

# Kaliums tilgængelighed i danske jorder. 1. Studier over kvantitet - intensitet relationer

*The availability of potassium in Danish soils. 1. Studies on Quantity - Intensity relationships*

C. G. Lamm og M. H. Nafady

Kemisk Laboratorium A, Danmarks tekniske Højskole, Lyngby

## Indledning

Spørgsmålet om kaliums tilgængelighed er i tidernes løb søgt løst på mange måder, f.eks. ved gødningsforsøg eller empiriske jordekstraktioner med fortyndede syrer, saltopløsninger eller ionbyttermaterialer.

I senere tid er muligheden for at vurdere et næringsstofs tilgængelighed i jord ved forholdet mellem to ensladede eller produktet af to modsat ladede næringsstofioners aktiviteter i jordvæsken, som f. eks.  $a_K/\sqrt{a_{Ca}}$ , blevet undersøgt af bl.a. Woodruff (1956), Arnold (1962), Beckett (1964a) og Lamm og Andersen (1969). Et sådant forhold eller produkt mellem to aktiviteter er et mål for den relative lethed, hvormed ekvivalente mængder af to vilkårlige ioner kan fjernes fra jordvæsken ved f.eks. optagelse i planter og udgør en praktisk måde at udtrykke næringsstofintensiteten i jordvæsken.

En jords evne til at forsyne afgrøden med kalium og vedligeholde en forsyning på trods af optagelse og udvaskning afhænger af sammenhængen mellem og størrelsen af kvantiteten  $Q$  af tilstedeværende labilt kalium, d.v.s. opløst og ombytteligt kalium, og kaliumintensiteten  $I$ .

En forudsætning for aktivitetsforholdenes eller -produkternes brugbarhed som mål for næringsstofintensitet er dog, at den undersøgte jord tilfredsstiller Schofield's lov (Schofield 1947), således at de vigtigste processer, der bestemmer jordvæskens sammensætning, er ionbytningsprocesser. I praksis kræves således, at f.eks. aktivitetsforholdet  $a_K/\sqrt{a_{Ca+Mg}}$  i det jord-væske system, der undersøges, skal være konstant uafhængigt af den totale calciumkoncentration i jordvæsken op til ca. 0,06 M (Beckett 1964) samt af forholdet mellem jord og væske. Da  $Ca^{2+}$  og  $Mg^{2+}$  er de dominerende ioner i danske jorder, har man valgt at anvende et aktivitetsforhold, som i nævneren indeholder summen af disse to ioners aktiviteter.

Rystes en kendt mængde jord med en opløsning indeholdende et opløseligt kalium- og calciumsalt, vil der efterhånden indstille sig en ligevægt mellem f.eks. kalium i de faste jordpartikler og i opløsningen. Ved at måle koncentrationerne af kalium, calcium og magnesium (som de vigtigste ioner, der deltager i denne ligevægtsindstilling) i opløsningen efter ligevægt, kan ovenstående aktivitetsforhold (AR) beregnes, idet:

$$AR = \frac{a_K}{a_{Ca+Mg}} = \frac{c_K}{c_{Ca+Mg}} \cdot \frac{f_K}{f_{Ca+Mg}}$$

hvor  $a$  og  $c$  refererer til henholdsvis aktivitet og koncentration, og  $f$  til aktivitetskoefficient, der kan beregnes f.eks. ifølge Beckett (1965).

Rystes den samme mængde af jorden med opløsninger med varierende kaliumkoncentration, vil jorden ved ligevægtsstillingen enten frigøre eller binde en mængde kaliumioner,  $\Delta K$ . Fremgangsmåden ved fastlæggelse af  $Q-I$  relationen består netop i at bestemme  $\Delta K$  som funktion af ovenstående aktivitetsforhold i et antal ligevægtsopløsninger. Således rystes ifølge Beckett (1946b) og Tinker (1964) en prøve jord à 2,5 g og syv prøver à 5 g med opløsninger indeholdende 0,01 M  $CaCl_2$  og stigende mængder  $KCl$  ved 25°C. Disse forfattere har vist, at en rystetid på 30 min. er tilstrækkelig til opnåelse af ligevægt. Derefter centrifugeres suspensionerne, og i centrifugaterne bestemmes  $c_K$  flammefotometrisk og  $c_{Ca+Mg}$  ved titrering med EDTA. For hvert system beregnes derefter aktivitetsforholdet AR samt  $\Delta K$ , idet  $\Delta K$  er negativt, når jorden har frigjort kalium til opløsningen. Enheden for AR bliver  $(\text{mol/l})^{\frac{1}{2}}$ , og  $\Delta K$  udtrykkes ved enheden meq K/100 g jord. Afsættes i et koordinatsystem  $\Delta K$  som ordinat og AR som abscisse, opnås jordens  $Q-I$  relation, som illustreret i fig. 1.

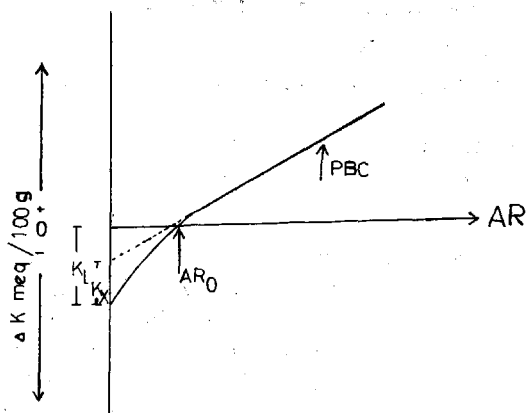


Fig. 1. Eksempel på en jords Q-I relation.

Q-I relationen viser sig at bestå af to dele:

a) en øvre, retlinet kurve, der ifølge Beckett og Nafady (1967) tilskrives en ionbytning til ikke-ionspecifikke pladser på plane overflader af lerpartiklerne. Denne linies hældning udtrykker jordens evne til at vedligeholde aktivitetsforholdet på trods af udtømmning ved optagelse eller udvaskning, og kaldes den potentielle stødpudekapacitet, PBC (Beckett 1964b).

b) en lavere, krumme kurve, der tilskrives ionbytning til ionbytende pladser med en vis specificitet over for kaliumioner. Disse pladser findes især på lerpartiklernes kanter (Beckett og Nafady 1967), og kaliumioner bundet hertil kaldes »specifikt kalium«. Mængden specifikt kalium kan groft vurderes ved at extrapolere den lineære og krumme kurve til  $AR = 0$ . Den krumme kurve skærer derved  $\Delta K$  akse i punktet  $K_L$  (se fig. 1), som er den mængde K, der er totalt ombytteligt med 0,01 M  $CaCl_2$ , medens differensen mellem  $K_L$  og det punkt på  $\Delta K$ , der afskæres af den rette linie, bestemmer mængden af specifikt K,  $K_x$ .  $K_x$  antages at være mindre tilgængeligt end  $K_L - K_x$ .

Formålet med dette arbejde var at efterprøve de ovenfor – som konsekvens af Schofield's lov opstillede to krav, idet variation af jord-vædske forholdet er sket ved blanding af jorden med syrevasket sand og variation af calciumkoncentrationen ved tilsætning af kalk.

## Experimenter og resultat

### JORD

Som eksempel er benyttet jordarkivets prøve nr. 5a udtaget i pløjelaget fra Abed Forsøgsstation. Denne jord har pH i 0,01 M  $CaCl_2 = 7,4$ , indeholder 1,1% organisk stof og 20,1% ler samt har en kationsbytningskapacitet på 25,2 meq/100 g ( $CaCl_2$  metode). Den indeholder 3,1 meq total K/100 g og 0,23 meq ombytteligt K/100 g ( $NH_4Ac$  metode).

### 1. Fortynding med sand

Jorden blev omhyggeligt blandet med syreudvasket sand, således at der fremkom 4 blandinger med henholdsvis 100, 75, 50 og 25% jord. I hver blanding bestemtes Q-I relationen, og resultaterne er vist i fig. 2a.

5 gram prøver af samme blandinger udvaskedes med 200 ml 1 M  $NH_4Ac$  til bestemmelse af ombytteligt K ( $K_{ex}$ ) og  $Ca + Mg$ ,  $((Ca + Mg)_{ex})$ . Andre 5 gram prøver af blandingerne blev mættet med  $CaCl_2$  ved pH 6 og derefter behandlet med en ammoniumacetat opløsning for at bestemme kationbytningskapaciteten CEC. Resultaterne er vist i tabel 1.

Resultaterne i fig. 2a og tabel 1 viser tydeligt, at alle blandinger har samme ligevægtsaktivitetsforhold,  $AR_0$ , ved  $\Delta K = 0$ .  $AR_0$  svarer således til en opløsning, hvis sammensætning ikke forandres efter kontakt med jorden. Fig. 2b, hvor resultaterne i fig. 2a er omregnet til 100% jord,

Tabel 1. Indflydelsen af arten og mængden af kationbytende pladser på Q-I relationen

% jord i jord-sand blandinger	$K_{ex}$ meq/100 g blanding	$(Ca + Mg)_{ex}$ meq/100 g blanding	CEC	PBC meq/100 g (mol/l) <sup>½</sup>	$K_x$ meq/100 g bland.	$K_L$	$AR_0$ (mol/l) <sup>½</sup>	$\frac{K_{ex}}{(Ca + Mg)_{ex}}$	$K_G$
100	0,23	23,1	25,2	32	0,4	0,24	0,0024	0,01	4,2
75	0,17	17,2	18,9	24	0,3	0,18	0,0024	0,01	4,2
50	0,13	11,6	12,3	16	0,2	0,12	0,0024	0,01	4,2
25	0,06	5,2	6,3	8	0,1	0,06	0,0024	0,01	4,2

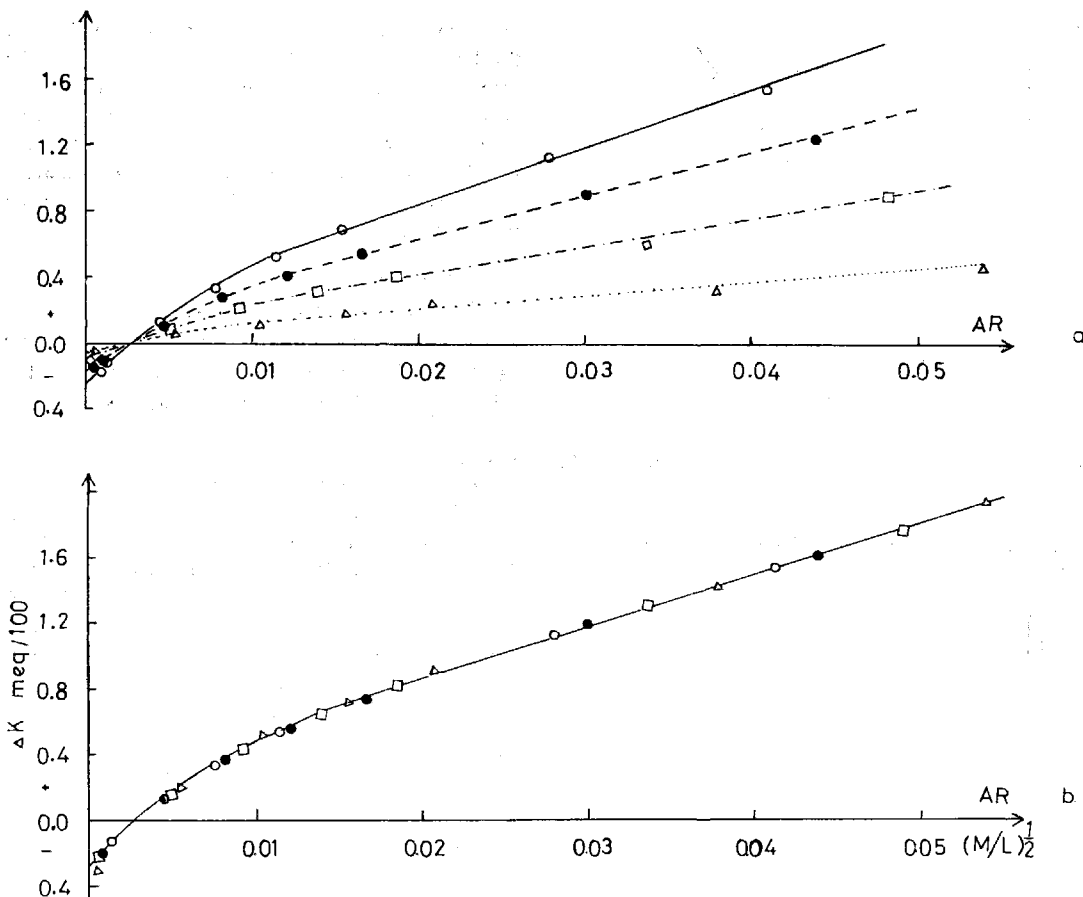


Fig. 2. Q-I relationerne for jord-sand blandinger indeholdende henholdsvis 100(○), 95(●), 50(□) og 25(△)% jord.

viser endvidere, at blandingeres Q-I relationer er sammenlignelige, og at jord-væske forholdet ingen indflydelse har på  $AR_0$ .

Endvidere viser resultaterne, at Q-I relationen afhænger af mængden af ionbytende pladser d.v.s. jordprocenten i blandingen. Således er de i tabel 1 givne værdier for parametrene PBC,  $K_X$  og  $K_L$  proportionale med jordprocenten i blandingerne. Gapon-konstanten (Gapon 1933), som er defineret ved den modificerede ligning:

$$\frac{K_{ex}}{(Ca+Mg)_{ex}} = K_G \cdot \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca+Mg}}}$$

er identiske for de fire blandinger, ligesom værdierne af venstre side af ovenstående ligning, som også vist i tabel 1. Fortyndingen af jord påvirker således ikke dens ionbytende egenskaber.

Fig. 3 viser, at der er meget god korrelation mellem PBC og CEC i blandingerne, og det er yderligere vist, at denne korrelation genfindes i alle jordarkivets jorder.

## 2. Tilsætning af kalk

Denne jord nr. 5a blev tilsat henholdsvis 2 og 5%  $CaCO_3$  og efter omhyggelig blanding fugtet med vand i 24 timer. Efter lufttørring bestemte Q-I relationen i disse prøver, og resultaterne er vist i fig. 4.

Af figuren fremgår, at kalkning ingen indflydelse har på Q-I relationen, der således er anvendelig som mål for denne jords kaliumstatus.

Dette forsøg er gentaget på flere andre danske jorder, og resultaterne bekræfter det ovenfor fundne.

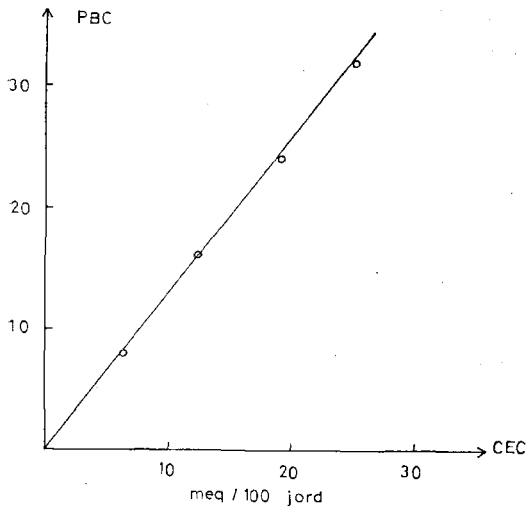


Fig. 3. Sammenhængen mellem blandingerne PBC og CEC.

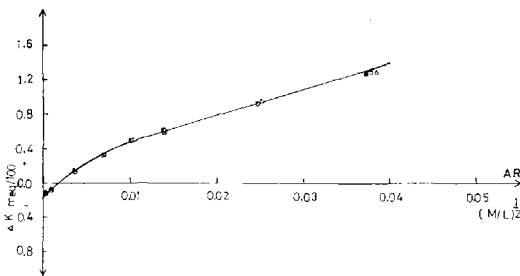


Fig. 4. Q-I relationen for jord 5a, ukalket (O), kalket med 2% (●) og 5% (Δ) CaCO<sub>3</sub>.

### Sammendrag

Undersøgte danske jorder vises at adlyde Schofield's lov, således at variationen af jord-væske forholdet ingen indflydelse har på aktivitetsforholdet  $a_K / \sqrt{a_{Ca+Mg}}$ . Hældningen af Q-I relationens retlinede stykke afhænger af mængden af kationsbytende pladser. Der er god korrelation mellem denne hældning og jordens kationsbytningsskapitet. Da jorderne er rige på calcium, øver kalkning ingen indflydelse på deres Q-I relationer. Q-I relationen kan derfor anvendes som mål for danske jorders kalium status.

### Summary

*The availability of potassium in Danish soils. 1. Studies on Quantity Intensity relationships.*

Danish soils examined obey Schofield's Ratio Law thus that the activity ration  $a_K / \sqrt{a_{Ca+Mg}}$  is independant

of variations of the soil-solution ratio. The slope of the linear part of the Q-I relations depends on the extent of the cation exchanging sites. There is good correlation between this slope of a given soil and its cation exchange capacity. As Danish soils are rich in calcium liming has no effect on their Q-I relations. Therefore, Q-I relations can be used to evaluate the potassium status in Danish soils.

### Erkendtlighed

Forfatterne ønsker her at takke Udenrigsministeriet for et stipendium til den ene af forfatterne samt Det danske Gødningskompagnis fond for midler, der muliggjorde denne undersøgelse.

### Referencer

- Arnold, P. W. (1962). The potassium status of some English soils considered as a problem of energy relationship. Proc. Fertilizer Soc. No. 72, 25-43.
- Beckett, P. H. T. (1964a). Studies on soil potassium I. Confirmation of the ratio law. J. Soil Sci. 15, 1-8.
- Beckett, P. H. T. (1964b). Studies on soil potassium II. The immediate Q/I relation of labile potassium in the soil. J. Soil Sci. 15, 9-23.
- Beckett, P. H. T. (1965). Activity coefficient for studies on soil potassium. Agrochimica 9, 150-154.
- Beckett, P. H. T. and Nafady, M. H. M. (1967). Potassium-calcium exchange equilibria in soils: The location of non-specific (Gapon) and specific exchange sites. J. Soil Sci. 18, 263-281.
- Gapon, E. N. (1933). Theory of exchange adsorption in soils. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 3, 144-152.
- Lamm, C. G. and Andersen, J. M. (1969). Plant nutrient availability in soils. I. Quantity-intensity relationships of phosphorus. Acta Agr. Scand. 19, 55-65.
- Schofield, R. K. (1947). A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution. Proc. 11th Intern. Congr. Pure Appl. Chem. (London) 3, 257-261.
- Tinker, P. B. (1964a). Studies on soil potassium III. Cation activity ratios in acid Nigerian soils. J. Soil Sci. 15, 24-34.
- Tinker, P. B. (1964b). IV. Equilibrium cation activity ratios and responses to potassium fertilizers of Nigerian oil palms. J. Soil Sci. 15, 35-41.
- Woodruff, C. M. (1955). Ionic equilibria between clay and dilute salt solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 36-40.

Manuskript modtaget i redaktionen den 1. september 1970.