ses uur. Die metodes vir die bereiding van hierdie oksiede word ook beskryf deur Stanton (1964).

Die adsorpsie in die teenwoordigheid van 0.1N CaCl_2 -oplossing is soos tevore uitgevoer (vgl. Afdeling 8.1), behalwe dat 0.05 g ysteroksied in poeivorm per 50 ml maatfles gebruik is. Die desorpsieproses is gewysig aangesien die 2.5% asynsuurekstrak 'n deel van die oksied opgelos het. Vir desorpsie doeleindes is dus slegs van 0.1N CaCl_2 -oplossing gebruik gemaak en is die wasproses ook weggelaat. Desorpsie is soos tevore by 75°F vir 3 dae gedoen.

8.6.2 Resultate

Die adsorpsie- en desorpsie-isoterme word in Fig. 33 aange-
toon. Kromme (a) verteenwoordig die som van twee adsorpsie-siklus-
se. Die tweede adsorpsie is op dieselfde monster herhaal nadat
die eerste adsorpsie afgehandel was. Kromme (b) is die adsorpsie
isoterm wat verkry is nadat Cu^{++} in die teenwoordigheid van P
($0.2\text{ mg P}/50\text{ ml}$) geadsorbeer is. Hierdie kromme val saam met die
van (a). Kromme (c) stel 'n enkele adsorpsie siklus voor (nie die
eerste van (a) nie) in die afwesigheid van P. Die teenwoordigheid
van fosfaat vergroot dus die adsorpsie van Cu^{++} , hierdie effek kan
egter ook verkry word deur die Cu^{++} op die ysteroksied te heradsor-
beer (vgl. a). In bogenoemde gevalle was die pH deurgaans verge-
lykbaar en het dit gedaal van 6.25 tot ongeveer 6.10 met die ad-
sorpsie van Cu^{++} .

Volgens die adsorpsie kromme (e) adsorbeer die hematiet heel-
wat minder Cu^{++} as die gehidreerde oksied ten spyte van 'n hoër

pH (6.75 - 7.00). 'n Maksimum waarde word ook gou bereik. In die geval van die gehidreerde ysteroksied styg die adsorpsie aanvanklik skerp met styging in ewewigskonsentrasie, en daarna meer geleidelik.

TABEL 49 - Die adsorpsiekapasiteit en affiniteit van gehidreerde ysteroksiede (A) en hematiet (H) vir Cu

Monster en behandeling	Adsorpsiekapasiteit (mg/g)		Affiniteit (ml/ μ g)	
	a_1	a_2	b_1	b_2
A: Enkel adsorpsie	7.75	5.00	0.884	2.532
A: Heradsorbeer	11.63	4.46	0.426	5.463
A: P-teenwoordig	11.76	5.00	0.411	4.348
H: Enkel adsorpsie	1.55	1.04	107.5	48.1

waar, a_1 = totale adsorpsiekapasiteit, a_2 = adsorpsiekapasiteit van posisie 2

b_1 = gem. affiniteit vir Cu, b_2 = affiniteit van posisie 2 vir Cu.

Geen teken van 'n maksimum adsorpsie selfs by 'n ewewigskonsentrasie van 3.2 dpm Cu kon gevind word nie. In die geval van die hematiet daal die pH van 7.00 tot 6.75 met die adsorpsie van 1.27 mg Cu per g oksied. Grimme (1968) verklaar dat Cu^{++} deur goethiet geadsorbeer word met die vrystelling van protone vanaf die oppervlakte van die positief gelaaide deeltjies. Hy beweer ook dat hematiet en amorfe ysteroksied Cu^{++} op dieselfde wyse sal adsorbeer.

Wat die desorpsie krommes betref (d en f, Fig. 33), blyk dat 'n groot deel van die geadsorbeerde Cu^{++} (ongeveer 81%) nie met 0.1N CaCl_2 -oplossing verplaas kan word nie. Volgens die vorm van die adsorpsie krommes is die desorbeerbare fraksie afhanklik van

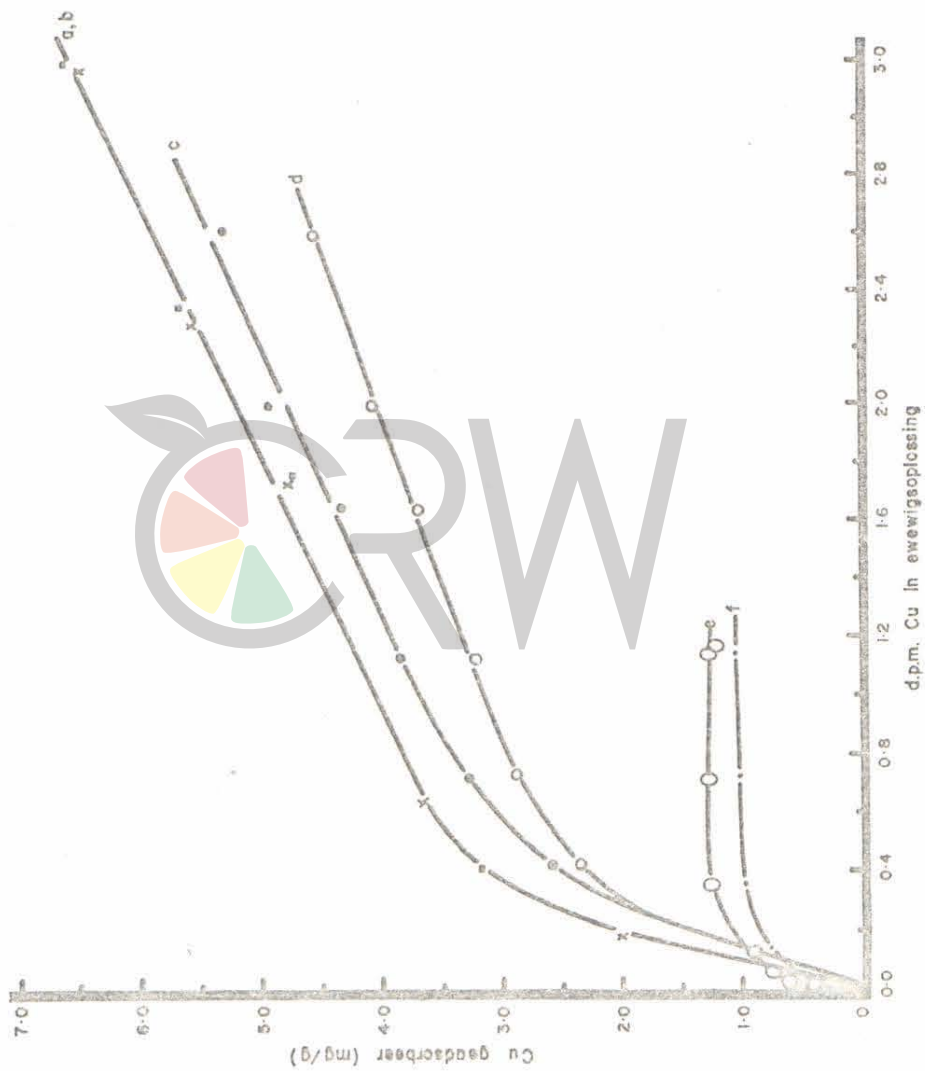


FIG. 33 KOPER - ADSORPSIE EN - DESORPSIE DEUR YSTEROKSID
 a - die som van twee adsorpsies b - adsorpsie in die teenwoordigheid van P
 c - enkelvoudige adsorpsie d - desorpsie van c
 e - adsorpsie deur Haematiet f - desorpsie van e

die hoeveelheid geadsorbeerde Cu^{++} .

'n Ontleding van die adsorpsie-isoterme soos in Afdeling 8.2.4 aangetoon is, toon dat in hierdie gevalle ook van twee adsorpsie posisies sprake is. Die kapasiteit (a) en affiniteit vir Cu^{++} (b) van hierdie posisies word in Tabel 49 aangetoon. Uit die data blyk dat in die geval van die gehidreerde ysteroksiede die kapasiteit van posisie 2 (di. die posisie met die grootste affiniteit vir Cu^{++}) ongeveer konstant bly ten spyte van die teenwoordigheid van P of die heradsorpsie van Cu. Met die eerste adsorpsie van Cu is die affiniteit van posisie 2 vir Cu^{++} egter laer as met die daaropvolgende.

In die geval van hematiet is die affiniteit vir Cu^{++} baie groter vir beide posisies, alhoewel hul adsorpsiekapasiteit baie kleiner is. Die meer kristallyne ysteroksied (hematiet) adsorbeer dus heelwat minder Cu^{++} as die amorf oksied, maar het egter 'n veel groter affiniteit vir Cu^{++} . Die groter affiniteit kan moontlik deur die hoër pH van die hematiet veroorsaak word.

Wanneer die adsorpsiekapasiteit vir Cu^{++} van die ysteroksiede vergelyk word met dié van die grondfraksies (Tabel 44), is dit opmerklik dat veral die amorf ysteroksied heelwat meer Cu^{++} kan adsorbeer as die klei- of slikfraksies van gronde. Die gemiddelde affiniteit van die grondfraksies vir Cu^{++} is egter hoër as dié van die amorf gehidreerde ysteroksiede.

8.7 ALGEMENE BESPREKING EN OPSOMMING

Tiller & Hodgson (1962) het beweer dat kleiminerale 'n spesifieke adsorpsiekapasiteit het vir Co^{++} en Zn^{++} en moontlik ook vir ander swaarmetale. Die huidige ondersoek het bevestig dat

kaolinit, montmorilloniet en grondfraksies heelwat Cu^{++} spesifiek kan adsorbeer. Verder is ook aangetoon dat 'n deel van hierdie spesifiek geadsorbeerde Cu nie geredelik verplaasbaar is met 2.5% asynsuur nie. Die organiese fraksie van die gronde lewer 'n bydrae tot hul spesifieke adsorpsievermoë. Ander faktore wat ook verwant is aan die hoeveelheid geadsorbeerde Cu^{++} is die klei-inhoud en grond-pH. 'n Verhoging in beide sal die spesifieke adsorpsiekapasiteit van 'n grond verhoog. Sinteties bereide ysteroksiede en dus moontlik ook vrye ysteroksiede in die grond, het 'n groot adsorpsievermoë vir koper.

'n Ontleding van die adsorpsie-isoterme toon dat Cu^{++} op ten minste twee posies deur kleimineraal, grondfraksies en ysteroksiede geadsorbeer kan word. Kleimineraal kan tot $435 \mu\text{g Cu}^{++}$ per gram adsorbeer, teenoor die meer as $1000 \mu\text{g}$ per gram deur die grondklei-fraksies. Die adsorpsievermoë van ysteroksiede vir Cu^{++} is nog veel hoër. Die gemiddelde affiniteit (b_1) van die grondfraksies vir Cu^{++} (nl. 4.6) is heelwat hoër as die 1.5 wat deur Tiller et al. (1969) vir die adsorpsie van kobalt deur gronde verkry is. Cu^{++} geniet dus voorkeur adsorpsie bo Co^{++} .

Die verplaasbaarheid van spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} word bepaal deur die grootte van die verplasings-ioon. Ione wat ongeveer dieselfde grootte het as die Cu-ioon bv. Co^{++} is die beste in staat om die Cu^{++} te verplaas.

Cu^{++} word moontlik gedeeltelik in die heksagonale gate van die Si-tetraëdrale lae geadsorbeer. A.g.v. draaiing van die tetraëders kan die grootte van die gate met tot $1/3$ verminder word, wat die moontlikheid van die adsorpsie van Cu^{++} sal vergroot. 'n Deel van die Cu^{++} kan egter ook geadsorbeer word deur uitruiling met swak dissosieerde H-ione, wat deur die effense verlaging in

pH met die adsorpsie van Cu in sommige gevalle verklaar kan word.

Uit hierdie resultate en dié van die voorafgaande ondersoek kan dus afgelei word dat toegediende koper hoofsaaklik met die organiese materiefraksie geassosieer kan word. Die koper kan egter ook spesifiek geadsorbeer word deur die klei- sli- en yster-oksiedfraksies van 'n grond. Natuurlike koper sal dus al hierdie fraksies insluit en moontlik ook gepresipiteer (as hidroksied of fosfaat) of gewoonweg uitruilbaar (soos Ca^{++} en Mg^{++}) wees. Soos in Afdeling 3.5.2. aangetoon is, is grondkoper geredelik beskikbaar vir die plantwortels. Ten einde dus te bepaal watter grondkoperfraksies veral beskikbaar is vir die plant, is verskillende grond-Cu-verbindings voorberei en as bron van koper in 'n potproef vergelyk met grond-Cu en CuSO_4 . Hierdie resultate word in Hoofstuk 10 bespreek.

In 'n ander ondersoek (Hoofstuk 9) is die organiese materie gefraksioneer om te bepaal watter fraksies veral verantwoordelik is vir die kompleksing van Cu^{++} .

DIE ROL VAN ORGANIESE MATERIE IN DIE
BINDING VAN KOPER

9.0 INLEIDING

In die voorgaande ondersoeke het dit telkens geblyk dat daar 'n verband bestaan tussen die organiese materie-inhoud van die grond en die opname, mobiliteit of mate van binding van die grondkoper (vgl. Afdeling 3.5.2.1, 7.2.2 en 8.3). Hierdie ondersoek is onderneem om te bepaal watter deel van die totale grondkoper in die organiese materie voorkom. Verder is die organiese materie gefraksioneer om te bepaal watter fraksie veral vir die binding van koper verantwoordelik is.

Vir hierdie doel moes die organiese fraksie derhalwe uit die grond geïsoleer word met behulp van 'n metode wat sover moontlik verhoed dat mineraalgebonde koper in oplossing kom. 'n Suurekstraksietegniek kon nie gebruik word nie, aangesien dit sou veroorsaak dat van die mineraalgebonde koper dan saam met die organiese fraksie afgeskei sou word. Deur bloot die organiese materie te vernietig met H_2O_2 -behandeling, gevolg deur die ekstraksie van die gebonde koper met 0.1N $CaCl_2$ is ook nie voldoende nie. Afgesien daarvan dat die organiese materie vernietig word en dus nie vir verdere adsorpsiestudies gebruik kan word nie, is in 'n vooronderzoek gevind dat weinig koper op die manier herwin kan word. Uit boordgronde wat tot 459 dpm 3M HCl-oplosbare koper bevat, kon slegs 'n maksimum van 37.5 dpm herwin word. Voorgaande resultate (Afdeling 7.2.2) dui daarop dat 'n veel groter persentasie koper deur die organiese materie gebonde gehou word. Die lae persentasie herwinning deur hierdie

metode is waarskynlik daaraan te wyte dat koper wat uit die organiese materie vrygestel is, dadelik deur die minerale fraksie geadsorbeer word.

Die alkaliese ekstrasiemetode met 0.5N NaOH van Levesque & Schnitzer (1967) wat algemeen gebruik word vir die isolering van organiese materie is dus gekies. Aangesien die ekstraksie by 'n pH van 12.5 plaasvind is verwag dat koper, wat by hierdie pH as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -presipitaat sal voorkom, nie geredelik geëkstraheer sal word nie. 'n Voorondersoek het egter aangetoon dat 0.05 tot 0.062 mg Cu uit 'n byvoeging van 0.100 mg Cu by 5.00 g grond m.b.v. 'n ekstraksie met 0.5N NaOH herwin kon word. Aangesien NaOH nie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kan oplos nie, word die Cu blykbaar deur die opgeloste organiese materie opgelos en in kompleksvorm in oplossing gehou. NaOH-oplosbare Cu sal dus beide organiese materie-gebonde-Cu en 'n onbekende gedeelte van die grondkoper insluit.

Deur die NaOH-oplosbare organiese materie te fraksioneer, is gepoog om te bepaal watter fraksie veral vir die Cu-binding verantwoordelik is. Koperadsorpsiestudies met die humiensuur-fraksie van 'n aantal monsters is ook uitgevoer.

9.1 METODE VAN ONDERSOEK

9.1.1 NaOH-ekstraksie

Aanvanklik is 25 grondmonsters (Afdeling 3.1) met 0.5N NaOH-oplossing, in 'n grond : oplossing verhouding van 1 : 10 vir 18 uur by kamertemperatuur (75°F) geëkstraheer. Hierdie suspensie is gesentrifugeer, gefiltreer en die vloeistof is ontleed vir totale C- en Cu-inhoud. Aangesien slegs ongeveer 27% van die organiese materie met hierdie koue NaOH-ekstraksie uit die grond

herwin is (Tabel 50), is besluit om ses grondmonsters aan 'n meer drastiese ekstraksieprosedure te onderwerp. In hierdie geval is 5.00 g grond met 50 ml kokende 0.5N NaOH-oplossing vir 1 uur geëkstraheer, ten einde te verseker dat 'n groter persentasie van die organiese materie herwin word.

9.1.2 Fraksionering van die organiese materie

As eerste stap is die NaOH-opgeloste organiese materie-fraksie geskei in humiensure en fulviensure deur die pH van die NaOH-fraksie te verlaag na ongeveer 1.5 (Stevenson, 1965) waar die humiensure dan presipiteer. Na sentrifugering kon die fulviensuurfraksie afgegooi word. Hierna is die gepresipiteerde humiensuurfraksie een maal met water gespoel en die helder vloeistof, na sentrifugering, weer by die fulviensuurfraksie gevoeg. Die fulviensure is verder gefraksioneer volgens die metode van Stevenson (1965) soos volg: 'n Groot volume is op aktiewe koolstof geadsorbeer en gewas met 0.1N HCl om fraksie A te verkry. Hierna is die geadsorbeerde fraksie gewas met asetoon om fraksie B te verkry. Verdere ekstraksies met water lewer fraksie C. Die geadsorbeerde res (fraksie D) word van die koolstof geskei deur dit op te los in 0.5N NaOH. Fraksie A verteenwoordig die eenvoudige wateroplosbare organiese verbindings bv. suikers en aminosure; fraksie B die fenoliese glikosiedes en tanniene; fraksie C die polisaccharides waaronder suikers ens. en fraksie D die N-ryke pentose suikers en organiese fosfaatverbindings (Stevenson, 1965).

Elke fraksie is apart ontleed vir sy Cu-inhoud, die humiensuurfraksie is vir ontledingsdoeleindes opgelos in 0.5N NaOH en direk ontleed vir Cu.

9.1.3 Cu-adsorpsie deur humiensure

Drie monsters se humiensuurfraksies (een van 'n lae-Cu grond en die ander van hoë-Cu gronde) is vir die doel gebruik. Submonsters (25 ml) van elkeen is oorgeplaas in 50 ml maatflessies en aangesuur met HCl na 'n pH van 1.5. Toenemende hoeveelhede Cu (0 tot 0.15 mg) as CuCl_2 -oplossing is by series van elke monster gevoeg, opgemaak na die merk en geskud by 75°F vir 4 uur. Cu-adsorpsie is in hierdie gevalle nie in die teenwoordigheid van CaCl_2 gedoen nie, omdat 'n oormaat ($\pm 0.20\text{N}$) NaCl teenwoordig was. Na sentrifugering is die helder-oplossing ontleed vir Cu. Aangesien van hierdie monsters Cu bevat, is die ewewigskonsentrasie van die nul byvoeging, afgetrek van die van die ander monsters om die adsorpsie van die toegevoegde koper te kan bepaal.

9.2 RESULTATE EN BESPREKING

9.2.1 NaOH-ekstraksie

Die koue NaOH-oplossing kon gemiddeld slegs 26.8% van die totale koolstof uit hierdie 25 boordgronde ekstraheer en 51.6% van die totale (3M HCl-oplosbare) grond-Cu (Tabel 50). Hierdie Cu-fraksies toon 'n hoogsbetekenisvolle korrelasie ($r = 0.687$) met die wortel-Cu-inhoud (Tabel 7, Aanhangsel B). Die korrelasiekoëffisiënt is egter laer as die 0.703 (Tabel 24) wat tussen 3M HCl-oplosbare- en wortel-Cu verkry is.

Die resultate in Tabel 50 toon dat gemiddeld 0.75 me Cu (23.8 mg Cu) per g C gebind word. Soos reeds aangetoon is (Afdeling 9.0), kan 'n gedeelte van hierdie Cu egter ook van die grondfraksies afkomstig wees en is dus nie net die organiese

TABEL 50 - Die ekstraksie van 25 bogrondmonsters met behulp
van 0.5N NaOH

No.	0.5N NaOH ekstraksie			% van die totale C geëkstraheer	% van die totale Cu geëkstraheer
	C	Cu	me Cu/gC		
	%	dpm			
1	0.34	126.5	1.17	24.3	48.3
2	0.28	54.0	0.61	28.6	40.1
3	0.35	208.0	1.87	26.3	45.3
4	0.17	34.6	0.64	29.8	58.6
5	0.20	41.6	0.65	32.3	62.3
6	0.35	94.6	0.85	28.7	46.8
7	0.35	102.6	0.92	32.7	47.0
8	0.22	50.0	0.71	23.2	49.6
9	0.20	35.0	0.55	25.6	48.4
10	0.29	77.6	0.84	22.8	39.1
11	0.52	176.0	1.06	24.9	46.4
12	0.28	77.6	0.86	23.7	39.5
13	0.25	62.4	0.79	28.7	46.5
14	0.17	8.3	0.15	19.3	46.1
15	0.25	26.7	0.34	24.0	50.1
16	0.19	41.1	0.68	24.4	50.6
17	0.19	50.0	0.83	27.9	51.7
18	0.35	63.2	0.57	30.7	56.7
19	0.20	21.0	0.33	24.7	64.8
20	0.29	9.3	0.10	27.4	66.4
21	0.29	97.3	1.06	23.2	46.8
22	0.34	134.0	1.24	30.9	60.9
23	0.18	54.0	0.94	32.1	54.3
24	0.13	27.6	0.67	23.6	54.1
25	0.14	13.5	0.30	31.1	69.5
Gem.			0.75	26.8	51.6

materie gebonde Cu, ter sprake nie.

Ses van hierdie grondmonsters is ook met kokende 0.5N NaOH-oplossing geëkstraheer soos in Afdeling 9.1.1 beskryf is en die fulvien- en humiensuurfraksies geskei (Afdeling 9.1.2) en apart ontleed vir Cu-inhoud. Die resultate in Tabel 51 toon dat hierdie ekstraksietegniek ongeveer 55% van die totale C en 91% van die 3M HCl-oplosbare Cu ekstraheer. Verder bevat die humiensuurfraksie gemiddeld 32% van die NaOH-ekstraheerbare Cu, en die fulviensuurfraksie ongeveer 68%.

9.2.2 Fraksionering van die organiese materie

Die organiese materie van drie verdere monsters (nos. 9, 11 en 35) is geëkstraheer met kokende NaOH en gefraksioneer in humien- en fulviensure (vgl. Afdeling 9.1.2). Monster no. 35 is afkomstig uit 'n boord met 'n lae grond-Cu-gehalte (2.2 dpm), terwyl nos. 9 en 11 afkomstig is uit gronde met relatief hoë Cu-gehaltes (nl. 88.0 en 112.0 dpm respektiewelik). Die humiensuurfraksies is gebruik vir Cu-adsorpsiestudies (Afdeling 9.2.3), terwyl die fulviensuur van nos. 9 en 11 gefraksioneer is in 4 fraksies (A, B, C en D). Die Cu-gehalte van elk van hierdie fraksies word in Tabel 52 aangetoon.

In beide gevalle (nos. 9 en 11) kom die meeste Cu (onderskeidelik 61.9 en 73.9% van die totaal) in fraksie A voor, met die tweede meeste in fraksie D nl. 25.4 en 19.3%, gevolg deur fraksie B met 11.9 en 6.4% onderskeidelik. Fraksie C bevat minder as 1% van die totale fulviensuur-Cu.

Dit wil dus voorkom asof die koper in fraksie A (eenvoudige wateroplosbare organiese verbindings) suuroplosbaar was en moontlik nie die werklike hoeveelheid koper in fraksie A verteenwoordik nie.

TABEL 51 - Ekstraksie van die organiese materie met kokende NaOH

No.	NaOH-ekstrak		Totale-C	3M HCl-Cu	Humien-Suur-Cu	Fulvien-suur-Cu	% van die NaOH-oplosbare Cu in:	
	C	Cu					Humiensuur	Fulviensuur
	%	dpm	%	dpm	dpm	dpm	%	%
1	0.77	241.3	1.40	262.0	86.3	155.0	35.8	64.2
6	0.69	179.3	1.22	202.3	43.0	136.3	24.0	76.0
7	0.59	211.3	1.07	218.3	61.3	150.0	29.1	70.9
10	0.71	181.3	1.27	198.5	60.7	120.6	33.5	66.5
11	1.11	318.8	2.09	379.3	138.2	180.6	43.4	56.6
22	0.63	217.5	1.10	220.0	58.1	159.4	26.7	73.3
Gem.	0.75	224.9	1.36	246.7	74.6	150.3	32.0	68.0

TABEL 52 - Die Cu-gehalte van die verskillende fulviensuur-fraksies van twee monsters

No.	Fraksies	mg Cu/fraksie	% Indeling
9	A	1.56	61.9
	B	0.30	11.9
	C	0.02	0.8
	D	0.64	25.4
	Totaal	2.52	100.0
11	A	4.36	73.9
	B	0.38	6.4
	C	0.02	0.4
	D	1.14	19.3
	Totaal	5.90	100.0

dig nie. Ten spyte van hierdie drastiese suurekstraksie (lo-
ging van die koolstof geadsorbeerde fulviensure met 0.1N HCl),
kom nog steeds heelwat koper in die ander fraksies voor, veral
in fraksie D. Hierdie koper word dus relatief sterker geadsor-
beer deur dié fraksie as die res van die koper in die fulvien-
suur. Op hierdie basis kan dus afgelei word dat ten minste
1/5 tot 1/4 van die koper in die fulviensuur relatief moeilik
desorbeerbaar sal wees. Soos reeds aangedui kom 2/3 van die
NaOH-ekstraheerbare koper in die fulviensuurfraksie voor en 1/3
in die humiensuurfraksie. Die lae pH waarby humiensure neerge-
slaan word (pH 1.5) kan egter ook moontlik van die humiensuur-
Cu oplos en by die fulviensuurfraksie laat beland. Dit kan dus
met sekerheid aangeneem word dat hierdie humiensuurgebonde Cu

(1/3 van die totaal), ook relatief sterk gebonde sal wees.

Hierdie Cu tesame met dié van fraksie D maak dus ongeveer 50% van die totale NaOH-ekstraheerbare Cu uit en sal waarskynlik moeiliker toeganklik wees vir die plant as die res van die ekstraheerbare Cu. Ennis (1962) beweer ook dat die beskikbaarheid van gekomplekseerde Cu bepaal word deur die stabiliteit van die kompleks. Hoe meer stabiel die kompleks teen ekstraksie met 1N HCl is, hoe minder beskikbaar sal die Cu wees.

9.2.3 Cu-adsorpsie deur humiensure

Wat die adsorpsie-isoterme (Fig. 34 en 35) betref is dit opmerklik dat die humiensure by hierdie lae pH-waardes (2.25 - 2.45) nog in staat is om tot 'n groot mate Cu te adsorbeer. In alle gevalle is die adsorpsie uitgevoer in die teenwoordigheid van ongeveer 0.2N NaCl en die pH-waardes wat in Figure 34 en 35 aangetoon word, was die finale pH van die suspensie (die aanvanklike pH was 1.5). Die Cu^{++} het dus voorkeur adsorpsie bo Na^+ en H^+ geniet. In die geval van monster no. 11 (Fig. 34) wat die hoogste Cu-inhoud het ($1310 \mu\text{g Cu}/62.6 \text{ mg C}$), word steeds heelwat Cu, met styging in die ewewigskonsentrasie geadsorbeer. Die hoër ewewigskonsentrasie (in vergelyking met nos. 9 en 35) in die geval kan slegs te wyte wees aan Cu wat uit die humiensuur verplaas is deur die HCl-behandeling. Let op dat die pH aanvanklik (met HCl) verlaag is na ongeveer 1.5. Die finale pH (vir al die Cu byvoegings) was egter 2.25 vir no. 11. H-ione het blykbaar uit oplossing verdwyn terwyl Cu-ione vrygestel is. By 'n pH van 2.25 was die H-ione blykbaar nie meer in staat om meer Cu-ione te verplaas nie. In totaal is $241 \mu\text{g Cu}$ vrygestel en slegs $48 \mu\text{g}$ uit 'n totale byvoeging van $150 \mu\text{g}$ kon

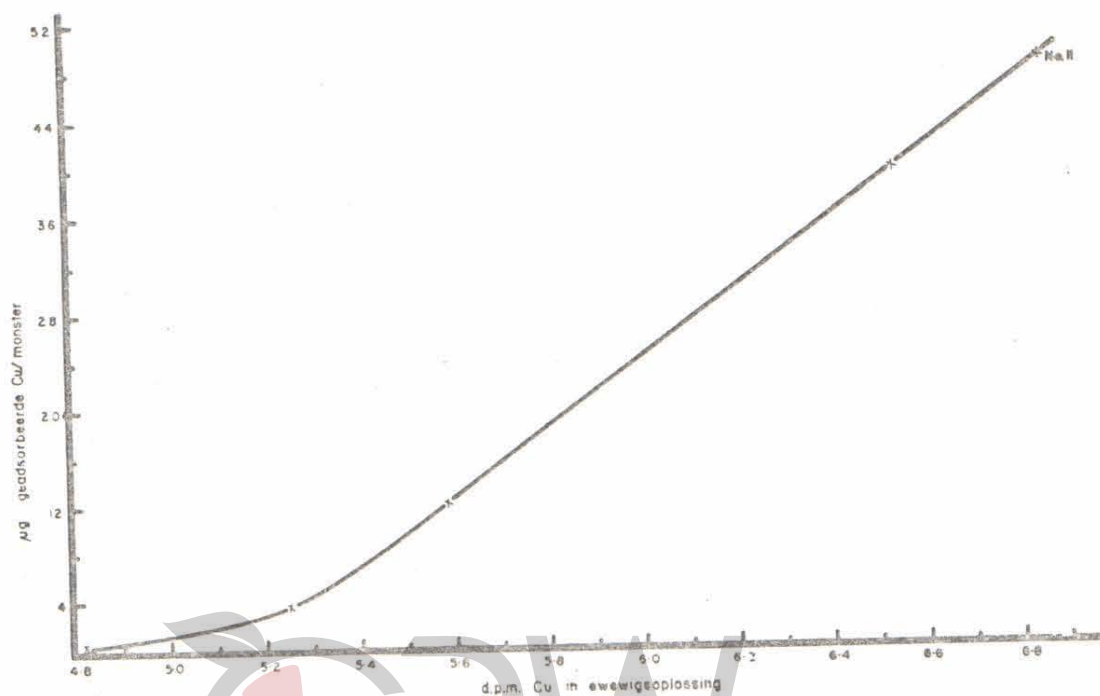


FIG. 34 KOPER-ADSORPSIE DEUR HUMIEKSUUR (pH 2.25) WAT REEDS BAIE KOPER BEVAT, nl. 1310 µg Cu per 62.6 mg C

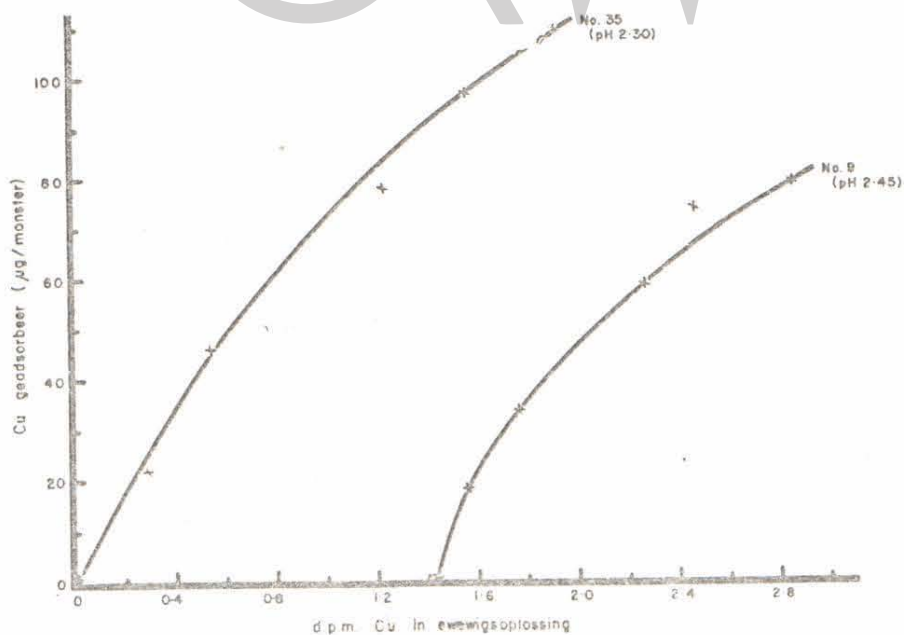


FIG. 35 KOPER-ADSORPSIE DEUR HUMIEKSURE ONDER SUUR TOESTANDE

No. 35 — Bevat 0.0 µg Cu en 55.5 mg C per monster
 No. 9 — Bevat 6.5 µg Cu en 51.5 mg C per monster

weer geadsorbeer word.

Die adsorpsie-krommes vir monsters 9 en 35 (Fig. 35) verskil weinig in voorkoms en slegs in posisie met betrekking tot die ewewigskonsentrasie. Monster no. 9 wat aanvanklik $615 \mu\text{g}$ Cu bevat stel ongeveer $71 \mu\text{g}$ Cu vry met die HCl-behandeling. 'n Maksimum van $79 \mu\text{g}$ Cu kon weer geadsorbeer word met byvoeging van addisionele Cu.

Hierdie adsorpsie-isoterme is soos tevore (Afdeling 8.2.4) ontleed om die maksimum adsorpsiekapasiteit (a) en die affiniteit (b) van die betrokke humiensuurmonsters te bepaal. Hierdie data verskyn in Tabel 53. Deurgaans is een reguitlyn verkry wanneer $C/\frac{x}{m}$ teenoor C uitgestip word. In hierdie geval is dus slegs sprake van een meganisme of posisie van adsorpsie, in teenstelling met die adsorpsie van Cu deur grondfraksies (Afdeling 8.2.4) waar twee adsorpsie-posisies ter sprake was.

TABEL 53 - 'n Ontleding van die Cu-adsorpsie-isoterme van humiensure

Monster No.	pH	Cu-gehalte*	Maks. ads.-kapasiteit (a)	Affiniteit (b)	Addisionele** ads.-kapasiteit
		$\mu\text{g/gC}$	$\mu\text{g/gC}$	$\text{ml}/\mu\text{g}$	$\mu\text{g/gC}$
35	2.30	0	4,546	0.406	4,546
9	2.45	10,563	13,889	0.706	3,326
11	2.25	17,077	20,833	0.475	3,756

* Cu-gehalte nadat Cu vrygestel is met die HCl-behandeling

** Di. maksimum adsorpsiekapasiteit minus die aanvangs Cu-gehalte

Uit die data in Tabel 53 blyk dat die affiniteit van Cu vir die betrokke monsters in dieselfde orde van grootte is, ten spyte van die groot verskille in hul aanvangs Cu-gehalte. Wat veral opmerklik is, is dat die affiniteit van Cu vir die humiensure heelwat laer is as vir grondfraksies (Afdeling 8.2.4, Tabel 44). Die adsorpsiekapasiteit van die humiensure is egter veel hoër en die humiensure is in staat om Cu by veel laer pH-waardes te adsorbeer as die genoemde grondfraksies.

Die maksimum adsorpsiekapasiteit van die humiensure (0.14 tot 0.65 me Cu/gC) is 'n funksie van die aanvangs Cu-gehalte van die monster. Die addisionele Cu wat geadsorbeer kan word verskil nie veel tussen die monster nie en is in die orde van 0.10 tot 0.14 me/gC (3300 - 4500 μg Cu per g C). Dit wil dus voorkom asof die addisionele Cu wat geadsorbeer kan word, bepaal word deur die eksperimentele kondisies. Heelwat meer Cu sal moontlik oor 'n langer tydperk geadsorbeer kan word, vandaar die verskil in werklike maksimum adsorpsiekapasiteit. Volgens Orlov & Yeroshicheva (1967) kon 2.3 me Cu per g humiensuur geadsorbeer word by 'n pH van 4.4. Broadbent & Ott (1957) wys egter daarop dat die hoeveelheid Cu wat deur organiese materie gekomplekseer word, bepaal word deur faktore soos ioon-konsentrasie, pH en tyd van kontak.

Uit die huidige resultate is dit egter ook duidelik dat die Cu-gehalte van die humien- en fulviensuurfraksies nie as absoluut beskou moet word nie, omdat 'n deel van die humiensuur-Cu by die fulviensuurfraksie kan beland met die skeiding van die fraksies by lae pH. Die fulviensuurfraksie sal dus waarskynlik minder Cu bevat as wat hier gevind is, veral wat fraksie A betref, wat deurgaans baie Cu bevat het. Verder kan die NaOH-ekstrak ook van die mineraalgebonde Cu ekstraheer wat nie van die organies-

gebonde Cu onderskei kan word nie.

9.3 GEVOLGTREKKING

'n 0.5N NaOH-oplossing is gebruik om die organiese materie uit die grond te ekstraheer ten einde te probeer bepaal watter deel van die totale grondkoper (3M HCl-ekstraheerbare) deur die organiese materie gebind word. Kokende NaOH-oplossing kon egter slegs ongeveer 55% van die organiese materie oplos maar soveel as 91% van die totale grond-Cu. Na 'n vooronderzoek is tot die gevolgtrekking gekom dat die opgeloste organiese materie van die grondkoper oplos wat 'n onderskeid tussen grond gebonde en organiese materie gebonde Cu dus onmoontlik maak.

Die NaOH-ekstraheerbare organiese materie is gefraksioneer in humiensuur en fulviensuur, terwyl die fulviensuur weer in vier verdere fraksies (A, B, C en D) onderverdeel is volgens die metode van Stevenson (1965). Hierdie fraksies is ook ontleed vir Cu wat egter nie hul natuurlike Cu-gehalte sal aandui nie, omdat van die grond-Cu ook daarby ingesluit is. Die fraksionering gee egter 'n indikasie van die Cu-bindingsvermoë van die verskillende organiese materiefraaksies. Uit die resultate is afgelei dat humiensuur en fraksie D die koper betreklik sterk komplekseer en dat hierdie Cu-fraksies moontlik minder beskikbaar sal wees vir opname deur die plant as die res van die geëkstraheerde Cu.

Adsorpsie-studies het aangetoon dat die humiensure nog by lae pH-waardes Cu kan adsorbeer en 'n betreklik groot adsorpsiekapasiteit vir Cu het. Slegs een meganisme van adsorpsie speel 'n rol onder hierdie omstandighede.

Uit hierdie data en die van vorige ondersoeke (Afdeling 3.5.2.1, 7.2.2 en 8.3) is dit opmerklik dat die organiese materiefraksie van 'n grond 'n belangrike rol speel in die bindingsvermoë van 'n grond vir Cu en die mobiliteit van Cu veral in suur gronde. Dit was egter nie moontlik om te bepaal presies watter deel van die totale grondkoper onder veldtoestande aan die organiese materie gebonde sal wees nie. Om meer lig op hierdie aspek te werp sal die organiese materie van die grondfraksie verwyder moet word sonder om van die mineraalgebonde Cu ook te ekstraheer. Hierdie probleem kon nie oorkom word nie.

Hierdie ondersoek is voorgesit (Hoofstuk 10) om te bepaal hoe beskikbaar die organiese materie gebonde Cu vir die plant is.



HOOFSTUK 10

DIE BESKIKBAARHEID VAN VERSKILLENDE KOPERVERBINDINGS

10.0 INLEIDING

Uit die voorafgaande ondersoeke blyk dit duidelik dat koper op verskillende maniere en deur verskillende grondfraksies gebind kan word. Soos ook in Hoofstuk 3 aangetoon is, kom oormatige hoeveelhede koper in sommige boordgronde voor. Hierdie koper kan elektrostaties of spesifiek (Hoofstuk 8) gebind wees deur die klei-, organiese materie- of ysteroksied fraksie van die grond en sal dus nie in alle gevalle ewe beskikbaar (of nadelig) vir die sitrusbome wees nie.

Die doel van hierdie ondersoek was dus om die beskikbaarheid van die verskillende koperverbindings te evalueer deur dit met die beskikbaarheid van CuSO_4 en natuurlike grondkoper te vergelyk.

Aangesien katione soos Ca^{++} en Mg^{++} gewoonlik elektrostaties deur die adsorpsiekompleks van gronde gebind word en geredelik beskikbaar is vir die plant, is gevoel dat elektrostaties gebonde Cu^{++} ook meer beskikbaar behoort te wees as spesifiek ge-adsorbeerde Cu^{++} wat nie geredelik verplaasbaar is deur Ca^{++} of Mg^{++} (Afdeling 8.4.2) nie. In Afdeling 7.2.2 is ook aangetoon dat organiese materie 'n groot effek het op die mobiliteit van grond-Cu. Die organiese materie inhoud van 'n grond sal dus moontlik 'n belangrike rol speel in die beskikbaarheid van grond-Cu. Young (1964) en Younts & Patterson (1964) het aangetoon dat organiese materie die beskikbaarheid van Cu affekteer. In die

huidige ondersoek, waar oormatige hoeveelhede Cu in sommige boordgronde aangetref word (Hoofstuk 3) kan organiese materie moontlik 'n belangrike rol speel in die binding en beskikbaarheid van hierdie Cu.

Die moontlikheid bestaan ook dat die ontbinding van die organiese materie in die gronde heelwat Cu kan vrystel wat moontlik uiteindelik in spesifiek geadsorbeerde posisies in die grondfraksies sal beland, om hierdie rede is die beskikbaarheid van die spesifiek geadsorbeerde Cu-fraksie ook bepaal.

Hierdie Cu-verbindings is kunsmatig voorberei soos verder aan beskryf sal word en in 'n potproef vergelyk met CuSO_4 en grond-Cu.

10.1 METODE VAN ONDERSOEK

Die beskikbaarheid van die volgende Cu-verbindings is ondersoek en in 'n potproef vergelyk, nl. (a) CuSO_4 , (b) elektrostaties geadsorbeerde Cu^{++} (Cu_e), (c) spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} (Cu_s), (d) ysteroksied geadsorbeerde Cu^{++} (Cu_{Fe}), (e) organiese materie gebonde Cu ($\text{Cu}_{\text{o.m.}}$) en (f) grondkoper (Cu_G).

10.1.1 Voorbereiding van die Cu-verbindings

(a) CuSO_4 : A.R.-graad sout is gebruik in fyn gemaalde toestand.

(b) Cu_e : 'n Kleifraksie van die grond waarmee die potproef uitgevoer is, is vir die doel gebruik. Cu^{++} is soos volg aan hierdie monster geadsorbeer: Die klei in waterige suspensie is m.b.v. HCl versuur na pH 4.8 om die moontlikheid van Cu-precipitasie uit te skakel. Hierna is die monster herhaaldelek met

'n 0.1N CuCl_2 -oplossing opgeskud om die adsorpsiekompleks met Cu^{++} te versadig. Deurgaans is verseker dat die pH laer as 5.0 bly. Die nie geadsorbeerde Cu^{++} is m.b.v. sentrifugering, gevolg deur 'n dialise proses (Aanhangsel A.6) uit die suspensie verwyder. Die monster is nou gedroog, gemaal en die totale Cu-inhoud daarvan bepaal (3M HCl-ekstraksie).

(c) Cu_s : 'n Fraksie van dieselfde kleimonster wat in (b) gebruik is, is ook in hierdie geval gebruik. Cu^{++} is soos tevore (Afdeling 8.1) in die teenwoordigheid van 0.1N CaCl_2 -oplossing spesifiek geadsorbeer aan die kleimonster. Ten einde te verseker dat heelwat Cu geadsorbeer word, is 'n groot volume vloeistof gebruik om by die lae Cu-konsentrasie (6 dpm) voldoende Cu vir adsorpsie beskikbaar te hê. Terselfdertyd is die pH onderkant 6.0 gehou om presipitasie van Cu te voorkom (geen fosfor was in die ewewigsooplossing teenwoordig nie). Die nie-geadsorbeerde Cu^{++} is soos tevore m.b.v. dialise uit die suspensie verwyder. Hierna is die kleimonster ook gedroog en ontleed vir Cu-inhoud.

(d) Cu_{Fe} : Gehidreerde ysteroksied wat in Afdeling 8.6 gebruik is, is met Cu^{++} behandel soos in (b) beskryf is.

(e) $\text{Cu}_{\text{o.m.}}$: Kommersiële veengrond (fraksie ≤ 0.16 mm) is as bron van organiese materie gebruik en die Cu-adsorpsie is ook uitgevoer soos in (b) beskryf is.

(f) Cu_G : Om 'n grond met 'n redelik hoë Cu-gehalte te verkry, is die ≤ 0.16 mm fraksie van die bogrond (0 - 10 cm) van 'n boord gebruik wat voorheen baie Cu-bespuittings ontvang het.

Monsters van elk van bogenoemde fraksies, waarvan die totale Cu-inhoud bepaal is, is as bron van Cu in 'n potproef uitgetoets.

10.1.2 Voorbereiding van die potproef

'n Sandgrond afkomstig uit 'n sitrusboord waarin ernstige kopergebreksimptome voorkom, is vir die proef gebruik. Klein plastiese potte sonder dreinasie gate is gebruik en met 700 g lugdroë grond gevul. Die nodige makro- en mikro-elemente (behalwe Cu) is toegedien soos in Afdeling 6.1 beskryf is, met inagneming van die kleiner gewig grond.

Ses behandelings soos in Tabel 54 uiteengesit word, is toegepas, om 'n toediening van 7 mg Cu per pot te verkry (di. 10.0 dpm Cu). Wat die CuSO_4 -behandeling betref is slegs 1.75 mg Cu (2.5 dpm) toegedien i.p.v. 7 mg soos vir die ander behandelings. Die rede hiervoor was om moontlike toksisiteit te voorkom, aangesien die CuSO_4 nie soos die ander behandelings in gebonde vorm toegedien is nie. Volgens Vetter & Teichmann (1968) het 'n toediening van 2.5 dpm Cu onder veldtoestande 'n hoogsbetekenissvolle Cu-reaksie getoon. Brown & Foy (1964) verklaar ook dat 'n byvoeging van 2.5 dpm Cu voldoende was vir garsplante.

Om variasies a.g.v. draermateriaal uit te skakel is 'n kontrole vir elke behandeling ingesluit. In die geval van Cu_e en Cu_s is dieselfde hoeveelheid klei (sonder Cu^{++}) as kontrole gebruik, net so is vir Cu_{Fe} en $\text{Cu}_{\text{o.m}}$ ysteroksied en organiese materie gebruik wat geen Cu bevat het nie. Vir behandeling Cu_G is die fraksie < 0.16 mm van die ondergrond wat slegs spore van Cu bevat het, as kontrole toediening gebruik.

TABEL 54 - Ontledingsdata van die koperverbindings wat in die potproef gebruik is

Simbool		Koperverbindings	mgCu/g	Gewig toegedien per pot (g)
CuSO ₄	1	Kopersulfaat	254.4	0.0068*
	2	Kontrole (geen koper)	0.000	0.00
Cu _e	1	Elektrostaties geads. Cu	4.390	1.59
	2	Dieselfde kleifraksie (-Cu)	0.008	1.59
Cu _s	1	Spesifiek geads. Cu	1.360	5.15
	2	Dieselfde kleifraksie (-Cu)	0.008	5.15
Cu _{Fe}	1	Fe-oksied geads. Cu	5.000	1.40
	2	Fe-oksied (-Cu)	0.000	1.40
Cu _{o.m.}	1	Organiese materie geads. Cu	1.860	3.76
	2	Organiese materie (-Cu)	0.070	3.76
Cu _G	1	Grondkoper (0 - 10 cm)	0.136	51.47
	2	Grond (40 - 50cm) (-Cu)	0.000	51.47

1. - Voorbereide verbindings

2. - Kontroles, sonder koper

* - Slegs 1.75 mg Cu toegedien i.p.v. 7.0 mg

Die hawerplante is onder 'n afdak gekweek en na 8 weke afgesny, gedroog, geweeg en ontleed. Die plante is vir 'n tweede keer na ongeveer 7 weke afgesny. Op hierdie tydstip is beide die bodele en wortels ge-oes en voorberei vir ontleding. Die wortels is voorberei soos in Afdeling 2.1.1.2 beskryf is.

10.2 RESULTATE

Die volledige opbrengs- en ontledingsdata word in Tabel 9

van Aanhangel B aangetoon.

Die effek van die verskillende behandelings op die Cu-opname en opbrengs is statisties ontleed volgens die verdeeldeperseel tegniek. Wat die Cu-opname betref, is die eerste en tweede snitte afsonderlik en tesame ontleed. Aangesien basies dieselfde resultate verkry is, word slegs diestatistiese data met betrekking tot die totale Cu-opname (som van die twee snitte) hier aangetoon en bespreek. Die effek op die totale opbrengs van die bodele en Cu-opname van die wortels is ook statisties bepaal.

10.2.1 Cu-opname data (som van die twee snitte)

Die koëffisiënt van variasie t.o.v. die Cu-data was minder as 5%. Die Cu-verbindings het deurgaans die opname van Cu hoogs-betekenisvol verhoog (Tabel 55) Die Cu in al die verskillende gebonde vorms was dus beskikbaar vir die plante. Deur die ge-

TABEL 55 - Die effek van die verskillende behandelings (met en sonder Cu) op die opname van Cu ($\mu\text{g Cu/pot}$)

Behandelings	CuSO_4	Cu_e	Cu_s	Cu_{Fe}	$\text{Cu}_{\text{o.m.}}$	Cu_G
+Cu [*]	33.29	40.41	39.13	31.84	34.55	37.20
-Cu	28.08	27.77	28.19	29.38	25.36	27.25
Gem. ^{**}	30.69	34.09	33.66	30.61	29.96	32.23

* Cu-effek, $P(0.01) = 2.44$

** Behandelingseffek, $P(0.05) = 1.28$ en

$P(0.01) = 1.74$

middeldes in Tabel 55 te vergelyk word 'n aanduiding van die be-

skikbaarheid van die verskillende Cu-verbindings verkry. Hieruit blyk dat die elektrostaties- (Cu_e) en spesifiek (Cu_s) geadsorbeerde Cu ewe beskikbaar is en die hoogste Cu-opname ($\mu\text{g Cu/pot}$) tot gevolg het. Hierdie verbindings lewer 'n hoogsbetekenisvol hoër opname van Cu as CuSO_4 , Fe-oksied (Cu_{Fe}) en organies ($\text{Cu}_{\text{O.m}}$) gebonde Cu. Laasgenoemde drie verbindings verskil nie betekenisvol van mekaar t.o.v. die beskikbaarheid van Cu nie, ten spyte van die feit dat die CuSO_4 -behandeling slegs 'n kwart van die Cu van die ander verbindings bevat. Verder is die „natuurlike” grondkoper (Cu_G) minder beskikbaar as die spesifiek- of elektrostaties geadsorbeerde Cu, maar meer beskikbaar as die Fe-oksied- of organies gebonde Cu of CuSO_4 . Die grond-Cu-fraksie bestaan waarskynlik uit sowel grond- as organies- en yster-oksied gebonde Cu.

Wat die Cu-opname deur die wortels betref (Tabel 9, Aanhangsel B.), is dieselfde effek as met die bodele verkry. Hierdie statistiese gegewens word nie aangetoon nie. Wat egter opmerklik is, is die veel hoër Cu-konsentrasie van die wortels (10.3 tot 82.4 dpm) teenoor dié van die bodele (5.1 tot 12.7 dpm.) Die Cu-konsentrasie van die wortels varieer met 'n faktor 8 teenoor 2.5 in die geval van die bodele. Net soos in die geval van sitrus (Hoofstuk 3) kom heelwat meer Cu in die bodele as in die wortels voor.

Wat die hawerplante betref word 'n hoogsbetekenisvolle verwantskap tussen die Cu-konsentrasie van die bodele en wortels gevind ($r = 0.969$ vir die eerste snit en 0.935 vir die tweede snit).

10.2.2 Opbrengsdata (som van die twee snitte)

Hierdie data (Tabel 9, Aanhangsel B.) is ook statisties ontleed en word in Tabel 56 aangetoon. Die koëffisiënt van variasie t.o.v. die opbrengsdata was minder as 4%.

TABEL 56 - Die effek van die Cu-verbindings op die bogrondse groei (opbrengs in g/pot) van die hawerplante

Behandelings	CuSO_4	Cu_e	Cu_s	Cu_{Fe}	$\text{Cu}_{\text{o.m.}}$	Cu_G
+Cu*	4.13	3.87	4.07	3.88	4.03	3.97
-Cu	3.92	3.98	4.12	4.54	4.19	3.95
Gem.**	4.03	3.92	4.10	4.21	4.11	3.96

* Cu-effek, $P(0.05) = 0.202$ en $P(0.01) = 0.274$

** Behandelingseffek, $P(0.05) = 0.167$ en $P(0.01) = 0.228$

Die data in Tabel 56 toon aan dat slegs die CuSO_4 -behandeling die opbrengs betekenisvol verhoog het ($P 0.05$) bo die ooreenstemmende kontrolê behandeling. In die geval van die Fe-oksidê behandeling (Cu_{Fe}) is die opbrengs verlaag ($P 0.01$) in teenwoordigheid van Cu. Die ander behandelings (+Cu teenoor -Cu) het geen effek op die opbrengs gehad nie.

Die behandelingseffek (Tabel 56) toon dat die Cu_{Fe} -behandeling 'n betekenisvol hoër opbrengs gelewer het as Cu_e , Cu_G en CuSO_4 . Verder lewer $\text{Cu}_{\text{o.m.}}$ en Cu_s 'n hoër opbrengs as Cu_e .

10.3 BESPREKING

Hierdie ondersoek het aangetoon dat die Cu uit al die Cu-

verbindings beskikbaar is vir hawerplante. Die Fe-oksied- en organiese materie gebonde Cu was die minste beskikbaar, terwyl die elektrostaties- en spesifiek geabsorbeerde Cu die meeste beskikbaar was vir die plante.

Volgens Coleman, McClung & Moore (1956) vorm veen 'n stabiele kompleks met Cu, Ennis (1962) het ook aangetoon dat die stabiliteit van die Cu-veenkompleks sy beskikbaarheid vir hawerplante bepaal. Dit is dus te verwagte dat organiese materie gebonde Cu tot 'n mate beskikbaar sal wees vir plante, afhangende van die S- en N-gehalte (Ennis, 1962) van die verbindings, maar (soos aangedui) moontlik minder beskikbaar sal wees as ander vorms van gebonde Cu.

Soos in Afdeling 8.3.2 aangetoon is, asook deur verskeie navorsers (o.a. Pratt, Bair & McLean, 1964) gevind is, het organiese materie 'n groot kompleksvermoë vir Cu (± 2.2 me/g). Waar dus sprake is van Cu-toksisiteit (Hoofstuk 3) sal die toediening van organiese materie die toksiese-effekte waarskynlik verminder, alhoewel die beskikbaarheid van die Cu nie heeltemal verminder sal word nie.

Hierdie hawerplante kon slegs 'n maksimum van $180 \mu\text{g}$ Cu uit 'n toediening van $7000 \mu\text{g}$ (7 mg) benut. Alhoewel die elektrostaties- en spesifiek geabsorbeerde Cu-fraksies blykbaar ewe toeganklik was vir die plante, is dit moontlik dat die toeganklikheid sal verskil namate meer Cu uit die fraksies opgeneem word. Hierdie aspek sal slegs met 'n meerjarige gewas, wat herhaaldelik afgesny word, bepaal kan word.

'n Toediening van 10 dpm Cu is blykbaar te veel vir hawerplante en neig om die groei daarvan te verminder. (Tabel 56). Slegs die toediening van 2.5 dpm Cu (as CuSO_4) kon die opbrengs

betekenisvol verhoog (Tabel 56) en is dus moontlik 'n meer realistiese toediening vir hawerplante.

Verder is dit opmerklik dat die grondkoper (di. koper wat met normale boordpraktyke oor 'n lang termyn in die grond beland het) ook baie beskikbaar is vir die plante. Hierdie behandeling het geen nadelige effek gehad op die groei van die plante nie. Hierdie grondkoper sluit waarskynlik fraksies van al die genoemde verbindings in en beklemtoon die feit dat Cu blykbaar nie met verloop van tyd in 'n ontoeganklike vorm sal oorgaan nie.



ALGEMENE BESPREKING EN OPSOMMING

Die doel van hierdie ondersoek was om 'n algemene indruk te kry van die Cu-status van die sitrusboorde in die Republiek van Suid-Afrika. Aangesien koperbevattende fungisides vir baie jare in verskeie sitrusproduserende gebiede teen swartvlek gebruik is, is die moontlikheid van Cu-toksisiteit in hierdie boorde ook ondersoek. Verder is gepoog om te bepaal wat van hierdie oormatige hoeveelhede toegediende Cu geword het en watter faktore 'n rol speel in die beskikbaarheid van grondkoper.

'n Algemene opname van die Cu-status van 'n aantal boorde wat die vernaamste sitrusproduserende gebiede van die Republiek verteenwoordig (Hoofstuk 2), het getoon dat ten minste 57% van dié ondersoekte boorde 'n lae blaar-Cu-gehalte (< 4 dpm Cu) het. Slegs een derde van hierdie boorde het voldoende Cu bevat. Kopergebreksimptome is in enkele gevalle op jong bome waargeneem en gaan gewoonlik gepaard met 'n blaar-Cu-gehalte van minder as 3.0 dpm Cu (Afdeling 2.1.3.3). Tipiese Cu-gebreksimptome word in Plaat 1 en 2 (Afdeling 2.1.3.3) aangetoon.

Die boorde wat in swartvlekgeteisterde streke val en dus voorheen heelwat koperbespuitings ontvang het, toon in ten minste 50% van die ondersoekte gevalle 'n akkumulasie van meer as 100 dpm Cu in die bogrond (0 - 15 cm). 'n Hoë grond-Cu-gehalte gaan gewoonlik ook gepaard met 'n hoë Cu-gehalte van die wortels (Tabel 24, Afdeling 3.5.2). Faktore wat die wortel-Cu-gehalte kan verminder is o.a. die P- en organiese materie inhoud van die grond (Tabel 25, Afdeling 3.5.2.1). Geen direkte verband tussen

wortel- en blaar-Cu bestaan nie. Die rede hiervoor is waarskynlik die feit dat 'n sitrusboom blykbaar nie onbeperkte hoeveelhede Cu in sy blare toelaat nie, soos in Afdeling 3.3.2.1 aangetoon is en ook deur Chapman et al. (1969) beweer word. Verder word die translokasie van Cu vanaf die wortels na die bodele ook deur die N-gehalte van die wortels beïnvloed.

Oormatige hoeveelhede Cu in 'n boord kan die bome op verskeie maniere affekteer wat moontlik aanleiding kan gee tot die afsterwing van takke soos in Afdeling 3.0 aangetoon is. So byvoorbeeld word die P-gehalte van die wortels en blare verlaag met 'n verhoging van die grond- en wortel-Cu-gehalte. Die wortels word ook direk aangetas soos in Plaat 3, 4 en 5 (Afdeling 5.4) aangetoon is, terwyl akkumulاسie van Cu in die wortel ook die wortel-K.U.K. aansienlik kan vergroot (Afdeling 5.2.2).

Die beskikbaarheid, en dus die toksisiteit van grond-Cu kan verminder word deur die pH (Afdeling 6.2.2.1) en die organiese materie inhoud van die grond (Afdeling 10.2) te verhoog.

Oor die algemeen gesproke kom beide Cu-gebrek en Cu-oormaat probleme voor in die sitrusboorde van die Republiek. Soos aangetoon (Hoofstuk 2) kom Cu-tekorte by 'n groot persentasie van die ondersoekte boorde voor. In hierdie gevalle is die toediening van Cu hetsy as bespuiting of as grondtoediening reeds noodsaaklik. Hierdie aspekte moet verder ondersoek word, veral die moontlike gebruik van Cu-chelate as grondtoedienings. Soos in die potproef met saailinge (Afdeling 6.2.3) aangetoon is, hou Cu-EDTA moontlikhede in as bron van Cu. Die beskikbaarheid en prys van hierdie chelaat is egter ook faktore wat die gebruik daarvan in die praktyk sal bepaal. In die huidige ondersoek is veral aandag aan die moontlikheid van Cu-toksisiteit gegee in

dié boorde wat oormatige Cu-bespuittings gekry het. In hierdie gevalle is grond- (of wortel-) ontledings noodsaaklik omdat blaarontledings nie die mate van Cu-akkumulasie sal aandui nie. 'n 3M HCl-ekstraksie van die bogrond (0 - 15 cm) gemonster onder die drup van die bome, word vir hierdie doel aanbeveel. Cu-toksisiteit kan verminder word deur die grond se pH te verhoog en desnoods ook organiese materie toe te dien.

Hierdie ondersoek het aangetoon dat alle Cu wat op die grond beland een of almal van die volgende reaksies kan ondergaan: Gepresipiteer word as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ of $\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$ (Afdeling 7.1.2.2), of geadsorbeer word deur die grondfraksies (Afdeling 8.2.3), of gekomplekseer sal word deur die organiese materie (Afdeling 9.2). Die presipitasie van Cu^{++} word bepaal deur faktore soos pH, Cu-konsentrasie en P-konsentrasie. In die afwesigheid van P kan tot 6.0 dpm Cu nog in oplossing gehou word by 'n pH van 6.5, terwyl die teenwoordigheid van P die Cu^{++} in oplossing sal laat daal tot minder as 2 dpm. Die kleifraksie van 'n grond kan tot 1100 μg Cu per g spesifiek adsorbeer (di. in die teenwoordigheid van 0.1N CaCl_2 -oplossing). Suiwer kleiminerale soos kaolinite en montmorilloniet kan slegs 430 μg Cu per g adsorbeer (Tabel 44, Afdeling 8.2.4), terwyl gehidreerde ysteroksiede die grootste adsorpsiekapasiteit vir Cu het. 'n Ontleding van hierdie adsorpsie-isoterme het aangetoon dat Cu op ten minste twee posisies deur hierdie materiale geadsorbeer kan word. Die posisie met die grootste affiniteit vir Cu (a_2 , Tabel 44, Afdeling 8.2.4) het 'n relatief klein adsorpsiekapasiteit. Hierdie Cu-fraksie in die geval van die klei- en grondfraksies, is moontlik dié Cu wat nie geredelik met 2.5% asynsuur geëkstraheer kon word nie. Verder is ook gevind dat die adsorpsiekapasiteit vir Cu vergroot word

met styging in die grond-pH en organiese materie-inhoud.

Die grootte van 'n ioon bepaal sy doeltreffendheid om spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} te verplaas. Die grootste verplasing word met die Co^{++} wat ongeveer dieselfde grootte as die Cu^{++} is, verkry. Verder is voorgestel dat die spesifiek geadsorbeerde Cu^{++} moontlik gedeeltelik in die heksagonale gate van die tetraëdrale lae geadsorbeer word. Volgens Radoslovich (1962) is hierdie gate aansienlik kleiner as wat deur die teoretiese "ideale" struktuur voorgestel word, a.g.v. die draaiing van die Si-tetraëders wat in die meeste kleiminerale voorkom. Hierdie kleiner gate sal die moontlike adsorpsie van die relatief klein Cu-ioon vergemaklik.

In die geval van die grondmonsters veral, het die spesifieke adsorpsie van Cu^{++} gepaard gegaan met 'n daling in pH van die sisteem (Afdeling 8.5). Hierdie daling in pH word moontlik veroorsaak deur die spesifieke uitruiling van Cu^{++} vir swak dissosieerbare H^+ (of H_3O^+).

'n Potproef ondersoek (Afdeling 10.2) het aangetoon dat spesifiek- en uitruilbaar geadsorbeerde Cu ewe beskikbaar was vir hawerplante. Cu in die vorm van 'n organiese materie-kompleks of deur ysteroksied gebonde was minder beskikbaar vir die plant as bg. twee fraksies. As aangeneem word dat met die ontbinding van die organiese fraksie die gekomplekseerde Cu vrygestel word en moontlik spesifiek geadsorbeer word deur die grond, is dit duidelik dat die beskikbaarheid van die Cu met verloop van tyd eerder sal vermeerder as verminder. Die tydseffek is egter nie ondersoek nie en kan moontlik 'n rol speel veral waar van oormatige hoeveelhede Cu sprake is.

Uit hierdie ondersoek kan dus afgelei word dat die gebruik

van Cu-bevattende fungisides nie 'n gewensde praktyk is nie en ten alle koste vermy moet word. Die huidige gebruik van Zn- en Mn-bevattende middels teen swartvlek kan op die lange duur waarskynlik ook toksiese Zn en Mn konsentrasies in die grond veroorsaak. Hierdie middels bevat egter 'n betreklik lae konsentrasie van die swaarmetale en soos deur Smith & Specht (1953) aangetoon is, is Cu ongeveer 15 keer so toksies soos Zn en 50 keer so toksies soos Mn.



DANKBETUIGINGS

Hiermee wens die skrywer sy erkenning en dank aan die volgende instansies en persone uit te spreek sonder wie se bydrae hierdie proefskrif nie voltooi sou kon word nie:

Die Departement van Landbou Tegniese Dienste en die Hoof van die Navorsingsinstituut vir Sitrus en Subtropiese Vrugte, dr. J.H. Grobler, vir toestemming om sekere proefwerk vir hierdie proefskrif te gebruik.

Prof. R. du T. Burger van die Landboufakulteit van die U.O.V.S. vir sy besondere belangstelling en aanmoediging gedurende die verloop van dié ondersoek.

In besonder aan mej. E. Brittz vir tegniese hulp met die laboratorium ondersoeke en teken van grafieke. Verder ook aan die ander lede van die Gronde seksie vir hul gewaardeerde hulp.

Kas Holtzhausen vir sy bystand met die mikroskoopondersoek en sy vrou Sarie vir die tik van hierdie proefskrif.

Willie Boerma wat veral behulpzaam was met die fotografiese aspekte.

Laaste maar beslis nie die minste nie, aan sy vrou, Corina, vir haar uithouvermoë en gedurige aanmoediging gedurende hierdie jare van studie.

LITERATUUR VERWYSINGS

- ALBEN, A.O. & BOGGS, H.M., 1936. Zinc content of soils in relation to pecan rosette. *Soil Sci.* 41, 329-332.
- ALLBROOK, R.F., 1967. Use of soil, water and leaf analyses in growing oranges in Jordan. *Expl. Agric.* 3, 215-222.
- AMER, F, BOULDIN, D.R., BLACK, C.A. & DUKE, F.R., 1955. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ^{32}P equilibration. *Plant & Soil* 6, 391-408.
- ARNON, D.I., 1950. Functional aspects of copper in plants. Copper metabolism: A symposium on animal, plant and soil relationships. Edited by W.D. McElroy & B. Glass, Baltimore: John Hopkins Press.
- BASCOMB, C.L., 1964. Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils. *J. Sci. Fd. Agric.* 15, 821-823.
- BEAR, F.E., 1953. Soils and fertilizers. 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc.
- BERINGER, H., 1963. Aufnahme und Wirkung des Mikronährstoffes Kupfer in ionogener und chelatisierter Form bei Gerste. *Z. Pflanzenernähr. Düng.* 100, 22-34.
- BINGHAM, F.T., 1963. Relation between P and micronutrients in plants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27, 389-391.
- BINGHAM, F.T., & MARTIN, J.P., 1956. Effects of soil phosphorus on growth and minor element nutrition of citrus. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20, 382-385.
- BINGHAM, F.T., MARTIN, J.P. & CHASTAIN, J.A., 1958. Effects of phosphorus fertilization of California soils on

minor element nutrition of citrus. Soil Sci. 86, 24-31.

- BLEVINS, R.L. & MASSEY, H.F., 1959. Evaluation of two methods of measuring available soil-copper and the effects of soil pH and extractable aluminium on copper uptake by plants. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23, 296-298.
- BOLT, G.H., SUMNER, M.E. & KAMPHORST, A., 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27, 294-299.
- BOND, G. & HEWITT, E.J., 1967. The significance of copper for nitrogen fixation in nodulated *Alnus* and *Casuarina* plants. Plant & Soil 27, 447-449.
- BRADFORD, G.R., HARDING, R.B. & MILLER, M.P., 1964. Severe copper deficiency in orchard grapefruit trees. Hilgardia 35, 323-327.
- BRAMS, E.A., 1967. Inorganic composition and microscopy of citrus roots grown under several copper and soil amendment conditions. PhD. Thesis. Univ. Florida, U.S.A.
- BRAMS, E.A., 1969. The mucilaginous layer of citrus roots: Its delineation in the Rhizosphere and removal from roots. Plant & Soil XXX, 105-108.
- BRAMS, E.A. & FISKELL, J.G.A., 1968. Variability of root and soil analyses of a valencia grove sampled in January. Citrus Ind. 49, 15-17.
- BROADBENT, F.E. & OTT, J.B., 1957. Soil organic matter-metal complexes. I. Factors affecting retention of various

- cations. Soil Sci. 83, 419-427.
- BROWN, J.C. & FOY, C.D., 1964. Effect of Cu on the distribution of P, Ca and Fe in barley plants. Soil Sci. 98, 362-370.
- BRYAN, O.C., 1966. The story of nitrogen in citrus production on Lakeland sand showing an annual leaching loss of several million dollars. Citrus Ind. 47, 22.
- CARPENTER, P.L. & LAMBETH, V.N., 1967. A comparison of the precision of three methods for measuring the cation exchange capacity of plant roots. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 90, 550-554.
- CHAO, T.T & KROONTJE, W., 1960. Ammonia adsorption phenomena in soils. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, Wisconsin U.S.A. II, 517-522.
- CHAPMAN, H.D., BRADFORD, G.R. & RAYNER, D.S., 1969. Copper toxicity: Effect on orange yields. Calif. Citrogr. 54, 131.
- COFFIN, D.E., 1963. A method for the determination of free iron in soils and clays. Can. J. Soil Sci. 43, 7-17.
- COLEMAN, N.T., McCLUNG, A.C. & MOORE, D.P., 1956. Formation constants for Cu II - peat complexes. Science 123, 330-331.
- CROOKE, W.M., 1958. Effects of heavy-metal toxicity on the cation-exchange capacity of plant roots. Soil Sci. 86, 231-240.
- CROOKE, W.M., KNIGHT, A.H. & MACDONALD, I.R., 1960. Cation exchange capacity and pectin gradients in Leek root segments. Plant & Soil XIII, 123-127.
- DAY, P.R., 1956. Report of the committee on physical analyzes,

- 1954-1955. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20, 167-169.
- DE KOCK, P.C. & MITCHELL, R.L., 1957. Uptake of chelated metals by plants. Soil Sci. 84, 55-62.
- DEMUMBRUM, L.E. & JACKSON, M.L., 1956. Infrared adsorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20, 334-337.
- DE VILLIERS, J.I. & BEYERS, C.J., 1961. Leaf analysis as a guide to fertilization in commercial orange growing. In: Plant analysis and fertilizer problems. Edited by W. Reuther, Washington D.C: Amer. Inst. Biol. Sci.
- DE VILLIERS, J.I., LANGENEGGER, W., NAUDE, C.J. & OBERHOLZER, P.C.J., 1958. Report of the citrus soils and nutrition sub-committee on citrus soils and nutrition. Union of South Africa (Ongepubliseerde verslag).
- DU PLESSIS, S.F., 1968. Negative adsorption of chloride by montmorillonite. S. Afr. J. Agric. Sci. 11, 749-756.
- DU PLESSIS, S.F. & BURGER, R. DU T., 1965. A comparison of chemical extraction methods for the evaluation of phosphate availability of top soils. S. Afr. J. Agric. Sci. 8, 1113-1122.
- DU PLESSIS, S.F. & BURGER, W.P., 1966. Vergelyking van twee metodes vir die bepaling van organiese koolstof in grond. S. Afr. Tydskr. Landbouwet. 9, 721-724.
- DU PLESSIS, M.C.F. & KROONTJE, W., 1967. Characteristics of ammonia adsorption by homo-ionic clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31, 176-181.
- ENNIS, M.T., 1962. Some copper-complexing properties of peat. Irish J. agric. Res. 1, 139-155.

- ENO, C.F., 1953. The effect of copper on nitrification in some Florida soils. *Pro. Fla. State Hort. Soc.* LXVI, 172-177.
- EUIEN, A., 1966. Comparison of analytical methods for the evaluation of available copper in soil. *Forsk. Fors. Landbr.* 17, 73-78.
- FISKELL, J.G.A., 1965. Copper. Ch. 77 in: *Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties.* Edited by C.A. Black, D.D. Evans, J.L. White, L.E. Ensminger & F.E. Clark. *Agron. Series no. 9* Madison: Amer. Soc. Agron., Inc., Publishers.
- FISKELL, J.G.A. & BRAMS, E., 1966. The nature of copper injury to citrus roots and the distribution of copper within roots. *Citrus & Veg. Mag.* 29, 28.
- FISKELL, J.G.A. & LEONARD, C.D., 1967. Soil and root copper. Evaluation of copper fertilization by analysis of soil and citrus roots. *J. Agric. & Food Chem.* 15, 350-353.
- GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N. & SMITH, D., 1960. Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *Jour. Chem. Soc. Part 4*, 3973-3993.
- GRIM, R.E., 1953. *Clay mineralogy.* London: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- GRIMME, H., 1967. Distribution of copper fractions in grey brown podzolic soils developed from loess. *Z. Pflanzenernähr., Bodenk.* 116, 125-136.

- GRIMME, H., 1968. Adsorption of Mn, Co, Cu and Zn by goethite from dilute solutions. *Z. Pflanzenernähr., Bodenk.* 121, 58-65.
- GUNARY, D. & SUTTON, C.D., 1967. Soil factors affecting plant uptake of phosphate. *J. Soil Sci.* 18, 167-173.
- HAWF, L.R. & SCHMID, W.E., 1967. Uptake and translocation of zinc by intact plants. *Plant & Soil* XXVII, 249-260.
- HEMMINGWAY, R.G., 1962. Copper, molybdenum, manganese and iron contents of herbage as influenced by fertilizer treatments over a three-year period. *J. Brit. Grassl. Soc.* 17, 182-187.
- HENDRIKSEN, A. & JENSEN, H.L., 1958. Chemical and microbiological determinations of copper in soil. *Acta. Agric. Scand.* VIII, 441-469.
- HIRST, J.M., LE RICHE, H.H. & BASCOMB, C.L., 1961. Copper accumulation in the soils of apple orchards near Wisbech. *Pl. Path.* 10, 105-108.
- HODGSON, J.F., 1960. Cobalt reactions with montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24, 165-168.
- HODGSON, J.F. & TILLER, K.G., 1962. The location of bound cobalt on 2:1 layer silicates. *Proc. 9th Nat. Congr. Clays and Clay Min. Monograph No. II*, 404-411.
- HODGSON, J.F., TILLER, K.G. & FELLOWS, M., 1964. The role of hydrolysis in the reaction of heavy metals with soil-forming materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, 42-46.
- JACKSON, M.L., 1956. *Soil chemical analysis: Advanced course.* Madison: Univ. of Wisconsin.
- JOHANSEN, D.A., 1940. *Plant microtechnique.* New York: McGraw

Hill Book Co.

- JONES, G.B. & BELLING, G.B., 1967. The movement of copper, molybdenum and selenium in soils as indicated by radio-active isotopes. Aust. J. Agric. Res. 18, 733-740.
- JURINAK, J.J. & INOUE, T.S., 1962. Some aspects of zinc and copper phosphate formation in aqueous systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, 144-147.
- KHOKHLOVA, T.I., 1967. Content and distribution of micro-elements in the soils of the Kuznetsk Forest Steppe. Soviet Soil Sci. 47-53.
- KIELY, T., 1966. Exanthema of citrus. Agric. Gaz. N.S.W. 77, 289-292.
- KOTZE, J.M., 1963. Studies on the Black Spot disease of citrus caused by Guignardia Citricarpa Kiely, with particular reference to its epiphytology and control at Letaba, DSc. Thesis. Univ. Pretoria.
- LEES, H., 1948. The effects of zinc and copper on soil nitrification. Bioch. Jour. 42, 534-538.
- LE RICHE, H.H. & WEIR, A.H., 1963. A method of studying trace elements in soil fractions. J. Soil Sci. 14, 225-235.
- LE ROUX, F.H., 1967. Besproeiingsbenodigdhede en waterverbruik. Nasionale besproeiingsimposium. Dept. Landbou-Tegn. Dienste.
- LEVESQUE, M. & SCHNITZER, M., 1967. The extraction of soil organic matter by base and chelating resin. Can. J. Soil Sci. 47, 76-78.
- LINGONG, H. & BISQUE, R.E., 1968. Coagulation of humic colloids by metal ions. Soil Sci. 106, 220-224.

- MARTENS, D.C., 1968. Plant availability of extractable boron copper and zinc as related to selected soil properties. *Soil Sci.* 106, 23-28.
- McKENZIE, R.M., 1967. The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. *Aust. J. Soil Res.* 5, 235-246.
- McOnie, K.C. & SMITH, J.H., 1964. Dithio-carbamates versus copper fungicides for the control of Black Spot disease. *S. Afr. Citrus Jour.* No. 367, 13-19.
- MENZEL, R.G., 1950. Copper and zinc reactions in soils and relationships to availability to plants. PhD-Thesis. Univ. Wisconsin.
- MENZEL, R.G. & JACKSON, M.L., 1950. Sorption of copper from acid systems by kaolinite and montmorillonite. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., Amsterdam.* I, 125-128.
- MITCHELL, R.L., 1955. Trace elements. In *Chemistry of the soil*, by F.E. Bear. Amer. Chem. Soc. Monogr. no. 126, 253-258.
- MITCHELL, R.L., REITH, J.W.S. & JOHNSON, ISABEL M., 1957. Trace-elements uptake in relation to soil content. *J. Sci. Fd. Agric.* 8, Suppl. Issue., 51-58.
- ORLOV, D.S. & YEROSHICHEVA, N.L., 1967. Interaction of humic acids with the cations of some metals. *Doklady Soil Sci.* 13, 1799-1806.
- PAULING. 1947. In *Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. C.D. Hodgman 30th Edition. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co.
- PIPER, C.S., 1942. *Soil and plant analysis*. Adelaide, S. Australia: Adelaide University Press.
- PIZER, N.H., CALDWELL, T.H., BURGESS, G.R. & JONES, J.L.O., 1966.

- Investigations into copper deficiency in crops in East Anglia. *J. Agric. Sci.* 66, 303-314.
- PRATT, P.F., BAIR, F.L. & McLEAN, G.W., 1964. Nickel and copper chelation capacities of soil organic matter. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci., Bucharest, Romania.* 3, 243-248.
- QUASTEL, J.H. & SCHOLEFIELD, P.G., 1951. Biochemistry of nitrification in soil. *Bact. Revs.* 15, 1-53.
- RADOSLOVICH, E.W., 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations. *Am. Mineral.* 47, 617-636.
- RADOSLOVICH, E.W. & NORRISH, K., 1962. The cell dimensions of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *Am. Mineral.* 47, 599-616.
- RAI, M.M. & MISHRA, M.K., 1967. Available copper in Madhya Pradesh soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 15, 49-51.
- REITH, J.W.S. & MITCHELL, R.L., 1964. The effect of soil treatment on trace elements uptake by plants. In: *Plant analysis and fertilizer problems.* IV, 241-254. Edited by C. Bould, P. Prevoit & J.R. Magness. New York: Amer. Soc. Hort. Sci.
- REUTHER, W., EMBLETON, T.W. & JONES, W.W., 1958. Mineral nutrition of tree crops. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 9, 175-206.
- REUTHER, W. & LABANAUSKAS, C.K., 1966. Copper. Ch. 11 in: *Diagnostic criteria for plants and soils.* Edited by H.D. Chapman, Riverside: Univ. of California.
- REUTHER, W. & SMITH, P.F., 1952. Effects of high copper content of sandy soils on growth of citrus seedlings. *Soil*

- Sci. 75, 219-224.
- REUTHER, W. & SMITH, P.F., 1954. Toxic effects of accumulated copper in Florida soils. Proc. Soil Sci. Soc. Fla. 14, 17-24.
- REUTHER, W., SMITH, P.F. & SCUDDER, G.K., 1954. Relation of pH and soil type to toxicity of copper to citrus seedlings. Proc. Fla. State Hort. Soc. LXVI, 73-80.
- ROHDE, R.K., 1966. Spectrophotometric determination of copper in lead, tin, aluminium, zinc and their alloys with biscyclohexanone oxalyldihydrazone: Anal. Chem. 38, 911-913.
- SCHOFIELD, R.K., 1955. Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus. Soils & Fert. 18, 373-375.
- SCHUFFELEN, A.C. & MIDDELBURG, H.A., 1954. A rapid method for the determination of the base exchange capacity of plant roots. Trans. Vth Intern. Congr. Soil Sci. Leopoldville II, 348-351.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch extraktion mit Ammoniumoxalat-lösung. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk. 105, 194-201.
- SMITH, P.F., 1953. Heavy-metal accumulation by citrus roots. Bot. Gaz. 114, 426-436.
- SMITH, P.F., 1956. Effects of high levels of copper, zinc and manganese on tree growth and fruiting of valencia oranges in sand culture. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 67, 202-209.
- SMITH, P.F., 1966. Citrus nutrition. Ch. VII. Leaf analysis of citrus. Ch. VIII in: Nutrition of fruit crops.

Edited by N.F. Childers, New Brunswick: Hort
Publications Rutgers, the State University.

- SMITH, P.F., RASMUSSEN, G.K. & HRNCIAR, G., 1962. Leaching studies with metal sulfates in light sandy citrus soil in Florida. *Soil Sci.* 94, 235-238.
- SMITH, P.F. & SPECHT, A.W., 1952. Heavy-metal nutrition in relation to iron chlorosis of citrus seedlings. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 65, 101-108.
- SMITH, P.F. & SPECHT, A.W., 1953. Heavy-metal nutrition and iron chlorosis of citrus seedlings. *Pl. Physiol.* 371-382.
- SMITH, P.F. & SPECHT, A.W., 1954. Mineral composition of valencia orange seedlings grown in solution with varying amounts of copper, zinc, manganese and iron. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 66, 85-89.
- SMITH, R.L. & WALLACE, A., 1954. Preliminary studies of some physiological root characteristics in citrus and avocado. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 63, 143-145.
- SMITH, R.L. & WALLACE, A., 1956. Cation-exchange capacity of roots and its relation to calcium and potassium content of plants. *Soil Sci.* 81, 97-109.
- SPENCER, W.F., 1954. A rapid test for possible excesses of copper in sandy soils. *Univ. Fla. Agric. Exp. Sta. Bull.* 544.
- SPENCER, W.F., 1960. Effects of heavy applications of phosphate and lime on nutrient uptake, growth, freeze injury, and root distribution of grapefruit trees. *Soil Sci.* 89, 311-318.
- SPENCER, W.F., 1966. Effect of copper on yield and uptake of

- phosphorus and iron by citrus seedlings grown at various phosphorus levels. *Soil Sci.* 102, 296-299.
- STANTON, D.A., 1964. Studies on zinc in selected Orange Free State soils. DSc.(Agric)-Thesis. Univ. Orange Free State, Bloemfontein.
- STANTON, D.A. & BURGER, R. DU T., 1967. Studies on zinc in selected Orange Free State soils. III. Zinc content of iron concretions occurring in the soil. *S. Afr. J. Agric. Sci.* 10, 569-574.
- STEVENSON, F.J., 1965. Gross chemical fractionation of organic matter. Ch.94 in: *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* Edited by C.A. Black, D.D. Evans, J.L. White, L.E. Ensminger & F.E. Clark. Agron. Series no. 9. Madison: Amer. Soc. Agron., Inc., Publishers.
- SWAINE, D.J., 1955. The trace-element content of soils. Commonwealth Bur. Soil Sci. Tech. Comm. no. 48.
- TILLER, K.G., 1961. Specific sorption of some heavy metal cations by pure minerals and soil clays. PhD-Thesis, Univ. Cornell.
- TILLER, K.G. & HODGSON, J.F., 1962. The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. *Proc. 9th Nat. Congr. Clays & Clay Min. Monograph no. II*, 393-403.
- TILLER, K.G., HONEYSETT, J.L. & HALLSWORTH, E.G., 1969. The isotopically exchangeable forms of native and applied cobalt in soils. *Aust. J. Soil Res.* 7, 43-56.
- VAN SCHUYLENBORGH, J. & ARENS, P.L., 1950. The electrokinetic behaviour of iron- and aluminium hydroxides. *Res. Trav. Chim. Pays Bas* 68, 999-1010.

- VERMAAT, J.G. & VAN DER BIE, G.J., 1950. On the occurrence of copper in Tropical soils. *Pl. & Soil* II, 257-282.
- VETTER, H. & TEICHMANN, W., 1968. Feldversuche mit gestaffelten Kupfer- und Stickstoff- Düngergaben in Weser- Ems. *Z. Pflanzenernähr., Bodenk.* 121, 97-111.
- VIRO, P.J., 1955. Use of ethylenediaminetetraacetic acid in soil analysis. II. Determination of soil fertility. *Soil Sci.* 80, 69-74.
- WALLACE, A., 1962. Possible interpretation of a paper on leaching studies in a sandy soil with manganese, zinc and copper sulfates. In: *A decade of synthetic chelating agents in inorganic plant nutrition*. Edited by A. Wallace, Michigan: Edwards Brothers Inc., Ann Arbor.
- WANDER, I.W., 1953. The relation of soil reaction to retention of applied manganese, copper and zinc in Lakeland fine sand. *Fla. Agr. Expt. Sta. Ann. Rept.* 1953, 180-181.
- WILLIAMS, D.E. & COLEMAN, N.I., 1950. Cation exchange properties of plant root. *Pl. & Soil* II, 243-256.
- YOUNG, G.E. 1964. Response of wheat to rates, dates of application and sources of copper and to other micro-nutrients. *Agron. J.* 56, 266-269.
- YOUNTS, S.E. & PATTERSON, R.P., 1964. Cu-lime interactions in field experiments with wheat: Yield and chemical composition data. *Agr. Jour.* 56, 229-232.

AANHANGSEL

A. METODES

A.1 Atoomabsorpsietegniek

Die volgende elemente is met die atoomabsorpsie spektrofotometer (Techtron, model AA4) bepaal: Ca, Mg, Cu, Zn, Fe en Al. Die konsentrasiegebied waarin gewerk is, is 0 - 2 dpm vir Cu, 0 tot 2 dpm vir Zn, 0 - 30 dpm vir Fe, 0 - 4 dpm vir Mg, 0 - 15 dpm vir Ca en 0 - 20 dpm vir Al.

Standaardreekse is gebruik wat dieselfde suurkonsentrasies as die monsters bevat. In die geval van Ca- en Mg-bepalings is in die teenwoordigheid van 'n oormaat (2000 dpm Sr) SrCl_2 gewerk om steurings van ander ione uit te skakel. Vir elke reeks bepaling is kontrole monsters ingesluit waarvan die samestelling bekend was om moontlike kontaminasie te kan bepaal.

In die geval van Cu-bepaling is die volgende instellings gebruik: Lugdruk, 1.4 kg/cm^2 ; asetileen, 3 eenhede op vloeimeter; lampstroom, 4 mA; spleetwydte, 50 mikron; golflengte, $3247 \text{ \AA}$.

A.2 Harsskeidingstegniek vir Cu

Ten einde die Cu uit 'n grondekstrak te isoleer is van die harsskeidingstegniek van Strelow (1965 - persoonlike mededeling) gebruik gemaak.

Die grondekstrak in 6M HCl is bo-op 'n kolom met katione-uitruilerhars (Dowex 1X8, 200 - 400 maas) geplaas en laat deurloog om die Cu, Zn en Fe op die hars te adsorbeer. Die res van die katione en anione word uit die kolom gewas met verdere porsies

6M HCl-oplossing. Hierna word die geadsorbeerde Cu verwyder deur logging met 2.5M HCl. Hierdie ekstrak word direk ontleed vir Cu-inhoud. 'n Vooronderzoek het aangetoon dat logging met 260 ml 2.5M HCl nodig was om al die Cu^{++} uit hierdie kolomme te verplaas.

A.3 Nat verassingstegniek vir plantmateriaal

Twee gram fyn gemaalde en gedroogde (60°C) plantmateriaal is afgeweeg in 150 ml bekertjies en met 'n horlosieglas bedek. Hierby word 10 ml gekonsentreerde HNO_3 gevoeg en oornag laat staan. Hierna word 5 ml HClO_4 by elke monster gevoeg en die monster ver-teer deur dit op 'n warmplaat te kook tot wit dampe begin afkom. Die monsters word dan afgekoel, 10 ml 0.1N HCl bygevoeg en kwantitatief oorgewas in 50 ml maatflessies met warm water. Na afkoeling is die flessies tot op die merk gevul met water en gefiltreer. Hierdie ekstrak is net so gebruik vir Cu en Zn ontledings. Vir die ander elemente is verdunnings gemaak en 2000 dpm Sr bygevoeg in die geval van Ca- en Mg-bepalings.

A.4 Grond-ekstraksies

Deurgaans is van lugdroë fyn gemaalde (<0.5 mm) grondmonsters gebruik gemaak.

(i) 3M HCl ekstraksie

By 2.00 g grond is 25 ml 3M HCl gevoeg en op 'n waterbad gekook, terwyl dikwels geroer word, vir ongeveer 20 minute. Hierna is die monsters gefiltreer en met verdere porsies warm 3M HCl-oplossing gespoel tot 'n totale volume van ongeveer 100 ml verkry

is. Die ekstrak is dan opgemaak na 100 ml en direk ontleed vir Cu, Zn en Fe.

(ii) 0.05M $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ekstraksie

5.0 g Grond en 50 ml 0.05M $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -oplossing word vir 1 uur in 'n roterende skudmasjien geskud by 75°F . Hierna word die monster gefiltreer en die helder oplossing direk ontleed vir Cu, Zn, Fe ens.

(iii) 0.1N NH_4NO_3 ekstraksie

Die metode van Fiskell (1965) is gevolg en behels die volgende: 25 g grond en 50 ml 0.1N NH_4NO_3 word vir 1 uur geskud, daarna gefiltreer en ontleed vir Cu, Zn ens.

(iv) 1N NH_4OAc (pH 4.8) ekstraksie

50 ml 1N NH_4OAc (pH 4.8) word by 10 g grond gevoeg en oornag laat staan. Daarna word die suspensie in 'n Buchnertregter gefiltreer en met 'n verdere 50 ml NH_4OAc -oplossing geloog. Hierdie ekstrak word gebruik vir ontleding.

(v) 0.2M $\text{NH}_4\text{-oksalaat}$ (pH 3.0) ekstraksie

Die metode van Schwertmann (1964) is gevolg: 2.00 g Grond en 50 ml 0.2M $\text{NH}_4\text{-oksalaat}$ word vir 2 uur in die donker geskud, gefiltreer en die ekstrak direk ontleed vir Cu en Fe.

A.5 H_2O_2 -behandeling

Ten einde die organiese materie so volledig moontlik uit 'n

grondmonster te verwyder is die metode van Jackson (1965) met geringe wysigings gebruik.

Die volgende prosedure is gevolg: 20 g grond is met water benat, hierby word 10 ml 30% H_2O_2 gevoeg, geroer tot die reaksie verminder en daarna op 'n waterbad verhit tot geen opbruising meer plaasvind nie. Die proses word met verdere byvoegings van H_2O_2 herhaal tot geen reaksie meer waargeneem word nie. Hierna is die monster drooggedamp en weer soos tevore fyn gemaal vir ontleding.

A.6 Katioon versadiging van klei- en grondfraksies

Monsters van die fraksies is met 1N oplossing van die Cl-sout van 'n betrokke katioon opgeskud in die verhouding van 1 : 20 grond tot vloeistof. Die monsters is aanvanklik geskud vir 2 uur, daarna gesentrifugeer en die helder oplossing afgegooi. Hierdie proses is ten minste 5 maal herhaal, maar met die tweede en daaropvolgende ekstraksies word slegs vir 30 minute geskud.

Hierna is die monsters soutvry gemaak deur herhaaldelik met water te spoel en te sentrifugeer, tot die monster begin dispergeer. Op hierdie stadium is die monsters in dialise buise geplaas en volgens die metode van du Plessis (1968) gedialiseer tot soutvry. Die suspensies is in plastiese bottels in 'n yskas bewaar vir latere gebruik. In sommige gevalle is die suspensie drooggedamp en die monsters gemaal vir verdere gebruik.

A.7 Fraksie skeiding van gronde

Die slik- en kleifraksies is uit grondmonsters geskei volgens die metode van Jackson (1965): Hierdie prosedure behels die volgende: Die growwe sand word m.b.v. 'n sif van 0.16 mm verwyder. Die fynsand is met 'n sedimentasie proses verwyder en die slik- en kleifraksies afgeheel. Die slik is van die klei geskei deur verdere sedimentasie by konstante temperatuur. Hierna is die afsonderlike fraksies soos tevore (A.6) bewaar of drooggedamp vir latere gebruik.

A.8 Profielbeskrywings van 'n tipiese Nelspruitse- en Witrivierse grond

Hierdie beskrywings is gedoen deur Loxton (1963 - persoonlike mededeling). Die kleiminerale ontledings is gedoen deur die Instituut vir Grond, Pretoria.

(a) Nelspruitse grond

Lokaliteit van profielgat: N.I.S.S.V, Nelspruit

Moedermateriaal: Argelese graniet

Beskrywing:

0 - 25 cm: 7.5 YR 4/2 donkerbruin lemerige growwe sand;
(Ap) swak krummelstruktuur; baie brokkelrig, met 'n geleidelike oorgang na

25 - 50 cm: 5 YR 4/3 rooibruin lemerige growwe sand; struktuurloos en baie brokkelrig; geleidelike oorgang na
(A2)

50 - 72 cm: 2.5 YR 4/6 rooi growwe sandleem; effens ferner; struktuurloos; geleidelike oorgang na
(B1)

72 - 92 cm: 2.5 YR 3/6 donkerrooi growwe sandleem tot
(B2lt) sanderige kleileem; struktuurloos; krummel-
rig (nat) en hard (droog); met illuviale klei;
duidelike oorgang na

Op 92 cm diepte 'n duidelike dun kwartslagie

92 - 135 cm: 2.5 YR 3/6 donkerrooi growwe sanderige kleileem
(II B22t) tot sandklei; prominente kleilagies („clay
skins") teenwoordig; hard; struktuurloos tot
swak blokstruktuur; heelwat hoekige kwarts-
klippe en ortoklaas teenwoordig; geleidelike
oorgang na

135 - 175 cm: 5 YR 4/6 geelrooi growwe sanderige kleileem tot
(II B3t) sandklei; struktuurloos; prominente kleila-
gies; hard; heelwat kwarts en veldspate soos
hierbo; geleidelike oorgang na

172+ cm: Harde granitiese saproliet.

(II C)

Klassifikasie: Fersiallitiese grond afkomstig van suur kris-
tallyne materiaal. Alfisol en moontlik 'n
Ultustalf.

Kleiminerale: Hoofsaaklik kaoliniet en metahalloysiet

(b) Witrivierse grond

Lokaliteit van profielgat: Een myl uit Witrivier op die
Nelspruitpad

Moedermateriaal: Halfverweerde Argeiese graniet

Beskrywing:

- 0 - 22.5 cm: 5 YR 4/2 donkerrooi grys sandklei; swak
(A1) fyn blokstruktuur; effens hard; duidelike
oorgang na
- 22.5 - 42.5 cm: 2.5 YR 3/6 donkerrooi sandklei; struktuur-
(A2 - A3) loos; poreus; effens hard; geleidelike
oorgang na
- 42.5 - 62.5 cm: 2.5 YR 4/8 rooi sandklei; poreus; effens
(B1) hard; geleidelike oorgang na
- 62.5 - 180 cm: 2.5 YR 4/8 rooi sandklei tot klei; struk-
(B2) tuurloos; poreus; effens hard tot sag;
duidelike oorgang na

Op 180 cm 'n duidelike kwartslagie

- 180 - 210+ cm: 2.5 YR 5/8 rooi klei; struktuurloos; sag;
(II C) gevlekte kleurpatroon; halfverweerde gra-
niet.

Klassifikasie: Rooi Ferrallitiese grond (Oxisol)

Kleiminerale: Hoofsaaklik metahalloysiet en kaolinite.

B. TABELLE

TABEL 1 - Grondontledingsdata van die 68 boorde van die algemene opname (1966/67)

No.	pH (H ₂ O)	C	K.U.K.	Deeltjiegrootte Ontleding			Hars-P	.01M CaCl ₂ -P	NH ₄ OA _c -Al
				Klei	Slik	Sand			
		%	me/100 g	%	%	%	dpm	dpm	dpm
1	7.10	0.39	4.8	3.8	5.1	92.2	22.1	3.1	49.2
2	6.85	0.70	3.6	5.2	3.6	91.1	30.6	6.3	29.2
3	6.70	0.77	4.6	6.3	3.0	90.7	11.2	1.8	26.0
4	6.75	1.53	6.2	5.0	5.5	89.5	42.2	7.5	38.0
5	5.65	1.76	6.8	7.9	4.8	87.3	7.8	1.7	65.7
6	5.60	1.52	8.3	6.8	6.5	86.7	29.6	7.2	68.5
7	6.85	1.17	9.7	8.0	7.1	84.8	45.5	6.9	46.5
8	7.30	1.63	10.0	5.7	9.9	84.4	42.2	5.9	26.0
9	6.20	2.73	12.8	28.3	16.4	55.3	30.4	1.6	102.7
10	6.20	1.53	21.9	33.2	22.6	44.2	41.2	2.3	32.1
11	6.90	1.84	8.7	2.7	5.4	91.9	52.6	14.2	13.3
12	5.55	0.70	5.4	14.1	5.3	80.6	0.8	0.2	78.9
13	7.80	0.81	17.3	25.4	5.6	69.0	2.2	0.0	57.8
14	8.20	0.92	11.8	5.4	6.9	87.7	24.8	3.1	32.1
15	6.90	1.12	9.2	12.0	7.2	80.8	11.0	0.5	32.1
16	6.20	0.84	6.5	5.3	7.5	87.2	4.1	0.4	29.2
17	6.90	1.11	9.2	16.7	5.4	77.9	10.6	0.2	41.0
18	5.00	0.71	5.5	11.5	6.0	82.5	0.7	0.1	118.0
19	6.30	1.34	16.9	21.4	8.8	69.8	11.0	0.6	41.0
20	6.80	1.71	20.5	20.3	14.9	64.8	11.9	0.2	29.2
21	7.80	0.58	5.8	7.8	4.8	87.4	1.3	0.1	43.8
22	7.60	0.96	7.9	3.6	7.0	89.9	44.8	5.7	29.2
23	7.05	0.92	6.9	9.3	5.1	85.6	0.2	0.0	32.1

TABEL 1 - (vervolg)

No.	pH (H ₂ O)	C	K.U.K.	Deeltjiegrootte Ontleding			Hars-P	.01M CaCl ₂ -P	NH ₄ OAc -Al
				Klei	Slik	Sand			
		%	me/100 g	%	%	%	dpm	dpm	dpm
24	6.45	0.70	7.5	14.5	7.2	78.3	9.9	0.2	32.1
25	5.85	0.66	6.2	5.1	5.0	89.9	30.7	7.0	32.1
26	7.35	0.70	6.5	9.0	3.1	87.9	9.3	0.2	26.0
27	4.90	1.31	6.5	3.6	5.6	90.8	40.4	2.3	190.2
28	5.20	1.55	6.5	22.0	6.5	71.5	40.6	2.7	118.2
29	5.40	2.27	7.8	36.0	12.0	52.0	1.4	0.1	185.2
30	4.95	0.75	3.6	5.4	8.8	85.8	34.5	6.4	108.1
31	7.00	1.46	7.4	3.9	4.2	91.9	49.8	7.9	20.0
32	6.70	1.06	9.2	16.8	6.9	76.3	72.2	7.7	26.2
33	6.00	1.84	9.1	25.8	8.4	65.8	23.0	2.0	123.4
34	7.20	1.88	15.3	7.6	1.7	90.7	32.2	1.9	35.0
35	6.75	1.73	10.2	6.3	1.8	91.9	20.7	2.6	26.2
36	6.10	1.27	7.7	5.2	3.6	91.2	8.0	1.1	41.0
37	6.40	1.57	16.1	21.7	2.7	75.6	12.0	0.2	60.0
38	5.70	1.48	11.3	28.2	3.8	68.0	1.6	0.1	65.6
39	6.45	0.93	5.9	3.9	2.4	93.7	65.4	21.8	41.0
40	6.10	0.49	4.6	5.0	1.8	93.2	41.2	12.4	49.3
41	5.00	1.11	5.7	6.4	4.7	88.9	46.4	6.9	97.6
42	6.75	0.92	5.4	5.0	3.1	91.9	33.4	8.5	26.2
43	5.25	0.52	4.2	6.4	3.8	89.8	66.0	13.5	87.3
44	7.40	1.47	9.0	8.8	5.1	86.1	121.2	18.4	20.0
45	6.60	1.46	6.9	10.2	5.2	84.6	91.7	9.5	38.0
46	7.20	1.40	16.5	11.6	11.2	77.2	60.8	9.8	13.3
47	7.15	1.80	17.1	11.6	12.2	76.2	84.3	16.6	13.3
48	7.45	1.99	8.7	6.4	5.8	87.8	59.5	5.1	18.0
49	6.20	1.94	14.4	15.6	6.7	77.7	5.0	0.3	35.0
50	7.05	1.87	14.2	14.6	9.4	76.0	35.2	3.7	16.7

TABEL 1 - (vervolg)

No.	pH (H ₂ O)	C	K.U.K.	Deeltjiegrootte Ontleding			Hars-P	.01M CaCl ₂ -P	NH ₄ OAc -Al
				Klei	Slik	Sand			
		%	me/100 g	%	%	%	dpm	dpm	dpm
51	6.60	1.73	17.9	24.0	11.7	64.3	0.5	0.1	32.2
52	6.20	0.96	12.9	7.8	7.7	84.5	9.6	1.1	22.9
53	7.95	1.39	23.6	16.6	15.1	68.3	72.5	9.3	29.2
54	7.10	1.40	15.6	15.7	13.5	70.8	26.0	19.2	43.8
55	6.60	1.75	18.2	21.0	8.4	70.6	65.5	7.9	29.2
56	5.80	1.51	14.2	17.7	9.0	73.3	9.0	0.3	38.0
57	6.40	1.27	15.0	23.6	7.0	69.4	7.6	0.0	32.2
58	6.00	1.42	13.7	25.3	19.2	55.5	13.2	0.1	49.3
59	6.00	2.04	15.7	26.7	19.2	56.9	12.2	0.7	46.5
60	8.05	1.41	16.6	2.7	11.0	86.3	9.5	0.7	6.5
61	8.40	0.57	10.4	4.3	11.1	84.6	18.6	4.2	13.3
62	8.50	0.52	11.3	3.0	11.2	85.8	7.5	0.5	10.0
63	8.40	0.93	12.0	4.4	10.5	85.1	25.3	4.1	0.0
64	8.50	0.92	12.2	2.8	9.4	87.8	20.3	4.0	13.3
65	6.35	0.71	6.8	4.3	9.2	86.5	18.3	4.6	22.9
66	6.70	0.81	8.5	6.5	7.0	86.5	35.9	7.7	13.3
67	7.80	1.31	16.3	10.9	20.7	68.4	86.0	5.2	0.0
68	7.30	0.70	6.8	0.1	2.7	97.2	23.8	5.6	10.0

TABEL 2 - Cu-ekstraksiedata van die 68 boorde (dpm Cu)

No.	Ekstraheermiddels			
	3M HCl	EDTA	0.1N NH ₄ NO ₃	1N NH ₄ OAc pH 4.8
	dpm	dpm	dpm	dpm
1	2.0	0.8	0.05	0.4
2	34.0	24.2	0.13	27.0
3	6.0	1.8	0.02	0.3
4	41.6	30.3	0.20	11.2
5	3.0	1.0	0.02	0.2
6	9.0	4.0	0.02	0.7
7	20.0	8.6	0.15	1.0
8	16.0	4.6	0.13	0.5
9	88.0	66.3	0.13	0.7
10	36.0	16.7	0.07	1.0
11	112.0	100.9	0.47	42.3
12	12.0	7.8	0.06	2.8
13	16.2	9.5	0.02	0.6
14	15.2	6.5	0.07	0.7
15	26.2	18.2	0.05	3.0
16	20.0	14.0	0.07	4.1
17	29.8	20.3	0.11	5.0
18	8.0	1.7	0.02	1.1
19	15.2	6.0	0.02	0.5
20	20.4	8.0	0.02	0.3
21	8.8	3.5	0.02	0.8
22	13.6	8.7	0.07	1.0
23	15.8	7.0	0.04	0.8
24	6.4	2.4	0.02	0.4
25	8.8	3.8	0.05	0.7
26	13.0	3.3	0.02	0.6
27	5.4	1.3	0.05	0.2
28	8.0	3.8	0.02	1.1
29	23.2	9.5	0.02	2.8
30	2.8	0.8	0.13	0.4
31	107.6	84.8	0.29	50.0
32	77.2	56.7	0.15	26.3

TABEL 2 - (vervolg)

No.	Ekstraheermiddelen			
	3M HCl	EDTA	0.1N NH ₄ NO ₃	1N NH ₄ OAc pH 4.8
	dpm	dpm	dpm	dpm
33	38.0	21.3	0.05	5.4
34	6.2	3.5	0.05	0.1
35	2.2	1.5	0.05	0.1
36	5.4	2.9	0.02	0.2
37	17.0	6.5	0.02	0.5
38	11.6	3.8	0.02	0.5
39	101.0	79.7	0.42	61.8
40	13.6	9.2	0.13	4.6
41	2.8	0.5	0.02	0.1
42	32.8	22.8	0.13	10.0
43	12.0	4.0	0.13	2.9
44	12.2	6.5	0.02	1.1
45	10.0	4.5	0.05	1.4
46	27.6	16.8	0.07	1.2
47	24.4	12.9	0.02	0.9
48	8.0	3.8	0.02	1.0
49	23.4	9.1	0.02	0.9
50	19.2	8.0	0.02	0.6
51	25.6	11.4	0.02	0.7
52	13.2	5.0	0.02	0.5
53	25.8	12.8	0.02	0.7
54	22.6	11.9	0.02	1.0
55	22.6	11.0	0.02	0.6
56	10.6	5.0	0.02	0.3
57	14.6	5.5	0.02	0.5
58	20.0	8.0	0.02	0.9
59	25.2	8.0	0.02	1.0
60	12.6	1.9	0.05	0.7
61	6.6	1.9	0.02	0.3
62	6.8	1.9	0.02	0.4
63	6.6	2.5	0.05	0.3
64	4.2	1.9	0.02	0.4
65	8.8	5.0	0.02	1.2
66	8.8	5.0	0.05	0.3
67	10.6	5.0	0.06	0.3
68	3.2	1.9	0.06	0.3

TABEL - 3 Blaarontledingsdata van die 68 boorde (1966/67 seisoen)

No.	N	P	K	Ca	Mg	Cu
	%	%	%	%	%	dpm
1	2.62	0.164	1.43	3.80	0.25	3.0
2	2.61	0.134	0.85	4.86	0.30	5.9
3	2.35	0.153	1.85	3.90	0.33	3.0
4	3.11	0.130	1.15	4.30	0.18	5.1
5	2.91	0.123	0.88	3.46	0.32	3.8
6	2.69	0.119	0.70	3.70	0.36	3.0
7	2.63	0.115	0.50	4.30	0.41	4.0
8	2.73	0.126	0.49	4.30	0.64	3.1
9	2.53	0.126	1.10	3.80	0.36	6.4
10	2.05	0.104	0.63	5.78	0.43	3.7
11	2.53	0.115	0.83	3.95	0.31	6.5
12	2.25	0.123	0.60	3.95	0.34	6.3
13	2.43	0.115	0.62	4.98	0.72	5.9
14	2.59	0.108	0.78	4.50	0.42	216.0
15	2.35	0.115	0.94	3.80	0.28	9.1
16	2.63	0.119	0.90	3.35	0.42	5.5
17	2.35	0.111	0.94	3.35	0.38	11.7
18	2.19	0.138	0.89	5.20	0.52	4.0
19	1.81	0.123	0.62	6.88	0.42	7.1
20	2.23	0.111	0.70	5.70	0.28	3.5
21	2.47	0.108	1.10	4.45	0.37	5.7
22	2.39	0.100	0.56	4.86	0.44	3.7
23	2.47	0.096	0.75	4.50	0.45	6.4
24	2.35	0.126	0.90	5.58	0.31	4.2
25	2.49	0.115	1.15	5.40	0.17	4.4
26	2.49	0.123	1.00	4.40	0.50	4.8
27	2.21	0.119	0.48	5.70	0.47	5.8
28	2.29	0.126	1.00	4.00	0.28	6.8
29	2.51	0.130	0.89	4.00	0.30	3.7
30	2.49	0.130	0.75	4.68	0.31	5.8
31	2.69	0.176	1.27	4.30	0.34	11.4
32	2.33	0.119	0.60	4.50	0.42	12.8
33	2.83	0.134	1.50	3.35	0.23	6.2
34	2.27	0.126	0.85	5.78	0.38	3.1
35	2.29	0.138	1.40	4.25	0.22	2.7
36	1.93	0.123	1.08	5.78	0.22	2.7

TABEL 3 - (vervolg)

No.	N	P	K	Ca	Mg	Cu
	%	%	%	%	%	dpm
37	1.75	0.130	1.00	5.95	0.34	3.4
38	2.43	0.145	0.54	4.25	0.62	3.2
39	2.33	0.126	0.60	5.78	0.34	4.1
40	2.01	0.138	0.67	5.35	0.36	3.5
41	2.03	0.134	0.62	6.12	0.59	2.0
42	2.25	0.119	0.73	5.20	0.19	6.4
43	2.65	0.138	1.02	5.00	0.21	3.0
44	2.37	0.126	0.56	4.86	0.63	2.7
45	2.49	0.138	0.60	3.70	0.73	3.1
46	2.49	0.134	0.70	4.86	0.37	2.9
47	2.47	0.130	0.70	4.60	0.37	6.1
48	1.97	0.130	0.67	3.48	0.59	3.4
49	2.21	0.111	0.73	5.10	0.45	5.1
50	2.37	0.169	0.75	5.40	0.34	3.0
51	1.71	0.126	0.85	5.78	0.33	3.8
52	1.81	0.188	0.73	4.74	0.50	5.0
53	2.31	0.134	0.60	6.70	0.41	2.6
54	1.95	0.123	0.53	6.46	0.30	2.7
55	2.07	0.145	0.98	4.86	0.31	4.3
56	2.65	0.141	1.24	5.00	0.35	6.5
57	2.05	0.115	0.73	5.20	0.61	3.7
58	1.65	0.119	0.73	5.95	0.32	2.4
59	2.01	0.126	0.75	5.10	0.35	3.7
60	2.09	0.108	0.50	5.78	0.18	2.9
61	2.29	0.111	0.63	5.40	0.21	2.5
62	2.01	1.108	0.32	5.35	0.46	2.4
63	2.55	0.130	0.62	6.20	0.23	1.9
64	2.41	0.130	0.54	6.12	0.29	1.8
65	2.45	0.134	0.56	6.46	0.26	1.9
66	2.35	0.123	0.39	5.10	0.34	3.8
67	2.37	0.115	0.49	5.40	0.30	2.8
68	2.41	0.145	0.49	6.50	0.26	1.5
Gem.	2.31	0.127	0.80	4.93	0.37	7.57

TABEL 4 - Algemene eienskappe van die 1968 boordgrondmonsters

No.	BOGROND					ONDERGROND				
	pH (H ₂ O)	Meganiese Samestelling (%)			C (%)	pH (H ₂ O)	Meganiese Samestelling (%)			C (%)
		Sand	Slik	Klei			Sand	Slik	Klei	
1	6.95	86.6	5.6	7.6	1.69	7.05	85.5	3.1	11.4	0.86
2	6.85	77.0	5.4	17.6	1.18	6.15	69.2	3.2	27.6	0.77
3	7.00	87.8	7.1	5.1	1.60	7.05	88.1	5.5	6.4	0.66
4	6.25	90.6	5.5	3.9	0.69	6.50	90.6	3.1	6.3	0.43
5	6.30	92.2	4.0	3.8	0.75	5.70	93.1	3.0	3.9	0.53
6	6.95	90.8	5.3	3.9	1.47	6.80	91.6	4.5	3.9	1.07
7	6.35	95.0	3.6	1.4	1.29	6.10	94.7	2.8	2.5	1.01
8	7.10	89.3	6.7	4.0	1.14	6.35	89.3	6.6	4.1	0.71
9	7.25	88.0	7.9	4.1	0.94	6.60	87.7	7.2	5.1	0.72
10	6.90	82.2	7.6	10.2	1.53	6.00	74.3	5.5	20.2	0.65
11	6.40	76.8	9.0	14.2	2.52	5.65	71.3	7.2	21.5	2.07
12	7.60	91.6	4.5	3.9	1.42	7.05	92.2	4.0	3.8	1.12
13	5.80	76.0	8.7	15.3	1.05	5.70	74.3	10.2	15.5	0.81
14	5.95	77.6	7.1	15.3	1.06	6.55	74.6	8.7	16.7	0.82
15	5.50	65.8	5.2	29.0	1.25	6.30	57.5	7.8	34.7	0.95
16	5.55	77.2	6.2	16.6	0.94	5.60	79.6	7.6	12.8	0.67
17	5.30	83.0	6.7	10.3	0.82	5.90	83.0	7.9	9.1	0.58
18	5.40	84.6	4.1	11.3	1.37	5.40	85.8	2.8	11.4	0.66
19	6.10	88.6	2.8	8.8	0.98	5.90	86.2	2.5	11.3	0.94
20	5.90	79.6	2.7	17.7	1.28	6.10	77.2	2.6	20.2	1.18
21	6.70	89.6	5.2	5.2	1.51	6.55	91.2	3.6	5.2	0.82
22	5.05	88.0	5.7	6.3	1.33	4.80	90.8	4.0	5.2	1.11
23	5.70	93.7	3.8	2.5	0.67	5.30	93.7	3.8	2.5	0.52
24	6.00	90.6	5.5	3.9	0.66	6.00	89.3	4.3	6.4	0.34
25	5.50	92.5	2.5	5.0	0.54	5.80	92.2	2.6	5.2	0.42

TABEL 5 - Hoeveelheid Cu (dpm) geëkstraheer deur 3M HCl, 0.05M EDTA, 1N NH₄OAc en 0.2M Oksalaat uit bo- en ondergrondmonsters van 25 boorde

No.	3M HCl-Ekstrak		0.05M EDTA Ekstrak		1N NH ₄ OAc- Ekstrak		0.2M Oksalaat- Ekstrak	
	Boggrond (1)	Onder- grond (2)	Boggrond	Onder- grond	Boggrond	Onder- grond	Boggrond	Onder- grond
1	262.0	56.3	225.0	42.3	40.9	8.5	238.8	52.0
2	134.5	36.8	107.5	22.7	26.2	6.2	124.5	31.8
3	459.3	78.3	407.0	65.0	128.0	23.7	430.0	76.3
4	59.0	21.5	39.2	12.0	17.0	4.7	56.0	19.8
5	66.6	22.5	50.8	14.3	19.9	5.9	68.5	21.5
6	202.3	111.6	177.0	90.6	42.8	24.0	197.5	104.8
7	218.3	182.0	146.0	124.5	59.5	43.5	203.8	138.5
8	100.8	36.0	89.3	27.7	18.7	7.2	104.7	34.0
9	72.3	22.1	53.0	16.0	10.0	3.4	63.5	22.8
10	198.5	61.0	155.0	41.3	28.1	10.3	178.8	51.5
11	379.3	281.5	286.0	228.0	51.5	55.0	346.3	250.5
12	196.3	70.5	158.0	60.7	21.8	7.5	168.8	69.3
13	134.1	39.8	81.7	22.3	17.7	2.7	101.8	31.3
14	18.0	14.9	7.2	6.2	0.5	0.2	11.8	9.8
15	53.3	23.6	30.8	13.3	4.3	1.2	45.0	19.8
16	81.3	30.0	54.0	17.6	12.6	2.7	73.8	25.8
17	96.8	39.8	65.0	24.8	21.5	6.2	87.0	33.5
18	111.3	25.2	83.4	15.5	20.5	3.4	104.0	23.8
19	32.4	25.5	22.7	16.4	4.7	3.1	32.5	23.8
20	14.0	13.2	6.7	6.3	0.5	0.5	12.5	11.0
21	207.8	90.5	197.0	76.2	35.1	18.0	203.8	85.5
22	220.0	96.0	154.0	64.3	58.0	23.7	182.5	85.0
23	99.3	40.3	66.0	24.8	26.9	11.6	83.0	36.5
24	51.0	24.2	37.6	16.0	10.3	6.0	47.5	21.0
25	19.4	7.8	12.0	4.4	2.4	0.5	18.0	5.8

(1) 0 - 15 cm

(2) 15 - 30 cm

TABEL 6 - Die ekstraksie van Fe, Zn, en Al met verskillende ekstraheermiddels uit die bo- en ondergrond van 25 boorde

BOGROND (0 -15 cm)							ONDERGROND (15 - 30 cm)						
No.	3M HCl		EDTA		NH ₄ OAc	Oksa- laat	3M HCl		EDTA		NH ₄ OAc	Oksa- laat	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Zn	Fe	Fe	Zn	Fe	Zn	Zn	Al	Fe
	%	dpm	dpm	dpm	dpm	dpm	%	dpm	dpm	dpm	dpm	dpm	dpm
1	0.37	126.4	192.0	100.0	70.0	1111	0.27	29.2	89.6	21.0	15.0	17.2	500
2	1.22	39.0	76.2	31.6	20.3	865	1.62	10.9	37.8	8.2	5.0	54.6	858
3	0.33	196.8	183.0	149.0	120.5	1104	0.26	41.0	93.2	32.0	26.8	30.2	621
4	0.19	13.9	55.4	32.6	7.1	353	0.19	11.2	43.6	6.5	5.1	47.2	370
5	0.15	15.7	94.6	13.2	10.6	599	0.16	7.3	77.0	6.4	5.1	50.0	680
6	0.28	48.5	151.0	32.3	25.5	1000	0.29	35.5	117.0	24.8	18.1	14.4	438
7	0.22	49.3	120.8	36.3	27.7	454	0.27	42.4	99.8	29.7	24.4	34.7	430
8	0.13	52.1	73.7	35.5	29.8	333	0.20	18.4	57.2	12.6	10.6	27.5	259
9	0.24	70.5	103.3	46.0	36.0	994	0.17	20.3	91.5	14.5	11.4	14.4	865
10	0.49	96.5	135.5	64.0	38.9	1381	0.47	32.7	81.0	19.7	14.0	34.7	1119
11	0.87	136.5	166.0	106.0	64.0	1188	1.54	106.8	137.0	81.0	54.0	44.7	1111
12	0.19	92.8	111.5	67.5	43.0	446	0.21	55.1	127.0	34.7	22.5	11.6	515
13	1.28	34.0	315.0	10.0	5.8	1795	1.54	20.8	253.0	3.1	1.1	50.0	1691
14	1.21	22.3	180.0	6.5	2.5	1438	1.29	12.1	112.1	2.6	0.2	20.0	1063
15	1.95	15.0	93.2	2.8	0.7	994	1.95	10.3	59.2	1.8	0.5	34.7	790
16	0.77	17.9	140.0	7.2	3.1	1163	0.69	12.8	144.1	4.6	2.0	37.2	1163
17	0.72	24.0	200.0	8.2	6.2	1425	0.81	19.0	149.6	5.8	3.3	30.2	1253
18	0.50	12.1	166.0	6.1	3.3	820	0.60	7.3	100.5	3.1	1.1	44.7	665
19	0.36	4.5	97.7	2.4	0.9	483	0.35	3.5	84.1	2.6	0.9	42.1	523
20	0.93	7.0	72.2	2.6	0.9	635	1.21	6.4	59.2	1.6	0.9	34.7	650
21	0.30	108.8	125.6	91.0	61.5	680	0.89	74.5	97.0	43.8	34.8	25.2	606
22	0.66	42.4	166.0	18.5	15.2	643	0.65	30.3	170.0	10.6	8.7	125.3	750
23	0.26	21.0	89.0	13.2	10.8	560	0.34	11.4	103.3	6.4	5.1	69.2	790
24	0.29	38.5	111.5	24.8	18.8	342	0.38	18.3	87.0	11.0	7.8	34.7	292
25	0.27	42.4	87.0	26.8	21.8	301	0.37	14.6	67.7	9.1	6.7	44.7	308

TABEL 7 - Wortel- en blaarentledingsdata van 25 boorde

No.	Blare							
	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Cu (dpm)	Zn (dpm)	Fe (dpm)
1	2.47	.111	0.77	5.65	.36	5.8	30.4	127.5
2	2.69	.094	0.63	4.90	.47	10.5	27.2	126.0
3	2.78	.099	1.05	5.00	.31	8.2	31.7	108.5
4	2.26	.133	0.71	5.00	.35	8.2	14.8	138.8
5	2.13	.116	0.63	5.95	.36	4.9	22.4	83.5
6	2.24	.116	0.59	6.25	.38	4.6	33.8	146.3
7	2.13	.114	0.42	6.40	.45	5.3	27.5	141.0
8	2.59	.116	0.75	5.00	.27	6.7	41.8	133.5
9	2.63	.106	0.85	3.90	.43	5.8	46.6	133.5
10	2.69	.105	0.84	3.95	.35	12.3	70.8	159.3
11	2.44	.111	0.80	5.00	.34	7.0	55.0	146.3
12	2.67	.114	0.99	4.75	.23	6.2	40.4	129.0
13	2.28	.098	0.54	5.65	.37	178.5	47.5	123.0
14	2.92	.145	0.78	4.30	.42	4.4	40.4	153.8
15	2.44	.120	0.69	5.40	.31	11.3	16.5	134.3
16	2.53	.106	0.46	5.70	.38	16.2	101.8	116.8
17	2.42	.088	0.38	6.10	.44	48.0	60.0	126.0
18	2.59	.116	0.60	5.00	.43	10.4	63.8	135.0
19	2.28	.098	0.80	4.50	.47	6.0	11.3	103.3
20	3.13	.114	1.14	3.75	.40	7.0	14.5	179.0
21	3.00	.114	0.75	5.40	.49	5.9	70.8	132.8
22	2.72	.098	0.89	5.25	.13	11.3	20.0	112.0
23	2.65	.098	1.25	3.55	.17	8.2	21.8	94.5
24	2.32	.094	0.64	5.60	.23	4.5	59.0	107.0
25	2.61	.143	0.94	5.10	.26	3.6	69.4	127.5
Gem.	2.54	.111	0.76	5.08	.35	7.6	41.6	129.0

TABEL 7 (vervolg) - Wortel- en blaarontledingsdata van 25 boorde

No.	Wortels							
	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Cu (dpm)	Zn (dpm)	Fe (%)
1	1.84	.157	1.60	1.25	.37	452.0	616.0	.612
2	2.03	.145	1.78	1.45	.31	343.0	325.0	.422
3	1.80	.134	1.76	1.35	.35	782.0	1920.0	.134
4	1.53	.134	1.00	1.45	.45	272.0	523.0	.124
5	1.64	.190	1.08	1.35	.43	357.0	578.0	.101
6	1.64	.241	1.08	1.35	.69	322.0	420.0	.134
7	1.78	.175	0.70	1.55	.81	490.0	1258.0	.072
8	2.22	.165	0.94	1.80	.46	443.0	534.0	.101
9	1.41	.129	0.98	1.10	.47	157.0	673.0	.169
10	2.07	.144	1.00	1.25	.42	527.0	460.0	.179
11	1.78	.143	1.08	1.40	.36	369.0	590.0	.345
12	2.07	.114	1.50	1.30	.31	572.0	960.0	.108
13	2.13	.191	2.26	1.35	.17	342.0	200.0	.200
14	2.03	.181	1.60	1.10	.25	23.0	89.6	.335
15	1.51	.161	1.68	1.25	.17	66.9	81.0	.245
16	2.36	.134	1.98	1.45	.23	370.0	380.0	.240
17	2.13	.144	1.60	1.00	.38	378.0	395.0	.286
18	2.16	.161	1.48	0.95	.43	288.0	298.0	.204
19	1.76	.246	1.76	0.75	.28	72.8	98.5	.364
20	1.95	.206	1.90	1.10	.15	36.6	79.5	.304
21	1.82	.144	1.92	0.65	.41	294.0	1368.0	.242
22	1.93	.136	1.50	1.00	.39	435.0	770.0	.301
23	1.80	.214	1.68	1.45	.24	615.0	713.0	.114
24	1.70	.179	1.50	1.45	.32	369.0	1970.0	.153
25	1.39	.134	0.70	1.00	.39	67.9	1793.0	.176
Gem.	1.86	.164	1.44	1.24	.37	338.0	684.0	.227

TABEL 8 - Die effek van toenemende N-peile (N1 - N5) op die grond-pH en blaarsamestelling van valencia's

a. Cu-data (dpm)

N-peile	Herhalings				Gemiddeld
	I	II	III	IV	
N1	15.8	16.5	14.8	14.0	15.3
N2	16.9	21.7	17.5	17.3	18.4
N3	27.8	27.0	23.7	26.8	26.3
N4	23.7	27.6	23.7	27.2	25.5
N5	21.3	17.1	17.3	17.2	18.2

b. P-data (%)

N1	0.130	0.145	0.155	0.140	0.143
N2	0.120	0.123	0.126	0.130	0.125
N3	0.111	0.125	0.108	0.129	0.118
N4	0.109	0.119	0.111	0.119	0.115
N5	0.130	0.119	0.111	0.115	0.119

c. N-data (%)

N1	2.32	2.51	2.36	2.53	2.43
N2	2.51	2.51	2.55	2.53	2.53
N3	2.55	2.53	2.47	2.59	2.54
N4	2.71	2.76	2.60	2.61	2.67
N5	2.76	2.71	2.84	2.76	2.77

d. Grond-pH

N1	6.5	6.4	6.2	6.1	6.3
N2	5.8	5.8	6.0	5.7	5.8
N3	5.7	5.3	5.6	5.2	5.5
N4	5.7	5.5	5.1	5.4	5.4
N5	5.0	5.3	5.2	4.9	5.1

TABEL 9 - Die reaksie van hawer in 'n potproef op verskillende Cu-verbindings

Behandeling en pot no.	Eerste snit		Tweede snit		Wortels		
	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	
CuSO ₄	1	2.97	24.50	1.31	10.35	1.99	55.10
	2	3.10	23.03	1.14	9.69	1.86	61.60
	3	2.85	23.51	1.20	11.64	2.03	75.70
	4	3.01	23.33	1.15	9.09	1.84	46.60
	5	2.76	21.47	1.16	9.86	1.82	52.60
-Cu	6	2.75	18.65	1.15	8.74	2.18	38.40
	7	2.72	17.82	1.11	8.77	2.05	29.80
	8	3.06	20.90	1.20	9.48	2.27	38.60
	9	2.86	19.96	0.99	7.35	1.94	31.80
	10	2.72	21.30	1.02	7.43	1.74	38.90
Cu _e	11	2.77	27.28	1.23	11.93	1.90	103.20
	12	2.77	30.33	1.08	10.15	1.71	79.10
	13	2.58	28.33	1.06	11.50	1.68	130.40
	14	2.70	28.22	1.19	12.91	1.75	144.20
	15	2.81	29.36	1.17	12.05	1.73	128.80

TABEL 9 - (vervolg)

Behandeling en pot no.	Eerste snit		Tweede snit		Wortels		
	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	
-Cu	16	2.72	21.98	1.34	8.11	2.02	34.30
	17	2.79	21.01	1.06	7.12	1.66	22.20
	18	2.76	18.71	1.24	9.42	1.78	36.70
	19	2.77	18.64	1.01	6.75	2.03	29.50
	20	2.82	18.84	1.37	8.29	2.26	32.90
Cu _s	21	2.89	28.03	1.01	10.35	2.16	131.80
	22	2.61	28.19	1.32	12.01	2.09	113.50
	23	3.14	29.61	1.13	10.28	2.29	93.90
	24	2.77	26.68	1.19	10.95	2.28	115.60
	25	3.09	28.43	1.19	11.66	1.48	83.20
-Cu	26	2.81	20.09	1.23	8.22	2.48	39.20
	27	2.90	19.43	1.20	9.84	1.67	26.40
	28	2.87	18.80	1.28	8.55	2.34	39.80
	29	2.88	18.86	1.15	8.37	2.62	41.40
	30	3.04	20.37	1.26	8.42	2.03	34.50

TABEL 9 - (vervolg)

Behandelings en pot no.	Eerste snit		Tweede snit		Wortels		
	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (µg/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (µg/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (µg/pot)	
CuFe	31	2.61	20.00	1.15	9.09	1.95	68.10
	32	2.91	20.31	1.20	10.20	2.10	77.30
	33	2.64	22.12	1.19	11.90	1.92	69.40
	34	2.65	21.81	1.08	9.83	1.94	64.20
	35	2.64	22.00	1.32	11.95	2.14	77.40
-Cu	36	3.13	20.03	1.31	7.93	1.89	31.00
	37	3.01	19.87	1.38	8.76	1.99	31.40
	38	3.29	19.90	1.46	11.10	2.17	34.30
	39	3.46	20.94	1.38	10.05	2.21	29.50
	40	3.07	18.97	1.23	9.35	1.67	29.20
CuOM	41	2.78	24.05	1.06	9.01	2.02	85.20
	42	2.97	25.69	0.96	8.73	1.85	78.10
	43	3.04	25.48	1.23	11.93	2.30	95.70
	44	2.87	25.20	1.06	8.37	1.88	81.60
	45	3.02	24.61	1.14	9.69	2.08	62.60

TABEL 9 - (vervolg)

Behandeling en pot no.	Eerste snit		Tweede snit		Wortels		
	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	Opbrengs (g/pot)	Cu-opname (μ g/pot)	
-Cu	46	3.06	16.83	1.08	6.53	1.63	16.80
	47	3.06	18.15	1.19	8.40	2.62	30.10
	48	3.24	16.52	1.28	7.74	2.30	37.70
	49	2.75	19.33	1.19	7.95	2.28	31.90
	50	3.04	16.72	1.05	8.61	1.94	20.00
Cu _G	51	2.97	25.54	1.20	11.64	2.33	103.90
	52	2.83	26.89	1.13	10.28	1.90	88.40
	53	2.87	28.21	1.05	9.57	2.02	85.20
	54	2.85	27.45	0.92	10.46	2.11	91.60
	55	2.95	24.72	1.09	11.54	2.10	101.30
-Cu	56	2.96	18.50	1.07	7.79	1.76	28.90
	57	2.90	18.36	1.09	8.61	1.90	31.20
	58	2.88	20.45	1.11	8.08	2.05	33.60
	59	2.69	17.97	1.21	8.08	2.01	33.00
	60	2.81	19.95	1.03	8.45	1.89	28.70