

Statens Planteavls-Laboratorium (Aage Henriksen)
Jordbundskemisk afdeling (Jens Jensen)

Jordens uorganiske fosforforbindelser

Inorganic phosphor compounds in soil

J. Dissing Nielsen

Resumé

Den uorganiske P-reserve i nogle jorde fra samme lokalitet, men henholdsvis P-gødet og ikke P-gødet gennem adskillige år, blev fraktioneret i P(Al), P(Fe) og P(Ca). I svagt sure og neutrale jorde fandtes P-reserven især som P(Al) og P(Fe), og de jorde, som var gødet med superfosfat, havde et større indhold af P(Al) og P(Fe) end de ikke P-gødede jorde. Opløseligheden ved gradienteluering (pH gradient) var større for P(Al) end for P(Fe). I de kalkholdige jorde var P-reserven især bundet som P(Ca), der for størstepartens vedkommende blev frigjort ved gradienteluering. Der var ingen sammenhæng mellem elueringen af Al og Fe over for frigørelsen af P(Al) og P(Fe). Sorptionen af P var størst i de jorde, som havde det største indhold af 0,1 n HCl opløseligt Al. Det fremgik af undersøgelserne, at P-reservens opløselighed målt ved gradienteluering er større i de P-gødede end i de ikke P-gødede jorde.

Indledning

Ved gødskning af jorden med fosfor (P) optager planterne det første år fra 10 til 30 pct. af det tilførte, medens resten omdannes og fastholdes i jorden. Man interesserer sig derfor for hvilke forbindelser af P, der findes i jorden, og hvordan det tilførte reagerer i jorden under forskellige fysiske og kemiske forhold. Samtidig søger man at videreudvikle jordanalysemetoder, som kan være vejledende for jordbrugerens ved planlægning af P-gødsningen.

Nærværende undersøgelse har haft til formål at undersøge opløseligheden ved gradienteluering af jordens P-fraktioner, således som de fremkommer ved *Chang & Jackson* (1957) metoder, hvor jord-P adskilles i forbindelser af henholdsvis aluminium-fosfor P(Al), jern-fosfor P(Fe) og calcium-fosfor P(Ca). Desuden undersøgtes sammenhængen mellem sorptionen af letopløseligt P, og jordens indhold af aluminium (Al) og jern (Fe).

Fosforforbindelser i jorden

I jorden findes P i uorganiske forbindelser som letopløselige salte med kationerne NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} og Mg^{2+} , men mest som tungtopløselige fosfater, hvor kationen er Al, Fe eller Ca. Fosfor adsorberes også til Al- og Fe-hydroxider og lermineraller ved ombytning med OH-gruppen (*Scheffer & Schachtschabel*, 1966), (Al, Fe-hydroxider) $\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = (\text{Al, Fe-oxider}) \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{OH}^-$.

Uorganisk P i jorden kan henføres til 5 grupper: ombytteligt -, Al-, Fe- og Ca-fosfor samt uorganisk P (Fe), der først opløses efter reduktion (*Chang & Jackson*, 1957). De udarbejdede et analysesystem, hvorefter jorden i nævnte rækkefølge blev ekstraheret med: 1. 1 n NH_4Cl , ombytteligt P; 2. neutral 0,5 n NH_4F , P(Al); 3. 0,1 n NaOH , P(Fe); 4. 0,5 n H_2SO_4 , P(Ca); 5. 0,5 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -citrat, uorganisk P(Fe) opløselig efter reduktion. Analysemetoden blev afprøvet over for rene mineraler af

P(A1), P(Fe) og P(Ca). Det sidste P-mineral, apatit, var næsten uopløseligt i såvel 0,5 n NH₄F som 0,1 n NaOH, medens A1- og Fe-fosfater opløstes en del i 0,5 n H₂SO₄. Rigtigheden af denne analysemetode er diskuteret bl.a. af *Vahtras & Wiklander* (1970) og *Kaila* (1965), der anfører, at NH₄F vil kunne ekstrahere Ca-fosfater, således at jordens indhold af Ca-fosfater bliver undervurderet. *Chang & Jacksons* metode har trods alt haft stor anvendelse ved undersøgelse af jordens uorganiske P-forbindelser, men resultaterne bør vurderes med en vis kritik, især når det drejer sig om jorde, der for nylig er tilført P-gødning.

En stor del af jord-P (40 til 70 pct. i agerjord), *Damsgaard-Sørensen* (1946), antages at

herpå. I almindelighed bestemmer man ikke ved jordbundsanalyser indholdet af organiske P-forbindelser, idet deres optagelse forudsætter, at de forinden er hydrolyseret til uorganiske forbindelser.

Jordene

Til forsøgene er brugt dels jorde fra arkivsamlingen og dels jorde fra landbrugsorganisationernes økonomiforsøg med P og K. I tabel 1 er angivet arkivjordenes oprindelse og nummerering. Andre analysedata for jordene er givet af *Lamm* (1972). Til sorptionsforsøgene anvendtes jorde med et lavt Ft, mindre end 5,0. Analysedata for disse jorde er anført sammen med forsøgsresultaterne i tabel 5.

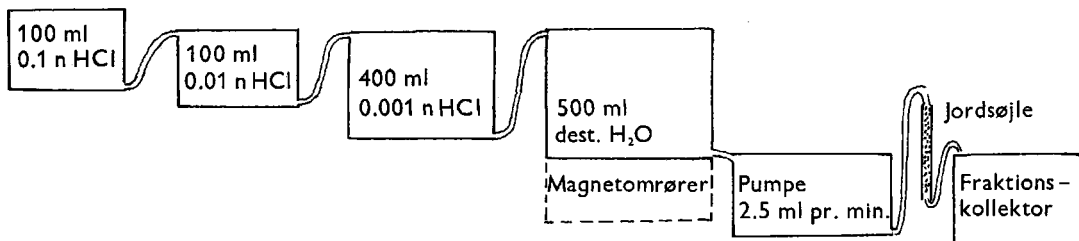
Tabel 1. Data for de anvendte jorde
Facts about the employed soils
Jorddybde: a. 0-20 cm; b. 20-50 cm; c. 50-100 cm.
Soil depth.

Lokalitet	Arkiv nr.	Anlægsår for forsøg	Gødskning	Ft	Rt
<i>Locality</i>	<i>Sample nr.</i>	<i>the experiment</i>	<i>Fertilization</i>		
Abed	5a		normal P	10,4	8,0
	5b			7,0	8,1
	5c			10,3	8,3
Blangstedgaard	6a	1922	ingen P	5,4	5,9
	9a	1922	P	7,4	6,3
Studsgaard	28a	1917	ingen P	3,0	5,7
	29a	1917	P	6,2	5,7
Tylstrup	32a	1926	ingen P	8,2	6,1
	32b			5,9	5,8
	32c			5,7	5,2
	33a	1926	P	11,1	5,9
	33b			7,1	5,6
	33c			5,7	5,3
Virumgaard	38a	1915	ukalket	15,0	4,7
	39a	1915	kalket	11,2	6,9
Ribe	46a	1956	ingen P	12,6	7,1
	47a	1956	P	18,2	7,0

være bundet i organiske forbindelser d.v.s. mere eller mindre omsatte planterester. Forholdet mellem uorganisk og organisk P i jorden ændrer sig næppe ved gødskning med P gennem flere år. I det mindste er der ingen danske eller udenlandske undersøgelser, som tyder

Analysemetoder

Chang & Jacksons metode anvendtes til fraktionering af jordens uorganiske P i ombytteligt-P; aluminium-P, P(A1); jern-P, P(Fe) og calcium-P, P(Ca). Ved denne metode ekstraheres jorden succesivt med følgende ekstraktionsmid-



Figur 1. Gradienteluering. Gradientelution.

ler: 1. 1 n NH_4Cl ; 2. 0,5 n NH_4F pH 7,0; 3. 0,1 n NaOH og 4. 0,5 n H_2SO_4 .

Gradienteluering, *Avnimelich & Hagin* (1965), *Lamm* (1968), blev anvendt til bestemmelse af P-forbindelsernes opløselighed. En skematisk opbygning af gradienten er vist i fig. 1. Jordsøjlen bestod af 2,5 g rent sand nederst, 5 g jord og igen 2,5 g sand. Mellem lagene af sand-jord-sand blev anbragt en skive filtrerpapir. Søjleens diameter var 1,5 cm og højden ca. 5 cm.

Eluaterne blev opsamlet i fraktioner à 25 ml og elueringshastigheden var 2,5 ml pr. min. Ved bestemmelserne af eluaternes indhold af Al og Fe blev fraktionerne samlet fra 1 til 4, 5 til 8 o.s.v. Elueringen blev afbrudt, efter at $\frac{1}{2}$ eller 1 liter af gradienten var løbet gennem jordsøjlen. Jorden blev derefter lufttørret, og det uorganiske P fraktioneret i ombytteligt P, P(Al), P(Fe) og P(Ca).

Al og Fe ekstraheret med 0,1 n HCl: 5 g jord ekstraheredes i 2 timer med 100 ml 0,1 n HCl, og ekstrakterne filtreredes, og Al og Fe målt efter passende fortynding.

P-sorption: Metoden, der blev brugt ved bestemmelse af jordens P-sorption, er angivet af *Bache & Williams* (1971). For de fleste jorde blev sorptionen kun undersøgt ved tilsætning af 1 P-mængde, 100 ppm. 5 g jord blev afvejet og tilsat 100 ml 0,01 m CaCl_2 indeholdende 0,5 mg P svarende til 100 ppm i jord. Opslemningen rystedes i 16 timer, og efter filtrering bestemtes P-sorptionen som forskellen mellem den tilsatte mængde og filtraternes P-indhold. P ekstraheret med 0,01 m CaCl_2 var ubetydelig i disse P-fattige jorde sammenlignet

med sorptionen og der blev ikke korrigeret for jordens indhold af letopløseligt P.

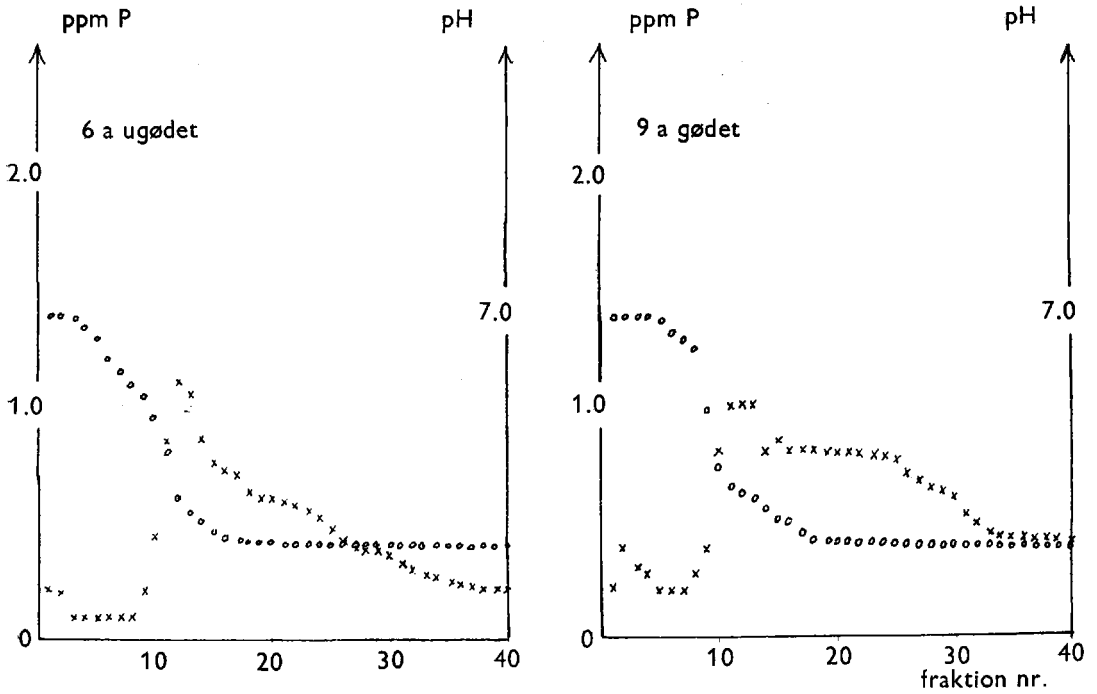
Ved P-bestemmelsen anvendes ascorbinsyre som reduktionsmiddel, og metoden er beskrevet af J. Dissing Nielsen (1968). Al målt kolorimetrisk ved eriochrome cyanine-R metoden, (*Methods of Soil Analysis*, 1965). Fe målt kolorimetrisk efter orthophenantroline-metoden, som angivet af *Schuffelen et al.* (1961).

Resultater

P-opløselighed og pH: Figur 2a viser pH og de frigjorte mængder af P i eluaterne som funktion af fraktionsnummeret for P-gødet og ikke P-gødet jord fra Blangstedgaard. Tilsvarende er vist i figur 2b for jord fra Tylstrup.

Det fremgår af kurverne, at koncentrationen af P i eluaterne stiger med faldende pH, og at den store stigning i P-opløselighed opstår, når pH falder til omkring 3. Jorden fra Blangstedgaard indeholder større mængder af opløseligt P(Ca) end jorden fra Tylstrup, og i den sidste hidrører det opløste P dels fra P(Fe) men især fra P(Al) såvel i den gødede som ugødede parcel.

P-reservernes opløselighed i P-gødede og ikke P-gødede jorde: I tabel 2 er opløseligheden af jord-P sammenlignet for nogle jorde, hvor der er et P- og et ikke P-gødet forsøgsled. Resultaterne viser, som det kunne forventes, at de gødede forsøgsled i alle tilfælde har en større total P-reserve end de ugødede. Men det fremgår tillige af tabellen, at P-reserven målt ved den anvendte laboratoriemetode i de fleste jorde har en større opløselighed i de gø-



Figur 2a. Frigørelse af P ved eluering med pH-gradient.
 Release of P by elution with a pH-gradient solution. Blangstedgaard 6a unfertilized and 9a fertilized with P.
 Abscisse: Fraction No. Ordinate: P-concentration \times ——— \times and pH \circ ——— \circ .

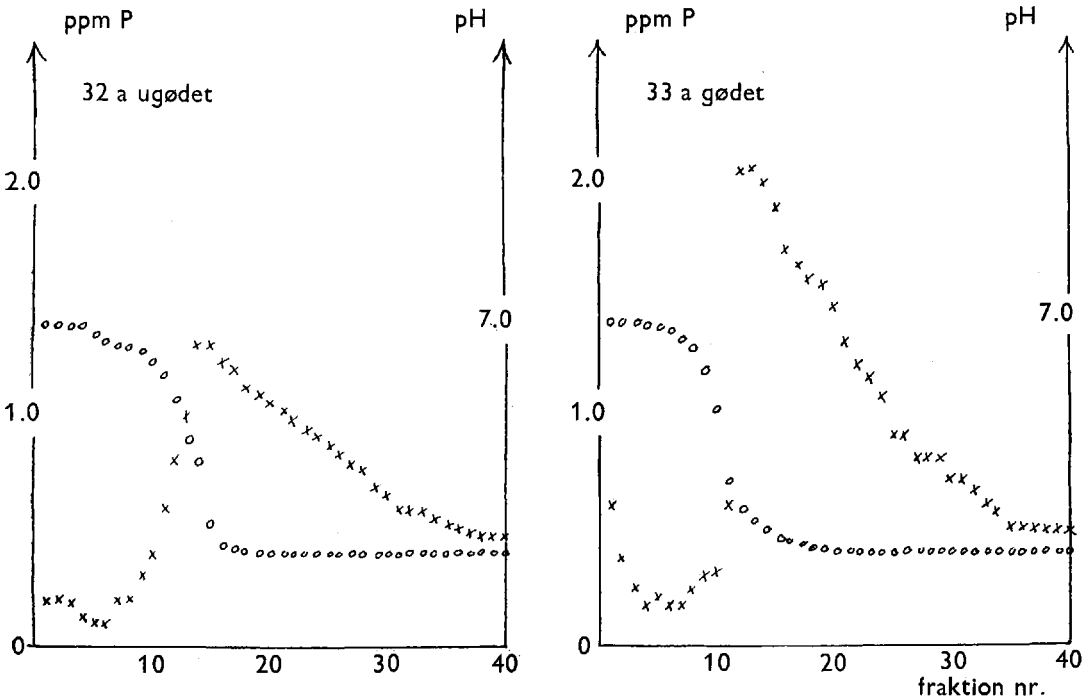


Fig. 2b. Frigørelse af P ved eluering med pH-gradient.
 Release of P by elution with a pH-gradient solution. Tylstrup 32a unfertilized and 33a fertilized with P.
 Abscisse: Fraction No. Ordinate: P-concentration \times ——— \times and pH \circ ——— \circ .

Tabel 2. Frigørelse ved gradienteluering af uorganisk P i P-gødede og ikke P-gødede jorde. Kumulativ P-frigørelse i mg pr. 100 g jord og relativt i pct. af uorganisk P, som er bestemt ved svovlsyre metoden.

Gradientelution and release of inorganic P from soils fertilized and not fertilized with P.

		Uorg. P i jorden før elueringen <i>Inorganic P in soil before elution</i>		Elueret med <i>Elution with</i>						Uorg. P i jorden efter elueringen <i>Inorganic P in soil after elution</i>			
		mg P		$\frac{1}{4}$ liter		$\frac{1}{2}$ liter		$\frac{3}{4}$ liter		1 liter		mg P rel.	
				mg P	rel.	mg P	rel.	mg P	rel.	mg P	rel.		
6a	ingen P	16,1		0,4	3	4,4	27	6,6	41	7,7	48	8,3	52
9a	P	22,2		2,0	9	6,1	28	9,6	43	11,5	51	10,9	49
28a	ingen P	9,0		0,5	5	1,5	17	3,2	36	4,5	51	5,3	58
29a	P	18,5		2,1	10	5,4	29	8,5	46	10,3	56	9,0	49
32a	ingen P	24,6		1,0	4	6,3	26	9,8	40	12,9	52	11,4	46
33a	P	33,3		1,4	4	9,7	29	14,5	44	17,3	52	14,6	44
46a	ingen P	37,8		3,9	10	5,7	15	7,5	20	9,2	24	28,5	75
47a	P	54,6		2,8	5	7,6	14	10,2	19	12,6	23	40,5	74

dede end i de u-gødede led. Det viser sig ved, at en større procentdel af det totale uorganiske P-indhold er frigjort fra de P-gødede end fra de ikke P-gødede forsøgsled af samme jord; i de fleste tilfælde med den største forskel opnået i de første fraktioner. I 46 a og 47 a har den relative opløselighed stort set været den samme uanset gødskningen.

Opløseligheden af P(Al), P(Fe) og P(Ca): Der blev undersøgt nogle jorde fra samme lokalitet men henholdsvis P- og ikke-P-gødet gennem adskillige år. Ligeledes indgik der et kalket og et ukalket forsøgsled. Resultaterne heraf er vist i tabel 3.

Tabel 3. Fraktionering af jordens uorganiske P-forbindelser. Jordprøverne elueret med henholdsvis 0, $\frac{1}{2}$ eller 1 liter af pH gradienten.

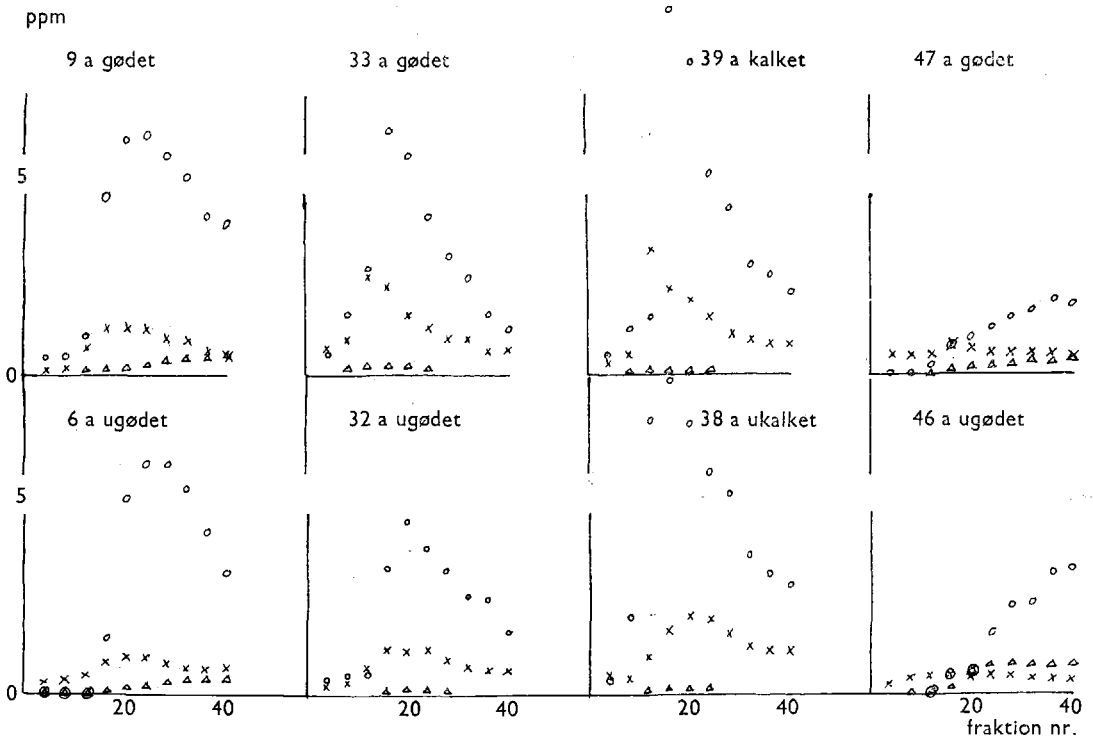
Fractionation of inorganic soil-P. Soil samples elution with 0, $\frac{1}{2}$ or 1 litre of pH gradient.

		5 g jord elueret med		mg P/100 g jord									
		5 g soil elu-		mg P/100 g soil									
		tion with P(Al)		P(Fe)	P(Ca)	Sum							
5a	normal P	0	6,2	7,9	17,5	31,6	46a	ingen P	0	4,6	25,6	9,6	39,8
		$\frac{1}{2}$	7,1	7,8	4,5	19,4			$\frac{1}{2}$	6,0	25,7	4,5	36,2
		1	7,1	8,0	3,6	18,7			1	6,5	25,8	3,6	35,9
5b		0	1,3	0,6	14,8	16,7	47a	P	0	10,9	36,0	9,6	56,5
		1	2,7	0,9	12,3	15,9			$\frac{1}{2}$	12,0	35,8	4,0	51,8
5c		0	0,9	0	22,2	23,1			1	12,4	37,7	4,1	54,2

Frigørelsen af P ved ekstraktion med 1 n NH_4Cl var i de fleste jorde mindre end 1 mg pr. 100 g jord eller ca. 1 pct. af indholdet af uorganisk P. Da usikkerheden var af samme størrelsesorden er indholdet af ombytteligt P ikke angivet i tabellen.

I jorden fra Blangstedgaard er der kun lidt P(Al) såvel i den gødede som den ugødede jord. Gødsningen har øget indholdet af Al-bundet P fra 2,0 til 4,6 mg pr. 100 g jord, men ved elueringen udvaskes det Al-bundne gødnings P. Størsteparten af det uorganiske P har været bundet som P(Fe) og P(Ca). Det meste af det tilførte P er aflejret som P(Fe), og en del af dette er ikke frigjort ved elueringen. I jorden fra Blangstedgaard er indholdet af P(Ca) det samme uanset gødsningen, men størstedelen af det Ca-bundne P var opløseligt ved elueringen.

I sandjorden fra Tylstrup er der bundet mere P i Al-fraktionen end i jorden fra Blangstedgaard. Ved gødsningen er P(Al) steget fra 14,1 til 19,9, men det tilførte P, som er bundet til Al, elueres med pH gradienten, således at indholdet af P(Al) efter elueringen er det samme i den P-gødede og den ikke-P-gødede parcel. Ved gødsningen bindes der også en del P(Fe), men ikke stærkere end at det frigøres ved elueringen, og indholdet af P(Fe) efter elueringen er næsten det samme i den P-gødede og den ikke-P-gødede jord. Begge jorde indeholder kun lidt P(Ca), som opløses omtrent fuldstændigt ved elueringen. I jorden fra 20 til 50 cm og 50 til 100 cm er indholdet af P(Al), P(Fe) og P(Ca) det samme uanset gødsningen, og det tilførte P er således bundet i muldlaget 0 til 20 cm. P i de øverste 20 cm er mere opløseligt end P i undergrunden. Det



Figur. 3. Koncentration af P, Al og Fe i eluatfraktionerne.

Concentration of P, Al and Fe in the elution fractions. 6a, 32a and 46a unfertilized; 9a, 33a and 47a fertilized with P; 38a unlimed and 39a limed.

Abscisse: Fraction No. Ordinate: P \times ——— \times , Al \circ ——— \circ and Fe Δ ——— Δ .

Tabel 4. Ekstraktion med 0,1 n HCl af Al og Fe sammenlignet med frigørelse af Al, Fe, P(Al) og P(Fe) ved gradienteluering.
Extraction of Al and Fe with 0,1 n HCl compared with release of Al, Fe, P(Al) and P(Fe) by gradientelution.

Arkiv jord Sample nr.	mg/100 g jord mg/100 g soil					
	Eluering Elution	Ekstraktion Extraction	Frigørelse Release	Eluering Elution	Ekstraktion Extraction	Frigørelse Release
	Al	Al	P(Al)	Fe	Fe	P(Fe)
5a	62	165	0	7	19	0
5b	24	18	0	0	0	0
5c	31	20	0	0	0	0
6a	63	59	0	13	19	3,5
9a	71	64	1,8	14	18	3,7
32a	44	66	7,2	2	11	2,3
32b	83	150	7,0	2	11	2,4
32c	100	159	3,8	3	11	0,1
33a	49	66	13,9	4	15	7,5
33b	72	119	6,3	5	12	1,9
33c	90	186	2,4	4	10	1,1
38a	92	148	11,1	2	14	2,4
39a	93	143	11,6	2	11	2,6
46a	32	108	0	22	30	0
47a	20	107	0	10	30	0

samme gælder P fra 20 til 50 cm sammenlignet med det fra 50 til 100 cm.

I jorden fra Ribe er størsteparten af det uorganiske P bundet som P(Fe). Ved gødskning er der en stigning såvel i mængden af P(Al) som P(Fe), men den oparbejdede P-reserve er næsten uopløselig ved elueringen, medens størsteparten af P(Ca) frigøres også i denne jord.

Den ukalkede jord fra Virumgaard har et højere indhold af P(Al) end den kalkede, men ved elueringen frigøres der omtrent de samme mængder fra de 2 jorde. Indholdet af P(Al) før og efter elueringen er for den ukalkede jord 24,2 og 13,1 og for den kalkede 17,7 og 6,1. Kalkningen har ikke påvirket mængden af P(Fe), som i Virumgaard jorden kun er elueret i små mængder. Kalkning har kun givet en beskedent stigning i indholdet af P(Ca), som er ret lav i begge jorde fra Virumgaard.

Jorden fra Abed er speciel derved, at den indeholder en del CaCO_3 (5a 3,6 %, 5b 16,1 % og 5c 30,0 % CaCO_3) og har et højt reaktionstal. P(Al) og P(Fe) har kun været lidt op-

løseligt ved elueringen. Størsteparten af det uorganiske P er bundet som P(Ca), hvoraf det meste frigøres ved elueringen. I undergrunden er der helt overvejende P(Ca); P(Al) og P(Fe) findes i så små mængder, at de er mindre end målenøjagtigheden. Modsat P(Ca) i det øverste jordlag har P(Ca) i undergrunden kun i begrænset omfang været opløselig ved elueringen.

Sammenhængen mellem eluaternes indhold af Al, Fe, P og frigørelsen af P(Al) og P(Fe): I eluaterne målt concentrationen af Al, Fe og P, fig. 3, tabel 4. I de svagt sure jorde fra Tylstrup, 32a og 33a, og Virumgaard, 38a, samt den neutrale kalkede jord fra Virumgaard, 39a, har indholdet af Al og P fulgtes ret tæt, således at indholdet af P er højest i de samme fraktioner, som har den største concentration af Al. Dermed er ikke givet at P og Al i disse jorde hidrører fra de samme forbindelser, da f.eks. Al-oxider opløses mere eller mindre ved faldende pH. Der er en tendens til, at elueringen af Al er lidt forsinket i forhold til P-elueringen. Det kan skyldes, at Al^{3+} ad-

sorberes til jordpartiklerne ved vandringen ned gennem jordsøjlen, da trivalente kationer har en stor fortrængningsevne over for andre kationer. Elueringen har kun opløst små mængder af Fe sammenlignet med Al, men det største Fe-indhold fandtes dog i de samme fraktioner, som har det største indhold af Al og P.

I marskjorderne fra Ribe er der tilsyneladende ingen sammenhæng mellem eluaternes koncentration af Al, Fe og P. Der er elueret en del mere Fe fra marskjorden end fra de øvrige jorde til trods for, at marskjorden ikke har frigjort P(Fe) under elueringen.

Der fandtes ingen sammenhæng mellem den

eluerede mængde Al og Fe og frigørelsen af henholdsvis P(Al) og P(Fe) tabel 4. F.eks. er der i jorden fra Blangstedgaard og Abed elueret betydelige mængder af Al, men jordenes indhold af P(Al) er næsten det samme før og efter elueringen. Noget lignende gælder for Fe selvom P(Fe) ikke ændres ved elueringen.

Ekstraktion af Al og Fe med 0,1 n HCl: I tabel 4 er sammenlignet de Al og Fe mængder, som ekstraheres med 0,1 n HCl, og de som frigøres ved elueringen. Ekstraktionen har i de fleste jorde frigjort mere Al og Fe end elueringen, og den største relative forskel findes for Fe i jordene fra Tylstrup og Virumgaard, hvilket er i overensstemmelse med den ringe op-

Tabel 5. Sorption af P og indhold af Al, og Fe, opløselig i 0,1 n HCl.
Sorption of P and content of Al and Fe, soluble in 0,1 n HCl.

Lb. nr.	% sorption ved tilsætning af 100 ppm P	Ekstraheret med 0,1 n HCl		Ft	Rt	% Ler/Clay	% Humus
		<i>% sorption with an addition of 100 ppm P</i>	<i>Extracted with 0,1 n HCl</i>				
<i>Sample</i>	<i>addition of 100 ppm P</i>	<i>mg/100 g jord/soil</i>					
		Al	Fe				
<i>Jorde med lavt Ft. Soils with a low content of P</i>							
18190	95	178	35	4,4	5,4	2,4	5,3
22568	87	162	17	2,8	5,3	5,8	3,3
20412	84	164	34	4,2	6,6	5,4	3,0
18191	80	94	39	4,5	6,6	3,4	4,2
18137	78	90	22	4,7	6,5	5,4	2,5
22753	77	153	9	4,5	5,6	4,3	2,1
20397	77	94	8	3,6	4,9	3,9	3,0
19714	62	98	14	4,7	6,5	5,4	2,3
22226	62	79	32	4,4	6,3	11,9	2,3
20045	55	87	36	4,3	7,3	9,7	2,8
22514	55	63	12	3,9	6,2	8,5	2,7
18444	50	72	19	4,2	6,3	8,6	3,0
22005	40	67	27	4,5	6,8	10,4	1,9
18497	33	47	27	4,1	6,0	3,4	1,6
20189	31	53	34	3,9	7,1	12,0	1,9
<i>Arkivjorde. Soil library samples</i>							
5a	51	165	19	10,4	8,0	15,2	1,9
6a	51	59	19	5,4	5,9	12,3	3,5
9a	32	64	18	7,4	6,3	12,8	1,7
32a	48	66	11	8,2	6,1	2,9	2,3
33a	43	66	15	11,1	5,9	2,8	2,1
38a	88	148	14	15,0	4,7	12,0	2,3
39a	83	143	11	11,2	6,9	10,7	2,2
46a	87	108	30	12,6	7,1	34,4	3,9
47a	73	107	30	18,2	7,0	33,2	3,6

løselighed i pH området 2-3 (gradienteluering) af Fe-forbindelser dannet i sure og neutrale jorde. Så lidt som for det eluerede synes der heller ikke for det 0,1 n HCl opløselige Al og Fe at være nogen sammenhæng mellem det absolutte indhold af P(Al) og P(Fe) eller frigørelse af P(Al) eller P(Fe).

Ekstraktion af Al og Fe i sammenhæng med sorption af P: De undersøgte jorde fra økonomiforsøgene har alle haft et lavt Ft fra 2,5 til 4,7 og skulle derfor kunne sorbere relativt meget P. Næsten alle jorde har da også sorberet fra 50 til 95 pct. af det tilsatte P. Karakteristisk for jorde med mindst sorptionskapacitet for P er, at de hører til dem, som har det mindste indhold af Al. Modsat var der 3 jorde med en sorptionskapacitet fra 80 til 95 pct. af det tilsatte, som havde et Al-indhold, der var ca. dobbelt så højt som gennemsnittet. Indholdet af Fe varierede ligeledes, men her var der tilsyneladende ingen sammenhæng mellem Fe-indhold og P-adsorption.

Med arkivjordene blev der opnået tilsvarende resultater, men i 46a og 47a er der sorberet 87 og 73 pct. af det tilsatte P til trods for, at Al-indholdet er ret lavt. Et højt indhold af Fe i 46a og 47a er sikkert årsagen til den ret store P-sorption.

Diskussion

I jorden fra Blangstedgaard er Rt lavere end ønskeligt for en jord af denne tekstur, og gødskning med P har da heller ikke givet anledning til dannelse af P(Ca). Det dannede P(Fe) kan være af typen $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, strengit, og $(\text{Al}, \text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, barrondit, som kun er lidt opløselige i fortyndede syrer. Men det nydannede P(Al) og P(Fe) er vel især adsorberet til overfladen af frie (Al- og Fe-oxider)OH, hvor OH er erstattet med H_2PO_4 . Opløseligheden af sådanne P(Al)- og P(Fe)-forbindelser er mindst ved pH 4 og stigende ved såvel højere som lavere pH. Det er vanskeligt at skelne mellem sorberet og krystallinsk bundet P, og undersøgelser af Gachon (1973) viser, at kolloidalt Al- og Fe-fosfor omformes til kry-

stallinske forbindelser samtidig med, at plantetilgængeligheden formindskes.

Jordene fra Tylstrup har et Rt omkring 6 altså en svag sur jord, og størsteparten af P er bundet som P(Al). Fraktioneringen viser, at elueringen opløser det ved gødskningen dannede P(Al). Den nære sammenhæng mellem P- og Al-koncentrationerne i eluaterne antyder ligeledes, at der ved elueringen opløses Al-fosfater. Som angivet ovenfor er opløseligheden af Al og Fe-fosfatminerallerne f.eks. variscit, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, og strengit lille ved elueringens slut pH ca. 2,0. Den oparbejdede P-reserve, som var ret opløselig, er derfor næppe af denne art. Den ringe sorption af tilsat P i såvel den gødede som den ugødede jord, tabel 5, tyder ikke på, at meget P i Tylstrupjorden er bundet til oxider af Al og Fe. Scheffer & Schachtschabel (1966) angiver således, at indholdet af frie Al og Fe-oxider og dermed P-adsorptionen er mindre i sandjorde end i lerjorde. P i denne jord kan være bundet som delvis krystallinske fosfater af Al og Fe, der i friskfældet tilstand har en betydelig gødningsværdi (Find Poulsen, 1948), men hvis opløselighed aftager med alderen.

P-reserven i jorden fra Ribe findes overvejende som P(Fe). Det høje indhold af Fe og P(Fe) samt dets ringe opløselighed ved elueringen tyder på, at en stor del af denne jords P-reserve er adsorberet til Fe-oxider. Scheffer & Schachtschabel (1966) angiver, at især jorde af denne type med højt indhold af ler og silt, har et stort indhold af sesquioxider. Da Rt samtidig er omkring neutralpunktet, bindes de adsorberede eller udfældede P-forbindelser ret stærkt i denne jord.

Det meste af P i jorden fra Virungaard findes som P(Al) og P(Fe) såvel i den kalkede som den ukalkede jord. Sorptionen af tilført P har været høj og omtrent ens i begge jorde fra Virungaard, og det samme gælder ekstraktion af Al. Resultaterne tyder således på, at det meste af P-reserven i denne jord er bunden til overfladen af Al-oxider, og det adsorberede P er ret løst bundet. Det fremgår af tabel 3, at P-indholdet er lavere i den kalkede

end i den ukalkede jord fra Virumgaard, men det skyldes antagelig, at udbyttet og dermed P-optagelse har været størst i det kalkede forsøgsled. I den kalkrige jord fra Abød med Rt 8,0 findes det meste af det uorganiske P som P(Ca), der dog for størstepartens vedkommende elueres allerede efter 20 fraktioner, hvor pH er 3,0. P(Ca) i denne jord er antagelig mellemprodukter af primære Ca-fosfater og hydroxylapatiter, som er slutproduktet for P(Ca) i neutrale og alkaliske jorde, *Larsen* (1968). Deres opløselighed varierer i forhold til alderen, strukturen og renheden. Desto ældre mere krystallinske og renere, jo mindre opløselige vil de være.

I alle jordene er P i de gødede parceller fortrinsvis bundet i den form, som i forvejen udgør størsteparten af P-forbindelserne i den pågældende jord. Ved denne undersøgelse har P(Al) normalt været mere opløselig end P(Fe), og jo mere jorden har indeholdt af P(Al) desto mere opløselig har denne fraktion gennemgående været. Bortset fra Blangstedgaards jorde har der kun været lidt P(Ca) i de sure og neutrale jorde, og i jordene fra Tylstrup og Virumgaard har P(Al) givet det største bidrag til P-frigørelsen. *Ivanov* (1972), *Gachon* (1973),

viste ved tilsætning af P^{32} , at P(Al) er den af P-fraktionerne, som omsættes mest i jorde med neutral og sur reaktion, medens indholdet af P(Ca) er lavt og kun ændres lidt ved gødskning og planternes optagelse af P. P(Ca) i de øverste jordlag er gennemgående elueret i betydeligt omfang uanset deres reaktion og P-indhold. P(Ca) findes især i de kalkholdige jorde, og en del uopløst P(Ca) er der dog tilbage bl.a. i disse jorde.

Konklusion

I sure og neutrale jorde bindes P fortrinsvis som Al- og Fe-forbindelser, medens kalkholdige jorde hovedsagelig indeholder P i forbindelse med Ca. De gennemførte undersøgelser viser, at en stor del af jordens uorg. P er opløseligt ved den anvendte analysemetodik, og at de P-reserver, som er oparbejdet i jorden ved gødskning gennem en årrække, er mere opløselige end den ældre reserve. Hvorvidt den fundne opløselighed af P-forbindelserne er i overensstemmelse med plantetilgængeligheden må verificeres ved dyrkningsforsøg. Man må dog antage, at opløseligheden ved den anvendte metodik i det mindste giver et fingerpeg om P-reservernes værdi.

Summary

The effect of P-fertilization on the content, build up and solubility of P-reserves in soil was in this investigation studied in soil samples from P-fertilized and not P-fertilized field experiments. Inorganic soil P was separated as P(Al), P(Fe) and P(Ca) following the procedure of Chang & Jackson (1957). The solubility of the P-fraction was studied by elution with a pH gradient solution and the soil samples afterwards extracted according the Chang & Jackson method. The paper also contains results from comparison of P-sorption and content of Al and Fe in the soils.

The soils fertilized with superphosphate contained more inorganic P than soils given no P and the fertilizer-P was bounded as compounds which previously represented the major part of the P-compounds in the particular soil. In acid and neutral soils P-reserves occurred mainly as P(Al) and P(Fe) but in calcareous soils P(Ca) represented most of the inorganic P-reserves. The analytical results showed that a great part of the inorganic soil-P was dissolved by gradientelution and P-compounds built up in the soil during several years of fertilizing were more soluble than originally inorganic soil-P. Gradientelution released more of P(Al) than of P(Fe). P(Ca) was on the greatest part released by gradientelution.

Amount of Al and Fe were estimated in eluat samples. The elution of Al from acid and neutral soil samples are merging the elution of P but Fe was only released to a small extend in this soil types. Marshy soils contained more of Fe than samples from arable land. Extraction with 0,1 n HCl released more of Al and especially Fe than the elution. Neither elution nor extraction of Al and Fe corresponded to the content and release of P(Al) and P(Fe) respectively. Sorption of P was highest in soils with a high content of Al extracted with 0,1 n HCl but sorption of P was not connected with content of Fe in soil.

From the experiments it was concluded that the P-reserves in acid and neutral soils are adsorbed to the surface of Al- and Fe-hydroxides and clay minerals. P-compounds in calcareous soil are supposed to exist as intermediates of primary, secondary Ca-compounds and hydroxyl apatites which is supposed to be the endproduct for P(Ca) in calcareous soils. Judging the availability to plants of P-reserves in soil is complicated and depends among other things of age, purity, grade of crystallization of the P-compounds and pH of the soil.

Litteratur

- Avnimelech, Y. & Hagin, J. (1965):* Gradient Elution of Soil Phosphorus. Soil Sci. Soc. o. Amer. Proc. 29, 393-394.
- Bache, B. W. & Williams, E. G. (1971):* A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci. 22, 289-301.
- Chang, S. C. & Jackson, M. L. (1957):* Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. 84, 133-144.
- Damsgaard-Sørensen, P. (1946):* Studier over jordens fosforsyreindhold. IV. Det organiske bundne Fosfor. 50 bd. s. 653-675.
- Dissing Nielsen, J. (1968):* Sammenligning mellem ascorbinsyre og metolopløsning som reduktionsmiddel for ammoniumfosformolybdat ved bestemmelse af fosforsyretal i jord. Tidsskr. for Planteavl 72, 166-169.
- Gachon, L. (1973):* Viellissement de divers engrais phosphatés en relation avec le type de sol étudié par la méthode Chang et Jackson. Annales Agronomiques, 24, 5, 571-585.
- Ivanov, P. & Sauerbeck, D. (1972):* Phosphate transformation and availability of inorganic phosphate fractions in different soil. Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft, 27, (1) 171-183.
- Kaila, A. (1965):* The fate of water soluble phosphate applied to some mineral soils. J. Sci. Agric. Soc. Finland 37, 104-115.
- Lamm, C. G. (1968):* Et dansk jordarkiv. Ugeskrift for Agronomer, 113, 16, 261-266.
- Lamm, C. G. (1972):* Det danske jordarkiv. Tidsskrift for Planteavl 75, 5, 703-719.
- Larsen, S. (1968):* Soil phosphorus. Disputats fra Landbohøjskolen, København.
- Methods of Soil analysis (1965):* 2. Chemical and microbiological properties, 67-3,4.
- Poulsen, Find, J. (1948):* Studier over forskellige fosfaters gødningsværdi. Om nogle ferri- og aluminiumsfosfaters gødningsværdi. Tidsskr. for Planteavl, 51, 616-639.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (1966):* Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schuffelen, A. C.; Müller, A. & van Schouwenburg, J. Ch. 1961):* Quick-tests for soil and plant analysis used by small laboratories. Neth. J. Agric. Sci. vol. 9, no. 1, 2.1.5.1.
- Vahtras, K. & Wiklander, L. (1970):* Phosphate studies in soils with special reference to Chang & Jacksons fractionation procedure. Lantbruks - Högskolans ann. 36, 115-134.

Manuskript modtaget den 31. oktober 1974.