

Fiksering og frigørelse af kalium

Ved *J. Dissing Nielsen*

879. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Beretningen er et led i de undersøgelser, der udføres ved Statens Planteavlslaboratoriums jordbundskemiske afdeling vedrørende fiksering og frigørelse af kationer specielt kalium- og ammoniumioner. Det eksperimentelle arbejde er udført og beretningen udarbejdet af videnskabelig assistent, lic. agro. *J. Dissing Nielsen*.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Indledning

Fra de gamle forsøg ved Rothamsted, Askov og Studsgaard er det kendt, at afgrøderne er i stand til at fjerne betydelige kaliummængder fra parceller, der gennem en årrække ikke er tilført kalium. Den med planterne bortførte mængde overstiger langt, hvad man skulle forvente, hvis planterne kun var i stand til at optage den del af jordens kalium, der ved vækstperiodens begyndelse findes i ombyttelig form. Planterne må derfor kunne optage kalium fra andre kilder end den, der umiddelbart står til rådighed som ombytteligt ved vækstperiodens begyndelse.

Omvendt finder man, at en kaliumudpint jord, som gødes med kalium, ikke udviser en stigning i indholdet af ombytteligt kalium, der svarer til kaliumtilførselen. Dette forhold benævnes som kaliumfiksering, uanset hvor tilgængelig for planterne den fikserede kaliumfraktion igrønt måtte være.

Jordbestanddelene besidder således en stødpudeeffekt, hvorved de, omend langsomt, er i stand til at frigøre kalium fra de ikke ombyttelige reserver, når tilførselen er utilstrækkelig. Omvendt kan jordbestanddelene fastlægge kalium i større eller mindre omfang afhængig af jordbundstypen og dens kaliumudpining og derved gøre det mindre tilgængeligt for planterne og for udvaskning.

Fiksering og frigørelse af kalium viser sig overvejende at være knyttet til jordbestanddelenes lerfraktion, som dels strukturelt og dels elektrostatisk er i stand til at fastlægge

og fikserer såvel kalium som forskellige andre mono- og divalente kationer. Medens ombytteligt kalium udelukkende er bundet til ler- og humuspartiklernes overflade, er fikseret kalium for en stor del fastlagt imellem lerminerale- rernes gentagelseslag.

Fra bl.a. røntgen-spektografiske undersøgelser ved man, at lerfraktionen består af relativt vel definerede krystallinske såkaldte sekundære mineraler, der er opstået ved forvitring af primære mineraler f.eks. orthoclas, biotit, hornblende og leucit.

Frigørelse af kalium fra primære kalimineraler er påvist ved dyrkning af forskellige afgrøder med f.eks. kalifeldspat som den eneste kaliumkilde, men processen forløber langsomt og bidrager under normale dyrkningsforhold kun ubetydeligt til planternes forsyning med kalium.

De sekundære lerminerale er opbyggede af tetraederlag af 1 siliciumatom omgivet af 4 iltatomer og octaederlag af 1 aluminiumatom omgivet af 6 iltatomer eller hydroxylgrupper. Tetraeder- og octaederlagene ligger i gentagelseslag, og man skelner mellem 1:1 gruppen, hvor tetraeder- og octaederlag følger skiftevis, og 1:2 gruppen hvor gentagelseslagene består af 1 octaederlag omgivet af 2 tetraederlag. Ved ombytning af silicium med aluminium og jern (Fe^{3+}) eller aluminium med magnesium og jern (Fe^{2+}) neutraliseres den elektriske uligevægt ved, at der mellem gentagelseslagene bindes et dertil svarende antal kationer: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ og H^+ . Foruden katio-

ner kan vandmolekyler trænge ind mellem gentagelseslagene, hvorved de presses fra hinanden, medens de ved indtørring trækker sig sammen.

1:1 gruppens lerminerale adskiller sig fra 1:2 gruppen ved ikke at absorbere kationer og vandmolekyler mellem gentagelseslagene, og ombytningen foregår udelukkende på lerpartiklernes overflade. Til denne gruppe hører kaolinit, som ikke fikserer eller tilbageholder kalium, og dette lermineral er derfor af mindre interesse for jordens kaliumforhold.

Illit hører til 1:2 gruppen. Nogle af tetraedernes siliciumatomer er erstattet med aluminiumatomer, og elektrisk stabilitet er opnået ved indlejring af kalium mellem gentagelseslagene. Fiksering af kalium sker overvejende på lerpartiklernes overflade, idet gentagelseslagene kun udviser ringe fleksibilitet, og ionbytningen herimellem er derfor hæmmet.

Montmorillonitgruppen består ligeledes af gentagelseslag af 1 octaeder - omgivet af 2 tetraederlag. Denne gruppe er karakteriseret ved stor fleksibilitet og stor ombytningskapacitet mellem gentagelseslagene, og montmorillonitgruppen har stor betydning for planternes forsyning med kalium og andre kationer, som kan oplagres og fikseres i betydelige mængder, der senere kan frigøres og udnyttes af planterne.

Illit og montmorillonit er de 2 mest udbredte lerminerale i danske jorde, medens kaolinit kun findes lokalt og i mindre mængder (Jensen, E. (6)).

Iøvrigt kan der henvises til et arbejde af Reitemeier (19), hvor der er givet en udførlig omtale af lermineraleernes opbygning og deres betydning for jordens kaliumforhold.

Frigørelse af kalium

Kalium findes i jorden såvel vandopløseligt som ikke-vandopløseligt og herunder i en tilstand, hvor det let ombyttes med andre kationer og derfor er forholdsvis letopløseligt. Disse 2 fraktioner samles oftest under betegnelsen ombytteligt kalium, og under normale dyrk-

ningsforhold er det denne kaliumkilde, som i første række udnyttes af planterne. Ombytteligt kalium er her i landet defineret som den del af jordens kaliumindhold, der opløses ved ekstraktion med 0,5 n ammoniumacetat. Resultatet angives som Kt, hvis enhed svarer til 1 mg K/100 g jord.

Kun en ringe del af jordens totale indhold af kalium findes i en form, som er umiddelbart tilgængelig for planterne. Ved ekstraktion med fortyndede mineralsyrer (Reitemeier (19)) opløses en del af jordens ikke-ombyttelige kalium, og afgivelsen sker hovedsagelig fra lermineraleerne uden at deres krystalstruktur ødelægges. En anden metode (Koltermann & Truog (12)) til bestemmelse af jordens frigørelse af ikke-ombytteligt kalium er baseret på en mætning af jorden med ammonium og derefter glødning ved 500°C i 2 timer. Herved frigøres ammoniak, og der sker en udvidelse af lermineraleerne vinkelret på lagdelingen, således at en del af ikke-ombytteligt kalium kan ombyttes med ammoniumioner.

Frigørelse af ikke-ombytteligt kalium fra lermineraleer sker kun langsomt under normale dyrkningsforhold, men ved kaliumudpining kan der afgives kalium fra lermineralkrystallerne, og under sådanne forhold har planterne en kaliumreserve, som de kan udnytte.

Jordens indhold af plantetilgængeligt kalium kan bestemmes biologisk, f.eks. ved markforsøg, karforsøg eller mikrobiologisk. Uden tvivl kan kun markforsøg sluttelig afgøre, om en indirekte fremgangsmåde (biologisk eller kemisk) er velegnet til vurdering af jordens kaliumtilstand, men som rutinemetode er markforsøg for tidskrævende og kostbare.

Ved karforsøg er man bedre end ved markforsøg i stand til at beherske andre vækstfaktorer end kaliumforsyningen. Ved Neubauerkimplantemetoden bestemmes jordens indhold af rodopløseligt kalium, idet jordprøverne ekstraheres gentagne gange med rugkimplanter. Hvis dyrkningsintensiteten er tilstrækkelig, kan indholdet af ombytteligt kalium reduceres til et minimum, og den senere frigørelse foregår fra den ikke-ombyttelige fraktion. Denne til-

stand forekommer langt sjældnere i marken end ved forsøg i kar.

Sammenhængen mellem de kemiske eller biologiske analysemetoders resultater og en jords evne til at forsyne planterne med kalium er noget usikker, idet en lang række ydre faktorer påvirker tilgængeligheden og optagelsen af kalium i marken, f.eks. klima, planteart, indhold af og gødskning med andre næringsstoffer osv.

Semb (24) sammenlignede forskellige metoder til angivelse af jordens kaliumindhold, og fandt den bedste korrelation ($r = 0,64$) mellem udbytte og analyseresultat ved ekstraktion i 10 min. med 1 n kogende salpetersyre (Reitemeiers metode). Ved anvendelse af multiple korrelationer mellem kaliumindhold efter forskellige analysemetoder og udbyttetallet kunne jordens kaliumleverende evne angives med større sikkerhed end ved anvendelse af Reitemeiers metode alene.

Jordens kaliumindhold bestemt ved ekstraktion med salpetersyre (Reitemeiers metode) gav et bedre udtryk for jordens kaliumstatus end ombytteligt kalium (Smitz *et al.* (26)). Den bedste korrelation mellem tørstofudbytte og kaliumindeks for ikke-kaliumgødgede parceller blev imidlertid opnået ved at benytte en sammensat funktion i hvilken kaliumindekset blev beregnet som en funktion af ombytteligt kalium ved vækstsæsonens begyndelse og ikke-ombytteligt kalium frigjort ved salpetersyreextraktion.

Schröder *et al.* (23) fandt en ringe korrelation mellem kaliumindholdet i kartoffelblade og ombytteligt kalium i jorden. Mellem salpetersyreopløseligt, ikke-ombytteligt kalium (Reitemeiers metode) og kartoffelbladernes kaliumindhold var korrelationen negativ, hvilket antagelig forklares ved den positive korrelation mellem jordens lerindhold og dens indhold af opløseligt ikke-ombytteligt kalium. Den negative virkning af lerindholdet på kartoffelplanternes kaliumoptagelse skyldes dets ugunstige indvirkning på jordens luft- og vandindhold.

Fraps *et al.* (4) fandt, at kaliumoptagelsen hos majs var stigende med totalindholdet og indholdet af syreopløseligt ikke-ombytteligt kalium i jorden (kogning med 20 % saltsyre i 1 time). Tilgængeligheden af syreopløseligt ikke-ombytteligt kalium forøgedes med det totale indhold af kalium.

Ved sammenligning mellem kalium ekstraheret med Ladino kløver, Neubauer-test og syreekstraktion fandt Reitemeier *et al.* (18) signifikant korrelation mellem resultaterne af de 3 metoder.

Schachtschabel *et al.* (21) fandt, at kalium frigørelsen fra marskjerne bestemt efter glødning af jorden ved 500°C var positivt korreleret med lerindholdet. Beregnet på lerindholdet udgjorde kaliumfrigørelsen gennemsnitlig 10 mg pr. g ler, og frigørelsen fra lerfraktionen udgjorde 40-72 procent af dens totale kaliumindhold.

Frigørelsen af kalium ved ekstraktion med 1 n saltsyre (Kaila (11)) var ligeledes korreleret med lerindholdet ($r = 0,74$), men der var ingen korrelation mellem ombytteligt- og syreopløseligt kalium. Ikke-ombytteligt syreopløseligt kalium udgjorde en større del af det totale kaliumindhold i prøverne fra undergrunden end i de tilsvarende prøver fra overfladen, hvilket antagelig forklares ved det højere lerindhold i undergrunden.

Rasmussen & Tovborg Jensen (17) fandt kun ringe forskel i det totale kaliumindhold i danske jorde fra forskellige lokaliteter, medens frigørelsen af ikke-ombytteligt kalium ved ekstraktion med 20 % kogende saltsyre i 1 time varierede mere og i de undersøgte prøver viste sig at være direkte proportional med lerindholdet. Jordprøver fra langvarige forsøg med udpining af jorden for kalium indeholdt ca. 10 % mindre saltsyreopløseligt ikke-ombytteligt kalium end de tilsvarende gødgede parceller.

Kaliumfrigørelsen ved syreekstraktion fra forskellige jordfraktioner blev undersøgt af Pratt *et al.* (16), som fandt, at frigørelsen var aftagende med stigende partikelstørrelse.

Ved ekstraktion med forskellige chloridsalte, ammoniumacetat og saltsyre fandt *Williams et al.* (29), at effektiviteten i ionernes evne til at fortrænge kalium var aftagende i rækkefølgen $H^+ > Na^+ > Li^+ > Ca^{++} > Mg^{++} > NH_4^+$.

Kaliumfiksering

I almindelighed betragter man den til en jord eller jordfraktion tilførte kaliummængde som fikseret, når den ikke efter et bestemt tidsforløb kan ekstraheres med en neutral saltopløsning.

Fiksering af kalium reduceres ved blokering af ombytningspladserne på jordpartiklerne med store molekyler som alkaloiderne brucin og codein eller protein og humus (*Joffe et al.* (9)). Kaliumfikseringen kan også reduceres ved en formindskelse af jordens ombytningskapacitet f.eks. ved behandling med ferrichlorid eller ved tilsætning af organisk stof, der fjerner kalium fra jordens ombytningskompleks men ikke bidrager til kaliumfikseringen (*Joffe et al.* (9)). Fikseringen af kalium antages derfor at foregå ved at kalium først indgår i ombytningskomplekset og derfra kan overgå i fikseret tilstand.

For fikseringen af kalium er det af betydning hvilke kationer, der oprindeligt er adsorberet til jordpartiklerne, idet kalium må fortrænge de andre kationer fra ombytningskomplekset. *Wiklander* (27) fandt således, at fikseringen var ringe, når jorden var mættet med H^+ , K^+ eller NH_4^+ , men større når den var mættet med Ca^{++} og i særdeleshed Na^+ . Ved kalktilførsel til en jord vil der således være en tendens til stigende kaliumfiksering, som skyldes dels tilførselen af Ca^{++} og dels fjernelse af H^+ fra ombytningskomplekset.

Vådfikseringen af kalium forløber ret hurtigt (*Schuffelen et al.* (25)). Efter 10 min. var 90 pct. af den over flere dage opnåede fikseringsmængde fastlagt.

Ehlers et al. (2) skelner mellem korttids- og langtidsfiksering af kalium. Korttidsfikserin-

gen beror på en irreversibel indelukning af kalium i 3-lags lermineralernes gitterstruktur. Indførelsen af kalium i gitterstrukturen bevirker en kontraktion af lerminerallerne, og afstanden mellem lagene i gitterstrukturen formindskes så stærkt, at diffusionen af kalium standses. Langtidsfiksering af kalium er en ombytningsproces, som først indstiller sig i ligevægt efter adskillige dage. Andre elektrostatisk bundne kationer i gitterstrukturen ombyttes med K^+ , og hastigheden ved denne proces afhænger mindre af de rumlige forhold end af ionernes vandringshastighed i gitterstrukturens hydratiserede mellemlag.

Evnen til at fikserer kalium varierer for de forskellige lermineraler. Kaolinit fikserer meget lidt kalium, medens illit, montmorillonit og vermiculit kan fikserer betydelige mængder. *Richards et al.* (20) angiver således, at kaolinit som ventet kun fikserede lidt kalium, medens illit såvel i suspension som ved tørring fikserede betydelige mængder. Vermiculit og montmorillonit fikserede kun lidt kalium i suspension, men relativt store mængder ved ovntørring. I blandinger af lermineraler fandtes en kaliumfiksering svarende til den beregnede mængde ud fra de enkelte lermineralers fiksering og deres andel i blandingen, således at effekten af de enkelte lermineraler syntes at være additiv. Lignende undersøgelser af lerjorde viste, at kaliumfikseringen ved tørring var meget højere end forventet efter indholdet af rene lermineraler, hvilket kan forklares ved en stærkere forvitring af lerminerallerne i lerjorden og dermed et lavere kaliumpotential og en større fikseringsevne.

Som tidligere angivet regner man med, at fikseringen af kalium i det væsentlige kan henføres til lerminerallerne. Det er dog vist, at især siltfraktionen, 2-20 mikron, men også sandfraktionen, 20-200 mikron, kan udvise en betydelig fiksering og frigørelse af kalium *Kaila* (10)). En høj korrelation mellem lerfraktionen og siltfraktionen i indholdet af ombytteligt, fikseret og gitterbundet kalium viste, at forskellen mellem de 2 partikelfraktioner mere var kvantitativ end kvalitativ.

Schuffelen et al. (25) fandt, at glaciale lerjorde fra Norge og Finland fikserede betydelige mængder af kalium såvel ved våd- som ved tørfiksering. Under naturlige omstændigheder fandtes en fiksering på op til 1700 kg K pr. ha eller ca. 30 procent af den tilførte mængde, og ved skiftevis tørring og fugtning med kaliumchlorid kunne fikseringen forøges til 5000 kg kalium pr. ha.

Som ventet er størrelsen af kaliumfikseringen afhængig af den tilførte kaliummængde (*Wiklander* (28), *Schachtschabel* 22)), således at fikseringen ved tilførsel af små mængder kalium (40-50 mg K pr. 100 g jord eller 1000-1250 kg K pr. ha) er proportional med tilførselen. Ved tilførseler over 40-50 mg K pr. 100 g jord aftager den procentiske fiksering, men mætning af jordens fikseringskapacitet opnåes først ved tilførsel af 400-500 mg K pr. 100 g jord eller 10000-12500 kg K pr. ha afhængig af bl.a. jordens lerindhold. Ved laboratorieforsøg tilsætter man oftest 98 mg K eller 2,5 mækv. K pr. 100 g jord. Denne mængde overstiger langt tilførselen af kalium under praktiske forhold, men indebærer foruden laboratoriemæssige fordele, at man får en rimelig mætning af kaliumfikseringskapaciteten for de svære lerjorde.

Ved svenske undersøgelser var fikseringskapaciteten voksende med dybden i jordprofilen (*Wiklander* (28)), og det samme var tilfældet med kaliumfrigørelsen ved ekstraktion med saltsyre. Der fandtes især for underjorden en sikker korrelation mellem kaliumfiksering og kaliumfrigørelse.

Schachtschabel et al. (21) undersøgte ler- og marskjerne for deres frigørelse og fiksering af kalium. Der fandtes signifikant negativ korrelation mellem vådfiksering og indholdet af ombytteligt kalium, når alle kaliumværdier blev angivet pr. g ler. Forskellen mellem NPK- og NP-gødede parceller ved langvarige markforsøg viste sig ikke blot ved et mindre indhold af ombytteligt kalium i NP-jorden, men også ved mindre frigørelse og større vådfiksering af kalium.

Tilgængeligheden af det fikserede kalium er afhængig af forholdene under fikseringen, og kalium fikseret i suspension er mere tilgængeligt for planterne end kalium fikseret ved tørring. Ved tørring sker der hos nogle lermineraller en kontraktion, hvorved tilbagegangen af det fikserede kalium vanskeliggøres, idet der nu er såvel elektrostatiske som rumlige hindringer, der skal overvindes.

Evnen til at fastholde tilført kalium er forskellig for de forskellige lermineraller (*van der Marel* (14)). Vermiculit afgav det ved tørring fikserede kalium vanskeligere end montmorillonit og illit, idet de 2 sidste lermineraller, i modsætning til vermiculit igen åbnede deres gitterstruktur ved behandling med calciumchloridopløsning.

Reitemeier (19) anfører, at der består en ligevægt mellem de forskellige former af kalium:

vandopløseligt \rightleftharpoons ombytteligt \rightleftharpoons fikseret \rightleftharpoons gitterbundet. Selvom der eksisterer en sådan ligevægt må det antages, at reaktionshastigheden mod venstre forløber så langsomt, at frigørelsen af kalium sædvanligvis er utilstrækkelig for opretholdelse af normal plantevækst. *Wiklander* (27) fandt således for en illitlerjord ved behandling i 14 timer med en opløsning af radioaktivt kaliumchlorid, at kun en ringe del af det tidligere fikserede kalium blev erstattet med K^{42} . Reaktionshastigheden for begge processer (fastlægning og frigørelse) er temperaturafhængige, men således at frigørelsen sker ved en højere temperatur end fastlægningsen. Når kalium fjernes af planterne går ligevægten mod venstre, og der frigøres fikseret kalium. Ved gentagne dyrkninger uden kaliumtilførsel (kaliumudpining) kan planterne ekstrahere en stor del af det fikserede kalium.

Jordens evne til at fikserer kalium kan under visse forhold være en fordel, medens den under andre omstændigheder er uønsket. Ved opgødsning af en kaliumudpint jord vil det således være uønsket, hvis jorden fikserer størstedelen af det tilførte kalium i en form, der ikke umiddelbart er tilgængelig for planterne. *Schuffelen et al.* (25) angiver, at en lerjord, som

i løbet af en 50 års periode tilførtes 2360 kg K pr. ha, fikserede 1580 kg K pr. ha (ca. $\frac{2}{3}$), og en anden lerjord, som tilførtes 5535 kg K pr. ha over en 23 års periode fikserede fra 1580 til 1910 kg K pr. ha (28 procent). De samme forfattere meddeler endvidere, at det var nødvendigt at tilføre en stærkt kaliumfikserende lerjord 4200 kg K pr. ha for at afhjælpe kalimangel i en frugtplantage. I dette tilfælde angives jorden at have indeholdt relativt store mængder af ombytteligt calcium og magnesium, som let ombyttes med kalium, hvoraf en del samtidig fikseres.

E. Jensen (5) beregnede kaliumfikseringen i de gamle fastliggende gødningsforsøg ved Askov og Lundgaard og fandt i de kaliumgødede parceller, som tilførtes 70,6 kg K pr. ha og år, en fiksering på 38,0 kg i Askovjorden og 29,4 kg i Lundgaardjorden, begge pr. ha og år. Frigørelsen af kalium i de ugødede parceller var i Askov 17,3 og i Lundgaard 22,3 kg pr. ha og år.

At det ved gødskningen fikserede kalium i betydelig grad er tilgængeligt for planterne, er f.eks. vist af Evans *et al.* (3). Frigørelse af fikseret kalium blev bestemt ved karforsøg og ekstraktion med 4 på hinanden følgende havrefrøder. Før kaliumekstraktionen med havreplanter var indholdet af ombytteligt kalium reduceret ved ekstraktion med magnesiumchlorid, således at planterne overvejende var henvist til at optage ikke ombytteligt kalium. Frigørelsen af fikseret kalium hidrørende fra gødskningen blev bestemt som forskellen mellem kaliumfrigørelsen i de gødede og ikke-gødede parceller. Forsøgene viste, at havreplanter ekstraherede fra 24 til 45 procent af det ved gødskningen fikserede kalium, og forfatteren konkluderede fra disse tal, at kaliumfiksering under mange forhold må anses som en fordel, idet en stor del af det tilførte kalium ellers ville gå tabt ved udvaskning. Under praktiske forhold i marken vil planternes evne til at udnytte fikseret kalium være mindre end ved karforsøg, men resultaterne fra Evans *et al.*'s karforsøg viser dog, at planterne er i stand til at optage en betydelig del af det ved gødsk-

ningen fikserede kalium, og fikseringen må derfor anses for fordelagtig ved gødskning med kalium i overskud.

Tidligere bemærkede man mest de ufordelagtige aspekter ved kaliumfikseringen, men med det ret høje kaliumniveau, som i dag kendetegner mange jorde, bliver fordelene ved kaliumfikseringen mere fremtrædende.

Undersøgelser

Materiale

Til undersøgelsen blev der anvendt jordprøver fra 15 lokaliteter. Hver prøve var udtaget i 3 dybder: 0-20, 20-50 og 50-100 cm, og der var: således ialt 45 jordprøver. Prøverne, der er indsendt af statens forsøgsstationer, udgør en del af et jordarkiv, som er oprettet med det formål at undersøge fosforforbindelsernes kemi og plantetilgængelighed i jordbunden. Der var i denne forbindelse bl.a. foretaget teksturanalyse samt bestemmelse af prøvernes humusindhold og pH(H₂O). De enkelte jordprøvers oprindelse og nummerering i arkivet er iøvrigt beskrevet af Lamm (13). Da kaliumfiksering overvejende må anses for at være knyttet til lerjorde, indgik der i undersøgelsen kun 2 udprægede sandjorde, men desuden var der en prøve fra Lammefjorden med et højt siltindhold. De øvrige undersøgte jorde fra arkivet var typiske lerjorde. Alle jordprøverne blev undersøgt for fiksering af kalium i suspension (vådfiksering) og ved tørring (tørfiksering) samt kaliumfrigørelse ved ekstraktion med 2 n saltsyre og efter glødning ved 500° C i 2 timer.

Endvidere blev jordprøver fra de gamle fastliggende gødningsforsøg på Askov lermark og ved Studsgaard undersøgt for deres tørfiksering og frigørelse af kalium ved ekstraktion med 2 n saltsyre. Prøverne fra Askov lermark og Studsgaard sandjord var udtaget i henholdsvis 1962 og i 1966.

Nogle reference lerminerale, leveret fra Ward's Natural Science Establishment, USA, blev undersøgt på lignende måde. De leverede lerminerale var ikke findelte eller sedimenterede ved modtagelsen, men orienterende se-

dimenteringsanalyser viste, at de kun indeholdt ca. 5 procent materiale > 2 mikron. Da dette endvidere angives at have samme mineralogiske sammensætning som fraktionen < 2 mikron, blev de usedimenterede mineraler anvendt ved undersøgelserne.

Fremgangsmåde

Før analyserne blev alle prøverne tørret, knust, sigtet gennem 2 mm sigte og blandet. Kalium i ekstrakterne blev målt med *Eppendorf* flammefotometer.

Ombytteligt kalium (Kt): 10 g jord hensættes 1 døgn med 100 ml 0,5 n ammoniumacetat, hvorefter filtratets kaliumindhold bestemmes.

Kaliumfiksering-våd (*Schachtschabel et al.* (21)): 20 g jord (5 g lermineral) rystes 1 time med 50 ml 0,01 n kaliumchlorid (98 mg K pr. 100 g jord). Derefter tilsættes 50 ml 1 n ammoniumacetat og rystes igen 1 time. Kalium bestemmes i filtratet. Fikseret kalium = tilsat kalium + ombytteligt kalium \div ombytteligt kalium efter behandling med 0,01 n kaliumchlorid.

Kaliumfiksering-tør (*Schachtschabel et al.* (21)): 10 g jord (4 g lermineral) rystes 1 time med 25 ml 0,01 n kaliumchlorid (98 mg K pr. 100 g jord). Suspensionen inddampes og tørres i 16 timer i varmeskab ved 70° C. Derefter rystes med 50 ml 0,5 n ammoniumacetat i 1 time, og kaliumindholdet bestemmes i ekstrakten. Fikseret kalium = tilsat kalium + ombytteligt kalium \div ombytteligt kalium efter behandling med 0,01 n kaliumchlorid.

Kaliumfrigørelse ved glødning (Kolterman et al. (12)): 10 g jord (4 g lermineral) rystes 1 time med 50 ml 0,5 n ammoniumacetat. Der filtreres og udvaskes 3 gange med 15 ml 0,5 n ammoniumacetat. Filtrerpapir og jordprøve glødes i 2 timer ved 500° C. Efter glødningen ekstraheres prøven med 50 ml 0,5 n ammoniumacetat og ekstraktens kaliumindhold bestemmes.

Kaliumfrigørelse ved ekstraktion med 2 n saltsyre: 2 g jord (1 g ler) overføres til en 100 ml målekolbe. Der tilsættes 50 ml 2 n saltsyre

og kolben anbringes i kogende vand i 2 timer. I kolbens hals anbringes en glasprop med stilk. Der rystes ca. hver 20. minut. Efter afkøling fyldes op til mærket med destilleret vand og filtreres. Af filtratet udtages 20 ml, som tilsættes 20 ml 1 n ammoniumacetat. Efter blanding foretages målingen på flammefotometeret og kaliumindholdet aflæses fra en standardkurve, der er fremstillet ud fra opløsninger med samme koncentration af saltsyre og ammoniumacetat som i måleopløsningerne. Kalium frigjort med 2 n saltsyre er da den totale kaliummængde opløselig i 2 n saltsyre \div den ombytkelige del.

Alle analyserne blev gennemført som dobbeltbestemmelser og resultaterne opgivet som gennemsnit heraf.

Resultater

Arkivjorde: Der blev først foretaget en undersøgelse af jordprøver fra 15 lokaliteter, udtaget i 3 dybder, og resultaterne er vist i tabel 1. Næderst i tabellen er der for hver af analysemetoderne til bestemmelse af fikseringen og frigørelsen af kalium anført en fælles middelfejl. Den angivne fiksering i mg kalium pr. 100 g jord svarer omtrent til den procentiske fiksering, da der blev tilsat 98 mg kalium pr. 100 g jord. De anførte tal fra laboratorieundersøgelsen angiver næppe den absolutte fiksering og frigørelse af kalium under praktiske forhold, men det relative forhold mellem jordprøverne, som er fundet i laboratoriet for fikseringen og frigørelsen af kalium, gælder antagelig også i marken. Dette sandsynliggøres af den stærke korrelation, som fandtes mellem de forskellige analysemetoder til bestemmelse af såvel fikseret som frigjort kalium, nemlig henholdsvis $r = 0,89$ og $r = 0,96$.

Det fremgår af tabel 1, at sandjordene fra Askov og Lundgaard har haft en meget ringe fiksering af kalium, medens der til trods for det ringe lerindhold er nogen frigørelse af kalium. Det frigjorte kalium i sandjordene hidrører antagelig for en stor del fra nedbrydning af primære kaliummineraler, som repræsenterer en kaliumreserve, der under praktiske

Tabel 1. Fiksering og frigørelse af kalium i jordprøver fra 15 lokaliteter, udtaget i 3 dybder

Lokalitet og nr. i jordarkiv	Ombytte- ligt	mg kalium/100 g jord					%Ler	pH H ₂ O
		Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre			
Aarslev 1	a	17	6	20	28	60	9	5,5
	b	7	3	21	22	48	10	6,1
	c	6	6	31	40	85	16	5,4
Aarslev 2	a	21	8	14	36	82	12	6,8
	b	17	10	18	42	92	9	6,7
	c	8	10	26	42	110	13	5,8
Aarslev 3	a	5	8	15	36	77	11	6,0
	b	4	7	17	29	60	9	6,5
	c	5	6	29	32	73	9	6,5
Aarslev 4	a	21	8	18	38	89	10	6,4
	b	12	7	26	41	89	14	6,7
	c	7	10	36	57	132	20	6,6
Abed 5	a	8	18	13	36	111	15	8,0
	b	5	42	81	26	101	14	8,2
	c	5	40	58	22	101	25	8,3
Blangsted- gaard 6	a	8	13	48	30	79	12	5,9
	b	5	29	79	30	89	15	6,4
	c	5	42	83	28	94	13	8,1
Blangsted- gaard 7	a	22	13	34	34	122	13	6,7
	b	5	45	87	35	101	14	7,7
	c	5	33	69	27	102	15	8,3
Ribe 46	a	17	20	48	110	281	34	7,1
	b	22	19	22	113	279	37	7,1
	c	44	19	28	124	352	42	6,7
Ribe 47	a	15	19	53	95	274	33	7,1
	b	32	20	44	125	324	44	6,7
	c	35	20	38	107	317	39	6,8
Askov 48	a	36	19	26	23	47	10	6,2
	b	25	8	18	20	50	9	6,3
	c	8	1	13	18	57	8	6,3
Askov 49	a	7	6	18	25	63	10	5,9
	b	3	7	4	28	73	14	6,4
	c	7	4	21	69	152	24	5,0

Lokalitet og nr. i jordarkiv		Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	%Ler	pH H ₂ O
Askov 50	a	19	2	13	21	52	11	6,0
	b	9	6	22	38	64	14	5,1
	c	6	6	18	54	148	23	4,7
Askov 51	a	5	5	3	11	33	4	6,8
	b	6	2	7	11	32	4	6,6
	c	3	2	0	9	32	3	6,3
Lundgaard 52	a	9	4	2	7	22	2	6,4
	b	4	2	5	8	24	4	6,1
	c	4	4	4	11	35	3	6,0
Lamme- fjord 53	a	9	17	47	50	203	7	7,7
	b	10	15	39	65	222	7	7,7
	c	8	12	27	48	180	5	7,6
m		± 0,48	± 1,34	± 2,09	± 3,03	± 7,06		

Tabel 2. Fiksering og frigørelse af kalium i jordprøver fra 12 lokaliteter, udtaget i 3 dybder

a: 0-20 cm, b: 20-50 cm, c: 50-100 cm
mg kalium/100 g ler

Lokalitet og nr. i jordarkiv		Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	%Ler
Aarslev 1	a	184	70	215	303	744	9
	b	72	28	217	222	490	10
	c	40	40	194	255	540	16
Aarslev 2	a	180	72	120	305	701	12
	b	183	108	195	462	1028	9
	c	63	74	206	327	957	13
Aarslev 3	a	45	66	134	322	681	11
	b	49	76	193	329	695	9
	c	55	70	319	357	812	9
Aarslev 4	a	203	79	178	371	871	10
	b	87	53	189	305	661	14
	c	36	50	179	284	656	20
Abed 5	a	54	119	88	236	729	15
	b	32	294	572	185	718	14
	c	18	160	234	89	407	25
Blangsted- gaard 6	a	65	105	389	248	642	12
	b	34	195	527	199	593	15
	c	36	304	599	204	676	14

Lokalitet og nr. i jordarkiv		Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	%Ler
Blangsted- gaard 7	a	162	99	258	255	821	13
	b	37	317	620	245	711	14
	c	32	228	478	187	706	15
Ribe 46	a	49	58	143	323	830	34
	b	58	51	59	305	753	37
	c	105	45	75	292	831	42
Ribe 47	a	48	58	160	277	823	33
	b	72	46	100	823	733	44
	c	91	51	97	273	812	39
Askov 48	a	360	189	271	225	457	10
	b	298	91	205	230	574	9
	c	100	16	177	244	767	8
Askov 49	a	71	62	180	244	617	10
	b	23	53	26	201	516	14
	c	29	14	86	280	625	23
Askov 50	a	171	13	119	191	463	11
	b	58	39	158	270	455	14
	c	25	28	76	233	639	23

forhold er vanskeligt tilgængelig for planterne. Såvel fiksering som frigørelsen er dog langt mere omfattende for lerjordene. Tørfikseringen har for nogle jordprøver fra Blangstedgaard og Abed været omkring 80 procent af det tilsatte, medens den største frigørelse af kalium forekommer i prøverne fra Ribemarken med et højt indhold af ler og silt. Prøverne fra Lammefjorden har en i forhold til lerindholdet ret høj fiksering af kalium, som antagelig kan henføres til et betydeligt indhold af silt, der kan give et væsentligt bidrag til fikseringen og frigørelsen af kalium (*Kaila* (10)).

I tabel 2 er resultaterne fra arkivjordene omregnet pr. 100 g ler, idet lerfraktionen under de fleste forhold er den væsentligste kilde til såvel fikseringen som frigørelsen af kalium, medens humusfraktionen fastholder en del kalium i ombyttelig form. Prøverne fra Askov sandmark, Lundgaard og Lammefjorden, som havde et så lavt lerindhold, at de andre jord-

fraktioner (silt og sand) må antages at have større betydning for fikseringen og frigørelsen af kalium er udeladt i tabellen. Ved omregning til mg kalium pr. 100 g ler bliver forskellen mellem prøverne relativt mindre end når resultaterne angives på basis af hele jordmængden. Da lerfraktionen består af forskellige lermineraller, og der desuden er tale om forskellig grad af udpining af lermineraller, er det klart, at der må være forskel på prøvernes evne til at fikserer og frigøre kalium, selv når indekset angives på basis af lerindholdet. Ved betragtning af kaliumfikseringen pr. 100 g ler ses, at der især for tørfikseringen af kalium er stor forskel mellem lerfraktionerne. Dette kan bl.a. skyldes et forskelligt indhold af vermiculit, der især fikserer kalium ved tørring (se tabel 9), medens vådfikseringen er af ringe omfang.

Ved sammenligning af resultaterne i tabel 2 og tabel 9 ses, at lerminerallerne i blanding med de øvrige jordfraktioner har en større fiksering af kalium end de rene lermineraller. Det

Tabel 3. Fiksering og frigørelse af kalium i forskellige jorddybder

Dybde	Gennemsnit af 15 jordprøver mg kalium/100 g jord					%Ler
	Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	
0-20 cm	15	11	25	39	107	13
20-50 cm	11	15	33	42	110	15
50-100 cm	10	14	32	46	131	17

Tabel 4. Fiksering og frigørelse af kalium i forskellige jorddybder

Dybde	Gennemsnit af 12 jordprøver mg kalium/100 g ler					%Ler
	Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	
0- 20 cm	133	83	188	275	698	15
20- 50 cm	83	113	255	270	663	17
50-100 cm	53	90	227	252	702	21

samme fandt Richards *et al.* (20), og det kan skyldes en større forvitring af lermineraleerne i lerjorden end af de rene lerminerale og dermed en større evne til at fikserer kalium.

Fikseringen og frigørelsen af kalium i forskellige jorddybder er angivet i tabel 3 og 4. Som ventet er Kt aftagende fra muldlaget til un-

ler. For de øvrige kaliumindeks er der nogen stigning fra muldlaget til undergrunden, når de angives pr. 100 g jord, men dette falder sammen med en stigning i lerindholdet, således at der kun er små forskelle mellem lagene, når fikseringen og frigørelsen angives pr. 100 g ler.

Tabel 5. Korrelation og regression mellem forskellige fremgangsmåder til angivelse af jordens indhold af og fikseringsevne overfor kalium. Kaliumindeks beregnet som mg K/100 g jord

Regression	Materiale: 15 arkivjorde à 3 dybder, ialt 45 prøver						
	Korrela- tion	Ombytte- ligt-K	K-fikseret v/våd beh.	K-fikseret v/tørring	K-frigjort v/glødning	K-frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	%Ler
Ombytteligt-K			0,05	0,04	0,58	0,56	0,56
K-fikseret v/våd beh.				0,89	0,31	0,33	0,37
K-fikseret v/tørring			0,46		0,23	0,39	0,33
K-frigjort v/glødning						0,97	0,89
K-frigjort v/ekstr. m.							
2 n saltsyre					0,34		0,86
%Ler					2,62	6,97	

dergrunden, såvel når kaliumindholdet angives på 100 g jord, som når det angives pr. 100 g

Korrelations- og regressionsberegningerne i tabel 5, hvor kaliumindeksene er beregnet som

mg pr. 100 g jord, viser kun ringe sammenhæng mellem Kt og fikseret kalium såvel ved våd behandling som ved tørring, medens der er nogen korrelation mellem jordprøvernes Kt og kaliumfrigørelsen ved glødning eller ekstraktion med 2 n saltsyre samt lerprocenten. Korrelationen mellem de 2 metoder til bestemmelse af fikseringen blev beregnet til 0,89, og vådfikseringen var ca. halvdelen af tørfikseringen (regression 0,46). Der fandtes nogen korrelation mellem fikseringen og frigørelsen af kalium, og den fundne korrelation forklares ved, at såvel fikseringen som frigørelsen af kalium hovedsagelig er knyttet til lerindholdet.

Kaliumfrigørelsen bestemt ved glødning og ved ekstraktion med 2 n saltsyre viser god overensstemmelse med en korrelation på 0,97; frigørelsen ved glødning var ca. 1/3 af frigørelsen ved ekstraktion med 2 n saltsyre. Det fremgår ligeledes af tabel 5, at kaliumfrigørelsen i langt højere grad end kaliumfikseringen

mellem Kt og fikseret kalium og i modstrid med ligevægtsteorien positiv korrelation mellem fikseret og frigjort kalium. For at eliminere lerindholdets betydning for beregningerne er der i tabel 6 foretaget korrelations- og regressionsanalyser, når kaliumindholdet er angivet pr. 100 g ler. Ombytteligt kalium synes heller ikke her på nogen måde at være korreleret med fikseringsevnen, og afhængigheden mellem Kt og frigjort kalium er nu blevet mindre end i tabel 5. Som ventet bortfalder den positive korrelation mellem fikseret og frigjort kalium, som fandtes i tabel 5, og i nogle tilfælde bliver korrelationen negativ. Der er stadigvæk god overensstemmelse mellem de 2 metoder til angivelse af kaliumfikseringen, og regressionen er den samme som fandtes i tabel 5. Ligeledes er det rimeligt at kaliumfikseringen pr. 100 g ler aftager, når lerindholdet vokser, idet kaliumtilsætningen er konstant og

Tabel 6. Korrelation og regression mellem forskellige fremgangsmåder til angivelse af jordens indhold af og fikseringsevne overfor kalium. Kaliumindeks beregnet som mg K/100 g ler

Regression	Materiale: 12 arkivjorde à 3 dybder, ialt 36 prøver						%Ler
	Korrelation	Ombytteligt-K	K-fikseret v/våd beh.	K-fikseret v/tørring	K-frigjort v/glødning	K-frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre	
Ombyttelig-K			-0,05	-0,13	0,20	0,06	-0,28
K-fikseret v/våd beh.				0,88	-0,36	-0,05	-0,20
K-fikseret v/tørring			0,46		-0,31	-0,04	-0,34
K-frigjort v/glødning						0,69	-0,01
K-frigjort v. ekstr. m. 2 n saltsyre					0,32		0,16

er korreleret med prøvernes lerindhold, således som det blev antydet i tabel 2.

Ifølge ligevægtsteorien for jordens kaliumstatus:

Ombytteligt kalium \rightleftharpoons fikseret kalium \rightleftharpoons gitterbundet kalium, skulle et stort indhold af ombytteligt kalium tvinge ligevægten mod højre og derved nedsætte jordens evne til at fikserer tilført kalium. Dette forhold fremgår ikke af tabel 5, hvor der ingen korrelation fandtes

koncentrationen pr. 100 g ler derfor aftagende ved stigende lerindhold i prøverne.

Korrelationen mellem frigørelsen af kalium ved glødning og ved ekstraktion med 2 n saltsyre bliver mindre i tabel 6 end i tabel 5, idet frigørelsen af kalium ved såvel glødning som ekstraktion med 2 n saltsyre er korreleret med prøvernes lerindhold. Korrelationen mellem lerindholdet og kaliumfrigørelsen falder helt bort, når kaliumværdien angives pr. 100 g ler,

da kaliumfrigørelsen antagelig kun i ringe grad er bestemt af mængden af saltsyre overfor mængden af lermineral. Regressionen mellem kaliumfrigørelsen ved glødning og ved ekstraktion med 2 n saltsyre er af samme størrelse som i tabel 5, og dette viser, at andre jordfraktioner end ler (silt og sand), kun har haft ringe betydning for fikseringen og frigørelsen af kalium i disse lerjorde.

Fastliggende gødningsforsøg på Askov lermark og ved Studsgaard: Ved udpining af jorden for kalium, som det sker ved dyrkning af afgrøder gennem et længere åremål uden erstatning af det med afgrøderne bortførte ka-

bortførelse af kalium her har været større end i de tilsvarende ugødede parceller. Kaliumudpiningen har kun haft ringe indflydelse på fikseringen, men der er dog en tendens til lidt mindre fiksering i de kaliumgødede end i de ikke- kaliumgødede forsøgsled såvel på Askov lermark som ved Studsgaard.

I prøverne fra Studsgaard er Kt af samme størrelse som for Askov, medens fikseringen og frigørelsen ved ekstraktion med 2 n saltsyre er mindre i sandjorden fra Studsgaard end i lerjorden fra Askov. Kt er størst i de kaliumgødede parceller, hvorimod kaliumfrigørelsen ved ekstraktion med 2 n saltsyre er næsten

Tabel 7. Undersøgelse af fiksering og frigørelse af kalium i fastliggende gødningsforsøg ved Askov lermark og Studsgaard sandjord.

Behandling	mg kalium/100 g jord		
	Ombytteligt	Fikseret v/tørring	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre
Askov lermark, forsøg 93-11, 5 fællesparceller			
Ugødet.....	2,6	15,4	48,2
1 fosf. + 1 kalks.....	2,0	18,4	45,8
1 kalks. + 1 kalium	7,2	14,5	56,3
1½ kunstgødning.....	12,6	13,3	59,6
Studsgaard, forsøg 08-VII, 5 fællesparceller			
Ugødet.....	2,6	4,6	24,1
1 fosf. + 1 kalks.....	2,8	5,5	24,8
1 kalks. + 1 kalium	7,4	3,9	25,5
1½ kunstgødning.....	8,2	4,2	27,3

lium, skulle man forvente, at indholdet af såvel ombytteligt kalium som opløseligt i 2 n saltsyre blev mindre, samtidig med at kaliumfikseringen ifølge ligevægtsteorien blev større. Dette forhold undersøgtes i prøver fra de fastliggende gødningsforsøg på Askov lermark og ved Studsgaard, hvor de ugødede parceller og NP-parcellerne fra henholdsvis 1893 og 1908 ikke er tilført kalium.

Det fremgår da også af resultaterne i tabel 7 fra Askov lermark, at Kt er meget lavt i de parceller, der ikke tilføres kalium, og det samme gælder for frigørelsen af kalium ved ekstraktion med 2 n saltsyre. Udpiningen synes at være lidt større i de parceller, som tilføres kvælstof og fosfor, svarende til at afgrøderne

den samme for alle 4 forsøgsled fra Studsgaard.

For sandjorden opnår vi tilsyneladende hurtigt en ligevægt, hvor frigørelsen af ikke-saltsyreopløseligt kalium til en for planterne tilgængelig form svarer til den mængde, der bortføres med afgrøderne og udvaskningen minus tilførsel fra atmosfæren; dvs. 25-50 kg kalium pr. ha afhængig af afgrøderne. Den fortsatte udpining formindsker ikke indholdet af saltsyreopløseligt ikke-ombytteligt kalium, som antagelig opretholdes ved frigørelse fra normalt uopløselige reserver. For lerjorden kommer kaliumforsyningen i de ikke- kaliumgødede parceller ligeledes for størstedelen fra kaliumreserverne, der ikke er opløselige i 2 n salt-

Tabel 8. Korrelation mellem fremgangsmåder til angivelse af jordens indhold af og fikseringsevne overfor kalium. Kaliumindeks beregnet som mg K/100 g jord

Materiale: Prøver fra fastliggende gødningsforsøg; forsøg 93-II, Askov lermark, 18 stk., og forsøg 08-VII, Studsgaard, 20 stk.

	K fikseret v. tørring		K frigjort v. ekstr. m. 2 n saltsyre	
	Askov	Studs- gaard	Askov	Studs- gaard
Ombytteligt K.	-0,46	-0,03	0,51	0,26
K fikseret v. tørring			-0,38	-0,10

syre, selvom der dog også kan konstateres en tydelig formindskelse i de syreopløselige reserver.

Medens der for arkivjordene overhovedet ikke var nogen korrelation mellem fikseringen og Kt eller frigørelsen af kalium, viser tabel 8, at der for Askov lermark er nogen negativ korrelation mellem de 2 indeks for kaliumindholdet og kaliumfikseringen, således som man skulle forvente det efter ligevægtsteorien. I sandjorden fra Studsgaard er der ingen korrelation mellem fikseringen og Kt eller frigørelsen af kalium, som antagelig kan forklares ved sandjordens ringe lerindhold og ka-

liumfiksering, medens der er en frigørelse af kalium fra andre jordfraktioner.

Undersøgelse af lerminerale: Der er almindelig enighed om lermineraleernes store betydning for jordens fiksering og frigørelse af kalium, medens kendskabet er mindre til de rene lermineraleers forhold overfor kalium og til de fysiske og kemiske forhold, der forårsager fiksering og frigørelse af kalium hos de enkelte lerminerale. I tabel 9 er vist en undersøgelse af nogle typiske lerminerale.

Kaolinit, som hører til 1:1 gruppen af lerminerale, har yderst ringe substitution i gentagelseslagene og viser derfor kun ringe fiksering af kalium sammenlignet med de øvrige lerminerale. Ved glødning eller ekstraktion med 2 n saltsyre er der nogen frigørelse af kalium fra dickit. Antagelig sker frigørelsen fra overfladen, idet kaolinitgruppens lerminerale har en mindre partikelstørrelse end de øvrige lerminerale, og kaolinitstrukturen er uberørt af fysiske og kemiske påvirkninger.

De to lerminerale af illit-typen har et større Kt-indeks end kaolinit, og de udviser en tydelig fiksering af kalium såvel ved tørring som ved vådbehandling. Kaliumfrigørelsen fra illit er af samme størrelse som for kaolinit, og den er meget mindre end for vermiculit-

Tabel 9. Fiksering og frigørelse af kalium i lerminerale

Lertype		mg kalium/100 g ler				
		Ombytte- ligt	Fikseret våd	Fikseret v/tørring	Frigjort v/glødning	Frigjort v/ekstr. m. 2 n saltsyre
Kaolinit	Kaolinit 4	3	1	33	2	5
	Dickit	2	14	43	86	30
Illit	Illit 35	26	38	71	16	7
	Illit 36	11	49	93	5	8
Vermiculit	Vermiculit, Montana	26	28	291	20	284
	Vermiculit, Africa	16	13	276	13	274
Montmorillonit	Montmorillonit 20	5	13	76	28	351
	Montmorillonit 22	90	69	164	219	96
	Montmorillonit 24	54	69	191	12	44
	Montmorillonit 26	61	27	55	5	71
	Montmorillonit 27	55	35	115	6	10

og montmorillonitgruppens lerminerale, især når frigørelsen foregår ved saltsyreekstraktion. Vermiculit adskiller sig ved ikke at fikse kalium i suspension, men ved tørring sker der en kontraktion af lermineralet, hvorved en stor del af det absorberede kalium indesluttet og derfor ikke kan ombyttes med andre kationer. Ved glødning af vermiculit frigøres kun lidt kalium, men ved ekstraktion med 2 n saltsyre angribes vermiculiten, hvorved der frigøres kalium i betydeligt omfang.

Montmorillonitgruppens lerminerale udviser meget varierende egenskaber overfor kalium. De fleste montmorilloniter udviser nogen kaliumfiksering, især ved tørring. Frigørelsen af kalium varierer overordentlig meget såvel ved glødning som ved ekstraktion med 2 n saltsyre. Kaliumfrigørelsen er især stor ved ekstraktion med 2 n saltsyre, idet der ved den ret kraftige syrebehandling på samme måde som for vermiculit sker en vis nedbrydning af lerminerale og heraf følgende frigørelse af kalium.

Sammenlignes såvel fikseringen som frigørelsen af kalium i tabel 2 og tabel 9 ses det, at lerfraktionen i jorden fikserer og frigør mere kalium end de rene lerminerale. Dette forhold kan forklares ved at lerminerale under naturlig lejring og blanding med mere grovkornede jordpartikler forvitrer hurtigere, end når leret er aflejret i lag af rene lerminerale. Sammenlignet med de rene lerminerale er lerfraktionen i jord derfor mere forvitret og har en mindre partikelstørrelse og en mindre fast gitterstruktur, som gør kalium mere mobilt for såvel fiksering som frigørelse.

Diskussion

Jordens kaliumhusholdning er et vigtigt afsnit indenfor jordbrugsforskningen og af stor betydning for praktikerens dispositioner med hensyn til kaliumgødsning. Det er væsentligt for en vurdering af kaliumgødsningens øjeblikkelige effekt, om en del af det tilførte kalium straks fikseres i en for planterne tungt tilgængelig form. Modsat vil en langtidseffekt af en kaliumgødsning bedst kunne tilvejebringes

i en jord, hvor kaliumoverskuddet fikseres i en form, der senere kan udnyttes af planterne.

Det fremgår klart af såvel litteraturgennemgangen som undersøgelsesresultaterne, at problematikken vedrørende fiksering af kalium især er af interesse for jorde med et ret stort indhold af ler og/eller silt, medens udprægede sandjorde ikke har nogen kaliumfiksering af betydning. Under praktiske forhold skulle man forvente, at fikseringen af kalium især forekommer på kalkrige lerjorde, og det fremgår da også af tabel 1 og 2, at prøverne fra Abed med $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 8,0, 8,2 og 8,3 fikserer betydelige mængder af kalium. For arkivjordene har fikseringen ved tørring i de fleste tilfælde været omkring 20-30 procent af det tilførte kalium, men i marskjorden fra Ribe og lerjorden fra Blangstedgaard har fikseringen været fra ca. 50 til 80 % af det tilførte kalium. Vådfikseringen af kalium er noget mindre end tørfikseringen, men korrelationen mellem de 2 laboratoriemetoder til bestemmelse af kaliumfikseringen er ret høj ($r = 0,90$).

Lerjord fra Blangstedgaard er tidligere anvendt til undersøgelse af forholdet mellem den beregnede og den målte stigning af Kt ved gødsning med kalium. Forsøgene blev udført i kar (Benjaminsen (1)) og ved markforsøg (E. Poulsen & S. Dalbro (15)). Jorden var uden plantevækst, og forskellen mellem den beregnede og den målte stigning i Kt blev anset som fikseret. Ved karforsøgene blev der tilbageholdt 50 % af den tilførte kaliummængde og ved markforsøgene 70 %.

Hvordan forholder det sig nu under naturlige forhold i marken, er fikseringen større eller mindre end den, som er fundet i laboratoriet? Ved laboratorieundersøgelsen blev der tilført en kaliummængde svarende til 2500 kg kalium pr. ha, som langt overstiger kaliumgødsningen i marken. Selvom fikseringen vokser med kaliumkoncentrationen, bliver der procentvis tilbageholdt mindst ved den største kaliumtilførsel. Endvidere får kaliumgødningen i marken lov at reagere i meget længere tid end ved laboratorieforsøg, og adskillige på hinanden følgende indtørringer og fugtninger

må antages at bevirke, at kaliumfikseringen i marken fortsætter lang tid efter gødskningen, selvom fikseringen ved laboratorieundersøgelsen stort set var ophørt efter 10 minutter. Modsat koncentrationen og tiden medvirker den homogene blanding af jordpartikler og kaliumsalt, som opnås ved laboratorieundersøgelsen, til en større fiksering af kalium i laboratoriet end i marken.

Man kan således vanskeligt på grundlag af en laboratorieundersøgelse vurdere kaliumfikseringens størrelse i marken. De anførte resultater tyder dog på, at der i de undersøgte lerjorde forekommer en ikke uvæsentlig fiksering af kalium såvel i muldlaget som i undergrunden.

Ifølge ligevægtsteorien skulle man forvente, at kaliumfikseringen var en hel del større i jord, som er udpint for kalium, sammenlignet med jord, der tilføres normale mængder. Dette er også tilfældet for Askov lermark (tabel 7), men forskellen mellem kaliumfikseringen i de kaliumgødede og ikke-kaliumgødede parceller er kun ca. 100 kg K pr. ha. Ved sammenligning af prøver fra forskellige lokaliteter (tabel 1) ses, at der for tørfikseringen af kalium i muldlaget er en forskel på indtil 1000 kg kalium pr. ha. Oprindelsen, den mineralogiske sammensætning og forvitningsstadiet betyder således meget mere for kaliumfikseringen end forskelle i jordens indhold af plantetilgængeligt kalium.

Desværre er vores viden om tilgængeligheden af fikseret kalium mangelfuld, men det må dog antages, at en del af det fikserede kalium kan frigøres og optages af planterne. Man kunne tænke sig, at det først blev udnyttet under forhold, hvor der var kaliummangel og derfor ikke optimale vækstbetingelser for planterne. I så fald ville det fikserede kalium kun have værdi under unormale gødskningsforhold, hvor vi er afskåret fra normal import af kaliumgødninger.

Der er således såvel fordele som ulemper ved fikseringen af kalium. Det vil afgjort være en fordel, at kalium fikseres på en eller anden måde, fremfor at det udvaskes. Derimod vil det

være mindre heldigt, hvis tilført kaliumgødning straks fikseres så stærkt, at planterne underforsynes med kalium.

Frigørelsen af ikke ombytteligt kalium foregår i jorden etapevis, således at en del af det oprindeligt ikke-syreopløselige kalium ved jordbestanddelenes forvitring efterhånden overgår i en tilstand, hvor det kan ekstraheres med 2 n saltsyre. Idet de kaliumgødede parceller benyttes som reference, viser resultaterne fra de fastliggende forsøg på Askov lermark (tabel 7), at udpiningen har fjernet ca. 330 kg pr. ha af det syreopløselige, ikke-ombyttelige kalium. Da afgrødeanalyser viser, at der i løbet af de 70 år, forsøget har varet, er fjernet ca. 1400 kg kalium pr. ha, må der herudover være frigjort $1400 \div 330 = 1070$ kg kalium pr. ha. Desuden foregår der for kalium såvel en bortførsel med drænvandet som en tilførsel med nedbøren, men de to poster i jordens kaliumhusholdning må, ifølge undersøgelser af Jensen, E. (5) og Jensen, J. (7), anses for næsten ens. Denne kaliumreserve var oprindelig ikke plantetilgængelig, men ved udpining er der sket en gradvis frigørelse til mere opløselige former, som efterhånden udnyttes af planterne.

Frigørelsen af ikke-syreopløseligt kalium har i sandjorden ved Studsgaard i de ikke kaliumgødede parceller stort set svaret til bortførslen med afgrøderne og udvaskningen. Der foreligger ikke afgrødeanalyser fra Studsgaardsforsøgene, og det er derfor ikke muligt at opstille en kaliumbalance på samme måde som for Askov lermark.

Umiddelbart skulle man forvente, at fikseringen af kalium resulterede i en forøgelse af jordens indhold af syreopløseligt, ikke-ombytteligt kalium. Undersøgelserne herover har kun værdi, når de udføres i forbindelse med mark- eller karforsøg, hvor kaliumfikseringen foregår over lang tid uden nogen voldsom fysisk eller kemisk påvirkning i modsætning til laboratorieforsøgene. En anvendt fremgangsmåde ved undersøgelse af fiksering og frigørelse i jorden af et næringsstof er at tilføre en isotop af grundstoffet, hvorefter man bekvemt kan måle isotopmængden i forskellige jordeks-

trakter og jordfraktioner efter forskellige tidspunkter fra tilførselen af isotopen. Denne teknik er ikke anvendelig overfor kalium, hvis isotop K^{42} har en halveringstid på 12,5 timer, og derfor ikke er egnet til markforsøg. For at kunne angive processerne i jorden for kaliums fiksering, frigørelse og udvaskning kunne foreslås balanceforsøg, hvor tilførslen og bortførslen af kalium blev fulgt over en længere år-række. Samtidig skulle jorden med passende mellemrum analyseres for Kt og indhold af syreopløseligt, ikke-ombytteligt kalium samt undersøges for kaliumfiksering.

For jorddyrkeren rejser sig naturligt spørgsmålet, om man under markforhold kan mindske fikseringen af tilført kalium. En praktisk gennemførlig mulighed herfor kan være at udbringe kaligødningen umiddelbart før vækstperiodens begyndelse fremfor om efteråret, idet fikseringsprocesserne i marken tager en vis tid. Heraf følger, at deling af kaliumtilførslen ad flere gange gennem vækstperioden yderligere ville mindske fikseringen, og dermed øge planternes mulighed for optagelse, men en sådan gødskningspraksis vil kun i de færreste tilfælde være økonomisk eller praktisk gennemførlig.

En mindskelse af fikseringen vil antagelig også kunne opnås ved anvendelse af tungtopløselige gødninger af en sådan art, at kalium opløses langsomt i løbet af vækstperioden, efterhånden som planterne får brug for det. Derimod skal man ikke forvente, at selv ret høje kaliumtal forhindrer, at en del af det tilførte kalium fikseres. Dette fremgår således af kaliumfikseringen i de kaliumgødede parceller (tabel 7) samt for nogle af de undersøgte arkivjorde, hvor prøver med høje kaliumtal fikserer ganske betragtelige mængder af kalium. Stærk kalkning vil uden tvivl forøge kaliumfikseringen.

Da vejrligets indvirkninger er de væsentligste årsager til frigørelse af kalium fra en ikke-plantetilgængelig til en plantetilgængelig form vil det under praktiske forhold næppe være muligt at påvirke omfanget af denne proces. Derimod må det formodes, at man gennem laboratoriemæssige bestemmelser af de lettere opløse-

lige, men ikke-ombyttelige kaliumreserver i jord vil kunne få værdifulde oplysninger om en jords kaliumleverende evne på længere sigt til supplement af kaliumtallet, der kun giver oplysning om kaliumtilstanden på kortere sigt.

Sammendrag

Nærværende beretning behandler spørgsmål vedrørende jordens fiksering og frigørelse af kalium. Litteraturgennemgangen viser, at en række fysiske og kemiske forhold i jordbunden (udtørring, tilstedeværende kationer og anioner og kaliumstatus) er bestemmende for størrelsen af såvel fikseringen som frigørelsen af kalium. Lerfraktionen synes at være den væsentligste kilde for fiksering og frigørelse af kalium, og lermineralernes variation kan henføres til deres strukturelle forskelligheder.

Resultaterne fra laboratorieforsøg med danske jorde fra forskellige lokaliteter viste, at kaliumfiksering kun i ringe grad forekom i sandjord. Lerjorde fikserede en betydelig del af det tilsatte kalium, og fikseringen var størst i undergrundsprøverne. Vådfikseringen var mindre end tørfikseringen, men korrelationen mellem de to fikseringer høj ($r = 0,89$). Kaliumfrigørelsen var størst i lerjorde, men også i sandjorde opløstes en del kalium ved ekstraktion med 2 n saltsyre. Glødning af jorden frigjorde mindre kalium end ekstraktion med 2 n saltsyre, men der var en høj korrelation mellem de to analysemetoder til bestemmelse af kaliumfrigørelsen ($r = 0,97$). Der var ingen sammenhæng mellem Kt og fikseringen af kalium, medens kaliumfrigørelsen var positivt korreleret med Kt (glødning $r = 0,58$, ekstraktion med 2 n saltsyre $r = 0,56$). Fikseringen og især frigørelsen af kalium var positivt korreleret med prøvernes lerindhold (glødning $r = 0,89$, ekstraktion med 2 n saltsyre $r = 0,86$), og kaliumindeks pr. 100 g ler gav en lavere korrelation end kaliumindeks beregnet pr. 100 g jord såvel mellem de to metoder til bestemmelse af fikseringen som mellem metoderne til bestemmelse af frigørelsen af kalium. Oprindelsen, den mineralogiske sammensætning og forvitringen var af større betydning for kaliumfikseringen end

forskelle i jordens indhold af ombytteligt kalium.

I de fastliggende forsøg på Askov lermark var fikseringen størst, men Kt og indholdet af syreopløseligt kalium mindst i de ikke-kaliumgødede parceller. Korrelationen mellem fiksering af kalium og henholdsvis Kt og kaliumfrigørelsen med 2 n saltsyre blev fundet til $\div 0,46$ og $\div 0,38$, medens korrelationen mellem Kt og syreopløseligt, ikke-ombytteligt kalium var 0,51. Der var ingen kaliumfiksering i sandjorden fra Studsgaard, og frigørelsen af syreopløseligt ikke-ombytteligt kalium var næsten ens for de fire forsøgsled.

De undersøgte kaolinit lermineraller havde en relativ ringe fiksering og frigørelse af kalium, medens fikseringen var meget større for illit. Kaliumfikseringen for vermiculit og montmorillonit var især stor ved glødning, og ekstraktion med 2 n saltsyre frigjorde betydelige mængder kalium fra de fleste lermineraller indenfor de to lertyper.

Summary

Fixation and release of potassium in Danish Soils

The present report deals with problems in fixation and release of potassium in Danish agricultural soils of different types and from different localities. It is known from the literature that several physical and chemical soil conditions (desiccation, presence of cations and anions, as well as potassium status) are important factors in extent of fixation as well as release of potassium-ions. The clay fraction seems to be the major site for these two processes, and the variation between clay minerals may be related to their structural differences.

The laboratory experiments showed that only a slight potassium fixation took place in sandy soils. Loam soils fixed a considerable part of added potassium, particularly in samples from the subsoil. »Wet fixation« (non-desiccated soil suspension) resulted in a smaller fixation than »dry fixation« (evaporation to dryness for 16 hours at 70° C) but the correlation between the results of the two methods was quite high ($r = 0.89$). Release of potassium was greatest in loam soils, but also in sand soils a certain amount of potassium was dissolved

by boiling with 2-N hydrochloric acid for 2 hours. Ignition of soil for 2 hours at 500° C resulted in a smaller potassium release than did extraction with hydrochloric acid, but again there was a high correlation ($r = 0.96$) between the results of the two methods.

The »potassium index« Kt¹ showed some positive correlation with potassium release ($r = 0.58$ by ignition, 0.56 by 2-N HCl-extraction), but there was no correlation with potassium fixation. This process and particularly the potassium release were positively correlated with the clay content of the soil samples ($r = 0.89$ by ignition, 0.86 by 2-N HCl-extraction). Calculation of Kt in the basis of 100 g clay instead of 100 g total soil showed lower correlation between the two methods for determination of fixation (»wet« and »dry«) as well as release of potassium (ignition and HCl-extraction).

Potassium fixation seemed to depend on geological origin, mineralogical composition and degree of weathering rather than on differences in soil content of exchangeable potassium.

Analysis of loam soil from permanent fertilizer experiments at Askov Experimental Station showed that fixation was strongest and contents of exchangeable (Kt) and HCl-soluble potassium were least in plots that had received no potassic fertilizer for more than 70 years. The following correlations were found:

Potassium fixation and Kt	$r = \div 0.46$
Potassium fixation and K-release (2-N HCl)	$r = \div 0.38$
Kt and acid-soluble non-exchangeable K	$r = 0.51$

No potassium was fixed in sand soil from the Studsgaard Experiment Station, and there seemed to be no difference in the release of non-exchangeable but acid-soluble potassium from plots under different treatment irrespective of potassium supply.

Kaolinite clay mineral showed a relatively small fixation and release of potassium while the fixation in illite was much stronger. Vermiculite and montmorillonite fixed potassium strongly, particularly after drying, and 2-N hydrochloric acid extraction released considerable amounts of potassium from most clays belonging to these two types of clay minerals.

As a whole the experimental results suggest that

¹⁾ The symbol Kt, in units of 10 p.p.m. K in air-dry soil, expresses the amount of potassium exchangeable against 0.5-M ammonium acetate.

several Danish soils are able to fix certain amounts of potassium added in ionic forms; this applies particularly to soils of high pH-value and rich in clay minerals and calcium. This process may be of advantage as well as disadvantage according to conditions, but if potassium is added to excess, its fixation is preferable to its loss by leaching.

Release of non-exchangeable potassium seems to contribute only to a minor extent so far as soils of normal potassium status are concerned, but under conditions where insufficient amounts of potassic fertilizers are given, the reserves in the soil will become of great importance for continued plant growth.

Litteratur

- (1) *Benjaminsen, Johs.*, 1954. – Undersøgelser over udvaskningen af fosforsyre og kalium i forskellige jordtyper. – Tidsskr. for Planteavl, 57 : 99-107.
- (2) *Ehlers, W., Meyer, B. & Scheffer, F.*, 1967. – Beitrag zur Bestimmung der Kalium-fixierung im Boden. – Landwirtsch. Forsch., 20 : 251-261.
- (3) *Evans, C. E. & Attoe, O. J.*, 1948. – Potassium-supplying power of virgin and cropped soils. – Soil Sci., 66 : 323-334.
- (4) *Fraps, G. S. & Fudge, J. F.*, 1939. – The availability of the potash of the soil as measured by pot experiments with corn. – Soil Sci. Amer. Proc., 4 : 205-208.
- (5) *Jensen, E.*, 1950. – Frigørelse og fastlægning af kalium i jorden. Licentiatafhandling, Landbohøjskolen bibliotek, København.
- (6) *Jensen, E.*, 1955. – The mineralogical composition of the finegrained fraction of some typical Danish agricultural soils. – Kgl. Vetr. Landbohøjsk. Årsskr., 13-32.
- (7) *Jensen, Jens*, 1962. – Undersøgelse over nedbørens indhold af plantenæringsstoffer. – Tidsskr. for Planteavl, 65 : 894-906.
- (8) *Joffe, J. S. & Levine, A. K.*, 1944. – Fixation of potassium in relation to exchange-capacity of soils: II Associative fixation of other cations, particularly ammonium. – Soil Sci., 63 : 151-158.
- (9) *Joffe, J. S. & Levine, A. K.*, 1946. – Fixation of potassium in relation to exchange-capacity of soils: III Factors contributing to the fixation process. – Soil Sci., 63 : 241-247.
- (10) *Kaila, A.*, 1967. – Potassium status in different particle size fractions of some Finnish soils. – Journ. Sci. Agr. Soc. Finland, 39:45-56.
- (11) *Kaila, A.*, 1967. – Release of nonexchangeable potassium from Finnish mineral soils. – Journ. Sci. Agri. Soc. Finland, 39 : 107-118.
- (12) *Kolterman, D. W. & Truog, E.*, 1953. – Determination of fixed soil potassium. – Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 17 : 347-351.
- (13) *Lamm, C. G.*, 1968. – Et dansk jordarkiv. – Ugeskrift for Agronomer, 261-266.
- (14) *Marel, H. W. van der*, 1959. – Potassium fixation a beneficial soil characteristic for crop production. – Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düng., 84 : 51-63.
- (15) *Poulsen, E. & Dalbro, S.*, 1962. – Forskellige jordtypers gennemtrængelighed for kalium og magnesium. – Tidsskr. for Planteavl, 66 : 50-74.
- (16) *Pratt, P. F.*, 1952. – Release of potassium from nonexchangeable forms from size fractions of several Iowa soils. – Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 16 : 25-29.
- (17) *Rasmussen, Kjeld & Jensen, S. Tovborg*, 1960. – Potash and potash release in Danish soils. – Kgl. Veter. Landbohøjsk. Årsskr., 88-122.
- (18) *Reitemeier, R. F., Holmes, R. S., Brown, I. C., Klipp, W. Loraine & Parks, R. Q.*, 1947. – Release of nonexchangeable potassium by greenhouse, Neubauer and laboratory methods. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 12 : 158-162.
- (19) *Reitemeier, R. F.*, 1951. – Soil potassium. – Advances in Agronomy, III : 113-164.
- (20) *Richards, G. E. & Mclean, E. O.*, 1963. – Potassium fixation and release by clay minerals and soil clays on wetting and drying. – Soil Sci., 95 : 308-314.
- (21) *Schachtschabel, P. & Köster, W.*, 1959. – Chemische Untersuchungen an Marschen, 3. Kaliumfixierung und Kaliumnachlieferung. – Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düng., 89: 148-159.
- (22) *Schachtschabel, P.*, 1961. – Fixierung und Nachlieferung von Kalium- und Ammonium-Ionen-Beurteilung und Bestimmung des Kalium-Versorgungsgrades von Böden. – Landwirtsch. Forsch., 15. Sonderh. 29-47.
- (23) *Schroeder, D. Hoffmann, W. E. & Reichenbach, H. Graf von*, 1961. Beziehungen zwischen dem Kalium-Ernährungszustand der Pflanzen und den Ergebnissen der Bodenuntersuchung. – Landwirtsch. Forsch., 15. Sonderh. 48-60.
- (24) *Semb, G. & Uhlen, G.*, 1955. – A comparison

- of different analytical methods for the determination of potassium and phosphorus in soil based on field experiments. – *Acta Agriculturae Scandinavica*, V : 44-68.
- (25) *Shuffelen, A. C. & Marel, H. W. van der*, 1955. – Potassium fixation in soils. – *Kalium Symposium Bern, 1955* : 157-198.
- (26) *Smits, G. W. & Pratt, P. F.*, 1952. – Exchangeable and nonexchangeable potassium as indexes to yield increases and potassium absorption by corn in the greenhouse. – *Soil Sci.*, 76 : 345-353.
- (27) *Wiklander, L.* 1949. – Fixation of potassium by clays saturated with different cations. – *Soil Sci.*, 69 : 261-268.
- (28) *Wiklander, L.* 1960. – Das Kalium in den landwirtschaftlichen Böden der Provinz Skåne. – *Socker-Handlingar II* 16, nr. 6, 57-70.
- (29) *Williams, D. E. & Jenny, H.*, 1951. – The replacement of nonexchangeable potassium by various acids and salts. – *Soil Sci., Soc. Amer. Proc.*, 16 : 216-221.