

Kaliums tilgængelighed i danske jorder. 2. Studier over indstilling af ligevægte mellem kaliumfraktioner

The availability of potassium in Danish soils. 2. Studies on equilibrations between forms of potassium

M. H. Nafady* og C. G. Lamm

Kemisk Laboratorium A, Danmarks tekniske Højskole, Lyngby

Indledning

Jordens kaliumindhold kan inddeles i tre fraktioner:

- opløst kalium
- ombytteligt kalium
- ikke-ombytteligt kalium

Imellem disse fraktioner tilstræbes en ligevægts-tilstand, men hastigheden, hvormed ligevægten indstiller sig, varierer betydeligt afhængigt af, hvor stærkt bundet kalium er.

Den ombyttelige fraktion udgør størsteparten af jordens totale kaliumindhold. Baseret på den hastighed, hvormed K^+ her kan ombyttes og diffundere ud i jordvæsken, er det praktisk at skelne mellem en hurtig ombyttelig, en langsomme og en langsomt (eller vanskeligt) ombyttelig fraktion. Den opløste og hurtigt ombyttelige fraktion betegnes ofte som labilt kalium. Grænsen mellem disse tre ombyttelige fraktioner er naturligvis ikke skarp og vil helt afhænge af den anvendte forsøgsmetodik.

Jordens lermineraller har en mere eller mindre udtalt lagdelt struktur med kationudbytende evne såvel på de flader og kanter, der direkte er i kontakt med den omgivende jordvæske, som på overfladen mellem de enkelte lag. Afstanden mellem lagene (C-afstanden) afhænger af jordens indhold af vand og opløste salte. I sammentruk- ket tilstand har visse kationer af geometriske grunde ringere mulighed for ved diffusion at nå ind til de (interlamellare) kationbytende pladser end i expanderende lermineraller. Interlamellare pladser udviser derfor en vis specifi- citet, og kalium bundet hertil kan kaldes speci- fikt kalium (Lamm og Nafady 1971). Det er naturligt at henregne en del af fraktionen speci-

fikt kalium til den langsomme ombyttelige fraktion, på engelsk kaldet »intermediate« ka- lium (Nafady 1966).

Den i litteraturen ofte anvendte betegnelse, »fixeret kalium«, hentyder til, at denne fraktion ikke er direkte tilgængelig for planter. Fixeret kalium ombyttes og diffunderer derved så lang- somt, at planterne ikke får lejlighed til at ud- nytte det. Kaliums fixering og frigørelse i jord består således i overførsel af K^+ mellem hurtigt og langsomt ombyttelige fraktioner.

Metoder til at bestemme denne fixering eller frigørelse består sædvanligvis i ekstraktion af jorden under standardiserede betingelser med en relativ koncentreret saltopløsning, f.eks. NH_4Ac eller $CaCl_2$. En sådan opløsning kan dog tænkes at ekstrahere kaliummængder fra den langsomt ombyttelige fraktion, som i praksis er utilgængelige for planterne.

Matthews og Beckett (1962) har foreslået an- vendelsen af fortyndede opløsninger af omtrent samme sammensætning som jordvæsken til be- dømmelse af kaliums fixering til og frigørelse fra den langsomme ombyttelige fraktion. Ifølge deres fremgangsmåde bestemmes først Q-I rela- tionen (Lamm og Nafady 1971) efter så kort tids ekstraktion (30 min.), at kun den hurtigt om- byttelige kaliumfraktion vil kunne bidrage til ligevægtsopløsningernes aktivitetsforhold, AR.

En rystetid på 30 min. anses således repræsen- tativ for den hurtigt ombyttelige (og derfor umid- delbart plantetilgængelige) kaliummængde. For- søg med radioaktivt ^{42}K har yderligere vist, at en rystetid på få minutter er tilstrækkelig lang til vurdering af denne mængde, der ikke forandres, selv om rystetiden forøges til nogle timer.

Forøges rystetiden derimod til nogle døgn, vil også langsomme ombytteligt kalium deltage i

*) Gæst fra Assiut University, U. A. R.

ombytningen mellem jord og væske. Herved bliver det muligt at bestemme de under disse forhold deltagende kaliummængder som funktion af opløsningens kaliumintensitet, AR.

Metoden bygger på den forudsætning, at hvis en jordprøve rystes med en opløsning med ligevægtsaktivitetsforholdet AR_0 , sker der ingen nettooverførsel af kalium mellem jord og væske. Anvendes derimod opløsninger, hvis aktivitetsforhold er forskelligt fra AR_0 , vil en ligevægts-tilstand søges etableret med en nettooverførsel af kalium som følge. Denne forandring kan bestemmes for enhver værdi af aktivitetsforholdet og er et mål for det antal kationbytende pladser, der i det forøgede tidsrum har kunnet binde eller frigøre K^+ ved ionbytning med opløsningen.

Ifølge den anvendte metode rystes ens vægtmængder af jorden med samme rumfang 0,01 M $CaCl_2$ indeholdende varierende mængder KCl ved 20°C (Lamm og Nafady 1971). Fig. 1 illustrerer således opnåede Q-I relationer, idet rystetiden er varieret med en (ifølge anvendt terminologi) fixering eller frigørelse af kalium til følge.

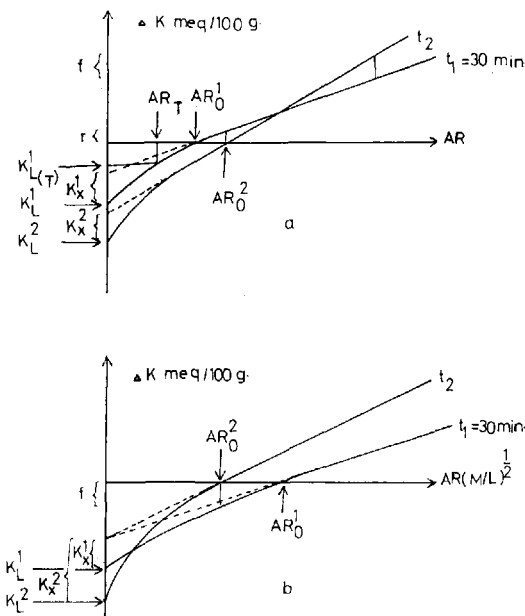


Fig. 1. Q-I relationerne for to jorder a og b ved rystetiderne $t_1 = 30$ min. og t_2 . Se tekst.

I figuren svarer kurverne mærket t_1 til Q-I relationerne for to forskellige jorder efter 30 min. rystning. Hver af disse kurver fastlægger det aktivitetsforhold, AR_0^1 , som en opløsning må have for ikke at forandres ved rystning i 30 min. med jorden. K_L^1 er tilsvarende den mængde hurtigt ombytteligt kalium, der må fjernes fra jorden for at reducere AR til nul under disse betingelser. K_L^1 repræsenterer således den totale mængde hurtigt ombyttelige kalium, der som forråd kan bringes i opløsning. I fig. 1a er endvidere indtegnet den tærskelværdi, AR_T , under hvilken planterne ikke længere kan optage kalium. $K_L^{1(T)}$ repræsenterer derfor en umiddelbart tilgængelig mængde kalium i denne jord. Ifølge Nafady (ikke publiceret) er AR_T af størrelsesordenen $0,0012$ (mol/l)^{1/2}.

Forøges rystetiden betydeligt, opnås Q-I relationer som kurverne mærket t_2 i figur 1. Disse kurvers stejlere hældning (højere PBC-værdier) genspejler det faktum, at ligevægtsindstillingen med opløsningen nu omfatter en større mængde ombytteligt kalium, idet også langsommere ombyttelige kaliummængder deltager. Sagt med hidtil anvendt terminologi er således fixeret kalium blevet frigjort. Af figuren ses de frigjorte kaliummængder at svare til $K_L^2 - K_L^1$, og her er K_L^2 den mængde kalium, der må fjernes for at reducere AR til nul.

K_L kan vises bestå af såvel specifikt, K_x , som ikke specifikt kalium, $K_L - K_x$. (Beckett og Nafady 1967, Lamm og Nafady 1971). Disse to formers relative mængder er afgørende for AR_0^2 's værdi i forhold til AR_0^1 . I fig. 1a er således illustreret en jord, hvor den forøgede rystetid har medført frigørelse af specifikt såvel som ikke-specifikt kalium. Ligevægtsaktivitetsforholdet AR_0^2 er derved større end AR_0^1 . Frigørelsen har her således ikke blot resulteret i en højere stødpudekapacitet (PBC), men også et forøget ligevægtsaktivitetsforhold. Denne frigørelse svarer til frigørelse af mængden $\Delta K = r$ ombytteligt kalium i 30 min. forsøget. Ved aktivitetsforhold større end AR-værdien i de to kurvers skæringspunkt er der tilsvarende sket en fixering (af f.eks. mængden $\Delta K = f$) som resultat af den højere rystetid.

Figur 1b illustrerer en jord, hvor frigørelsen alene omfatter specifikt kalium. Denne har medført en forhøjet stødpudekapacitet, men på grund af kurvernes form (og beliggenheden af AR_0 ¹) en formindsket AR_0 værdi, svarende til fixering af mængden $\Delta K = f$ ombytligt kalium i 30 min. forsøget.

Formålet med dette arbejde var at studere danske jorders fixering og frigørelse af kalium bl.a. ved denne metode, og at sammenligne fixerings- og frigørelsesegenskaberne mellem en naturlig og en udvasket jord.

Experimenter og resultater

1. Fixering og frigørelse af langsommere ombytligt kalium

De anvendte jorder, der er udtaget i pløjelaget, og nogle relevante analytiske data baseret på lufttørret og sigtet jord, er vist i tabel 1. Q-I relationerne for to af disse jorder blev foretaget ved rystetiderne 30 min., 10 og 25 døgn som vist i fig. 2 og 3.

Tabel 1. De anvendte jorder med relevante data

Jordar- kivets prøve nr.	Udtag- nings- sted	To- tal K meq K/100 g	K_{ex} Ler- indh. % %	Org. stof % %	CEC meq/ 100 g CaCl ₂	pH i 0,01 M CaCl ₂	
3 a	Aarslev	2,0	0,13	11,3	2,3	11,7	5,3
5 a	Abed	3,1	0,23	20,1	1,1	13,3	7,4
8 a	Blang- stedgd.	3,4	0,56	12,8	1,8	13,0	6,2

Jord nr. 3a har et relativt lavt indhold af ombytligt kalium, K_{ex} , (målt ved ekstraktion med M NH_4Ac) og et lavt ligevægtsaktivitetsforhold AR_0 . Kurverne skærer hinanden over AR -aksen, således at en forøget rystetid medfører en intensitetsforøgelse. De extrapolerede retlinede kurvestykker skærer ordinataksen i punkter, hvor $\Delta K > 0$, hvilket viser, at der i jorden findes specifikt ionbytende pladser, der endnu ikke er fyldt op med kalium. K_L har for rystetiderne t_1 , t_2 og t_3 værdierne ca. 0,07, 0,10 og 0,14 meq K/100 g jord, men tages der hensyn til tærskelværdien

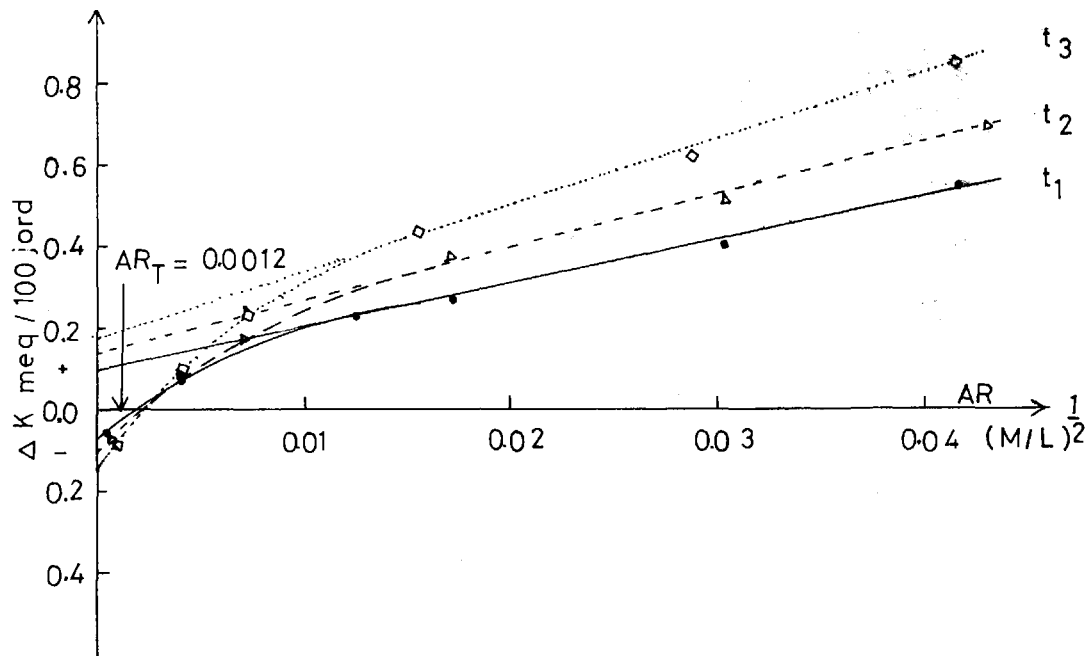


Fig. 2. Q-I relationerne for jord 3a ved rystetiderne $t_1 = 30$ min. (·), $t_2 = 10$ døgn (Δ) og $t_3 = 25$ døgn (◇)

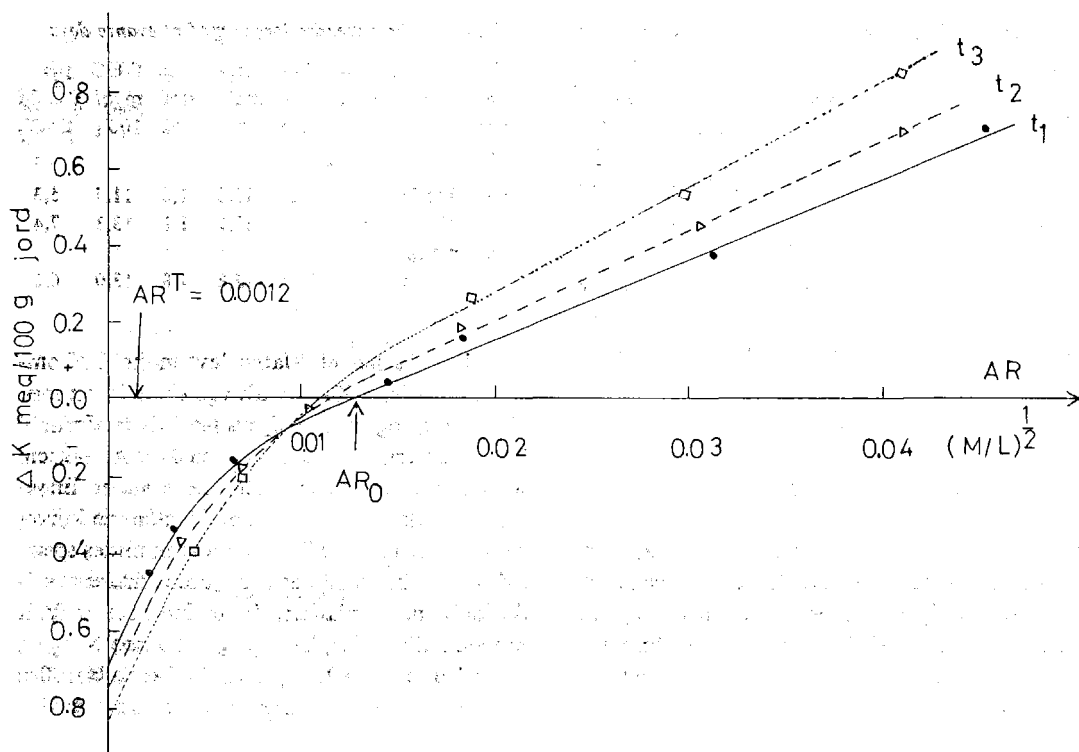


Fig. 3. Q-I relationerne for jord 8a ved rystetiderne $t_1 = 30$ min. (•), $t_2 = 10$ døgn (Δ) og $t_3 = 25$ døgn (◇).

$AR_T = 0,0012$, findes mængderne tilgængeligt kalium at være henholdsvis ca. 0,02, 0,04 og 0,07 meq/100 g. Den forøgede rystetid har således medført, at 0,02 meq tilgængeligt K/100 g er frigjort efter 10 døgn og 0,05 meq K/100 g efter 25 døgn. Omregnet svarer dette til en omtrentlig frigørelses hastighed på ca. 2 kg tilgængeligt K pr. hektar pr. døgn fra den langsomme ombyttelige fraktion.

Jord nr. 8a har et relativt højt indhold af K_{ex} og tilsvarende en høj AR_0 -værdi. De extrapolerede retlinede kurvestykker skærer ordinataksen i et punkt, hvor $\Delta K < 0$, hvilket viser, at frigørelsen af kalium som følge af den forøgede rystetid kun har omfattet specifikt kalium. Svarende til rystetiderne t_1 , t_2 og t_3 har K_L værdierne ca. 0,70, 0,78 og 0,85 meq K/100 g, men tages der hensyn til AR_T , er mængderne tilgængeligt kalium henholdsvis ca. 0,54, 0,60 og 0,71 meq K/100 g. Den forøgede rystetid har således med-

ført, at 0,06 meq K/100 g er frigjort efter 10 døgn og 0,17 meq K/100 g efter 25 døgn. Omregnet svarer dette til en omtrentlig frigørelses hastighed på 6-7 kg tilgængeligt K pr. hektar pr. døgn fra den langsomme ombyttelige fraktion.

I figur 4 ansueliggøres disse resultater ved en hydraulisk model. Denne består af to forbundne kar, hvor det venstre repræsenterer de langsomme og langsomt ombyttelige kaliumfraktioner og det højre den hurtigt ombyttelige fraktion (labilt kalium) her opfattet som en væske. Karrenes højde er målt i AR-enheder, og rumfanget af væsken er proportionalt med det tegnede areal. Forbindelsesrørets lysning er tegnet proportionalt med frigørelses hastigheden.

Tænkes planterødder, der vokser i det højre kar, kun at nå ned til værdien AR_T , ses, at den tilgængelige mængde kalium må være repræsenteret ved det skraverede areal mellem AR_0 og AR_T . Forskellen i de to jorders kaliumforsy-

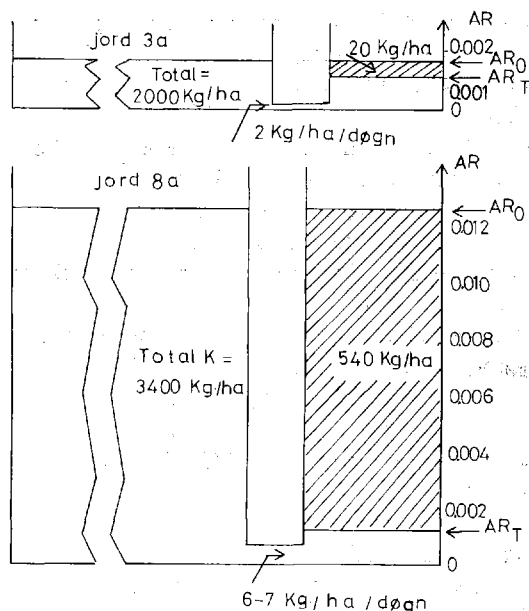


Fig. 4. Hydraulisk model. Se tekst.

nende evne bliver derved evident. Selv om således jord 8a kun indeholder 1,7 gange så meget totalt kalium som jord 3a, indeholder den 27 gange den umiddelbart tilgængelige mængde i 3a med en 7,4 gange større intensitetsparameter og en 3,5 gange større frigørelses-hastighed.

De her refererede forsøg vil — ligesom modellen — ikke kunne give oplysning om størrelsen af de reserver, hvorfra frigørelsen finder sted.

2. Kaliums fixering og frigørelse i udpint jord

Jord nr. 5a blev undersøgt på samme måde som ovenfor beskrevet, og resultaterne blev: $AR_0 = 0,0024$ (mol/l)¹ og K_L ca. = 0,24 meq K/100 g. En forøgelse af rystetiden til 30 døgn viste en frigørelses-hastighed på 1-2 kg tilgængeligt kalium pr. døgn fra den langsomme ombyttelig fraktion. Den umiddelbart tilgængelige kaliummængde var 120 kg pr. hektar. Rystning i 60 døgn forøgede ikke K_L ud over værdien efter 30 døgn.

Derefter blev jorden udpint for kalium ved nogle ekstraktioner med 0,5 M $CaCl_2$, hvorved dens totale kaliumindhold formindskedes med 7,7%. Efter lufttørring og bestemmelse af denne

prøves Q-I relationer fandtes $AR_0 = 0,0002$ (mol/l)¹. Da således $AR_0 < AR_T$, var al den umiddelbart tilgængelige kaliummængde fjernet ved udpiningen. En forøgelse af rystetiden til 30 eller 60 døgn medførte, at K_L forøgedes fra ca. 0,02 til ca. 0,06 meq K/100 g, men da AR_0 -værdien forblev konstant, skete ingen forøgelse af mængden af tilgængeligt kalium.

3. Frigørelse af langsomt (vanskeligt) ombytteligt kalium

Til undersøgelse af denne fraktion blev 5 g af jord nr. 5a i såvel naturlig som udpint tilstand rystet i 10 min. med 100 ml 0,5 M $CaCl_2$ ved pH 6. Centrifugatet blev dekanteret fra og analyseret for K, hvorefter jorden atter blev rystet med 100 ml 0,5 M $CaCl_2$ i 10 min. Ialt blev denne behandling gentaget seks gange. Resultaterne er gengivet i tabel 2.

Tabel 2

Jordprøve	Antal ekstraktioner					
	1	2	3	4	5	6
	Kumulativt ekstraherede kaliummængder meq/100 g					
5 a						
naturlig	0,216	0,324	0,399	0,447	0,495	0,543
5 a						
udpint	0,156	0,216	0,252	0,276	0,300	0,324

Resultaterne viser, at af den naturlige jord er der ialt ekstraheret 17,5% af det totale kaliumindhold, og af den udpinte jord 10,4% (hvtill kommer de ved udpiningen allerede ekstraherede 7,7%). Afsættes de ekstraherede mængder kalium som ordinat mod antallet af ekstraktioner som abscisse, opnås kurver (fig. 5) af samme udseende som fundet af Haagsma og Miller (1963), Matthews og Smith (1957) eller MacEwan og Matthews (1958). Disse viser, at ved de første ekstraktioner bringes alt labilt kalium samt nogenlunde ombytteligt kalium i opløsning. Fra den 3. ekstraktion bliver kurven retliniet svarende til en konstant opløst mængde pr. ekstraktion. Da der her er benyttet en 50 gange mere koncentreret opløsning af $CaCl_2$ end i forsøgene til bestemmelse af Q-I relationerne, er der grund til at

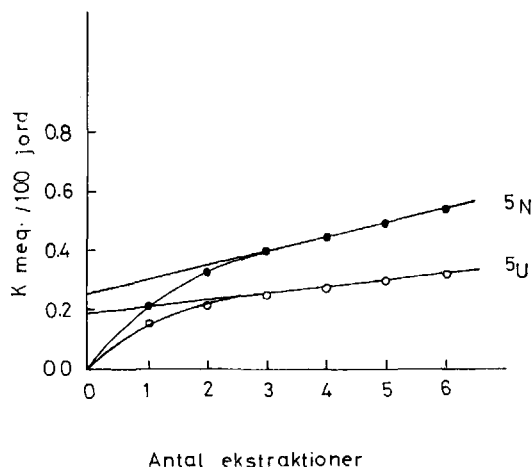


Fig. 5. Kumulativt opløste kaliummængder som funktion af antallet af ekstraktioner. Jord nr. 5a i naturlig (5N) og udpint (5U) tilstand.

antage en opløsning af kalium fra den langsomt (vanskeligt) ombyttelig fraktion. Som mål for denne frigørelsestastighed kan benyttes det rette kurvestykkets hældning, der for den naturlige jord svarer til 0,048 og for den udpinte jord 0,024 meq K/100 g pr. ekstraktion. Dette mål er naturligvis kun et empirisk mål for denne frigørelsestastighed, men kan benyttes til karakterisering af kalium i forskellige jordprøver.

Diskussion

Med tre jorder som eksempel er her illustreret, hvorledes de ombyttelige kaliumfraktioners størrelse og frigørelsestastighed kan undersøges i laboratoriet. Ved Q-I bestemmelsesmetoden studeres således primært den labile og langsommere ombyttelige fraktion, medens gentagne ekstraktioner med 0,5 M CaCl₂ er anvendt som en kvalitativ metode til bestemmelse af den langsomt (vanskeligt) ombyttelige fraktion.

Medens kaliums *tilgængelighed* her er målt ved (intensitetsparameteren) aktivitetsforholdet AR, er den *umiddelbart tilgængelige mængde* kalium udtrykt som mængden labilt kalium ved tærskelværdien AR_T. En diskussion af tærskelværdien er givet af Lamm et al. (1971). Til den umiddelbart tilgængelige mængde kommer den kalium-

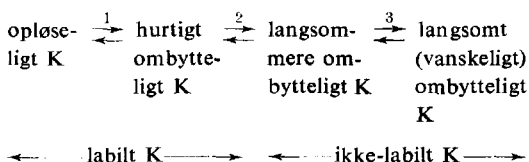
mængde, der frigøres med en bestemt *frigørelsestastighed* — en faktor, der må vurderes i forhold til afgrødens kaliumbehov under vækstperioden. Ifølge danske markforsøg i kløvergræs (Beretning 1969) er der således i gennemsnit bortført 113-436 kg K pr. hektar pr. år, og medens bortførelsen i byg og bederoer eller kløvergræs normalt andrager henholdsvis 40-45 og 240-260 kg K pr. hektar, bortfører et normalt sædskifte 130-150 kg K pr. hektar pr. år. Selv uden hensyntagen til en udvaskning viser disse tal, at frigørelsestastigheden spiller en væsentlig rolle for afgrødens forsyning med kalium.

Af resultaterne fra udpiningsforsøget fremgår, at ved dette er fjernet alt umiddelbart tilgængeligt kalium.

De her refererede forsøg har været udstrakt til også at omfatte flere andre danske jordprøver fra jordarkivet. Resultaterne herfra viser, at selv om K_L-værdierne og derfor de umiddelbart tilgængelige kaliummængder er relativt lave i sammenligning med f.eks. engelske eller ægyptiske jorder, er AR₀-værdierne meget høje ligesom frigørelsestastighederne fra de ikke-labile fraktioner. Derfor kan bortførelsen af kalium fra pløjelaget i danske jorder — afhængigt af de klimatiske betingelser — i almindelighed forventes at være relativt høj. I mange tilfælde bindes kalium i jorden under pløjelaget (Dissing Nielsen 1970), men i andre kan kalium måske udvaskes i relativt store mængder (Dam Kofoed og Lindhard 1968).

Resumé

Ligevægtsindstillingen mellem følgende kaliumfraktioner er blevet undersøgt i danske jordprøver fra jordarkivet:



Proces 1 kan studeres ved jordprøvernes Q-I relation efter 30 min. ekstraktion. Ved forøgelse af ekstraktionstiden til flere dage kan bidraget ifølge proces 2 undersøges. Med hensyntagen til

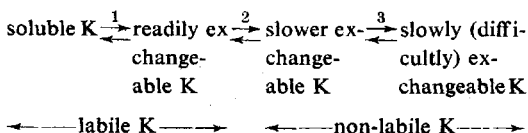
den tærskelværdi for intensitetsparameteren AR, under hvilken kalium ikke kan optages af afgrøden, kan mængden umiddelbart tilgængeligt kalium ligesom frigørelsesthastigheden fra den langsomme ombyttelige fraktion derved beregnes. Herved fandtes værdier mellem 20-540 kg umiddelbart tilgængeligt kalium pr. hektar og frigørelsesthastigheder mellem 1-7 kg kalium pr. hektar pr. døgn i pløjelaget. På tilsvarende måde kan fixeringen af tilført kalium undersøges ved enhver AR-værdi større end ligevægtsværdien AR_0 . Den umiddelbart tilgængelige mængde kalium fjernedes helt efter udpining af jorden med en 0,5 M $CaCl_2$ opløsning. Denne opløsning blev endvidere benyttet til ved gentagne ekstraktioner af den samme jordprøve at studere frigørelsesthastigheden fra den langsomt (vanskeligt) ombyttelige fraktion. Efter få ekstraktioner opnåedes en konstant frigørelse pr. ekstraktion som et empirisk mål for denne frigørelsesthastighed.

De her omtalte tilgængelighedsparametre er alle nødvendige for en vurdering af jordens evne til at forsyne planterne med kalium under vækstperioden. De opnåede resultater viser, at bortførelsen af kalium fra danske jorder ved optagelse eller udvaskning i almindelighed kan forventes at være relativt høj.

Summary

Title: The availability of potassium in Danish soils.
2. Studies on equilibrations between forms of potassium.

Equilibration between the following potassium fractions was investigated in a number of Danish soils:



Reaction 1 can be studied by using immediate Q/I relations after 30 min. extraction. By increasing the time of extraction to several days the contribution by reaction 2 can be investigated. Taking into account the threshold value of the intensity parameter, AR, below which potassium cannot be taken up by the crop, the amount of directly available potassium as well as the rate of release from the slower exchange-

able fraction can be evaluated. In this way values were found between 20-540 kg directly available potassium per hectare and rates of release between 1-7 kg potassium per hectare per day in the plough layer. Fixation of added potassium is correspondingly evaluated at any AR-value bigger than the equilibrium value AR_0 . The directly available amount of potassium was completely removed by depleting the soils with 0.5 M $CaCl_2$ solutions. These solutions were further used in repeated extractions of these soils in order to study the rate of release from the slowly (difficultly) exchangeable fraction. After few extractions a steady rate of release per extraction was obtained, which was used as an empirical measure of this rate of release.

The availability parameters mentioned here are all necessary in order to evaluate the ability of the soil to provide the crop with potassium during the growth period. The results obtained show that removal of potassium from Danish soils by uptake or leaching normally can be expected to be relatively high.

Litteratur

- Beckett, P. H. T. og 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.
- Beretning (1969): Beretning om Fællesforsøg i Landbo- og Husmandsforeningerne, p. 180.
- Dam Kofoed, A. og Lindhard, J. (1968): Mineralstofbortførsel fra græsdykket jord i lysimetre. *Tidsskr. for Planteavl* 72, 417-437.
- Dissing Nielsen, J. (1970): Fiksering og frigørelse af kalium. *Tidsskrift for Planteavl* 74, 24-43.
- Haagsma, T. og Miller, M. H. (1963): The release of non-exchangeable K to cation exchange resin. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27, 153.
- Lamm, C. G. og Nafady, M. H. (1971): Kaliums tilgængelighed i danske jorder. 1. Studier over kvantitet-intensitet relationer. *Tidsskr. Planteavl* (in press).
- Lamm, C. G., Nafady, M. H. og Tjell, Chr. (1971): Factors governing plant nutrient availability in soils and nutrient uptake in plants. *International symposium on soil fertility evaluation* (in press).
- Matthews, B. C. og Smith, J. A. (1957): A percolation method for measuring the K supplying power of soils. *Can. J. Soil Sci.* 37, 21.
- Matthews, B. C. og Beckett, P. H. T. (1962): A new procedure for studying the release and fixation of potassium. *J. Agr. Sci.* 58, 59-64.

McEvan, H. B. og Matthews, B. C. (1958): Rate of release of non exchangeable K by Ontario soils. Can. J. Soil Sci. 38, 36.

Nafady, M. H. (1966): D: Phil. Thesis. Studies on equilibria between forms of soil potassium. Oxford University.

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.

Manuskript modtaget i redaktionen den 11. september 1970.