

Kalk-kali antagonisme en synergisme

DOOR DR. IR. H. A. MIDDELBURG,

Wetenschappelijk Hoofdlabtechnaar van het Laboratorium voor
Landbouwscheikunde te Wageningen

Ca-K interacties in de plant

Door PEECH en BRADFIELD (5) werd in 1943 gewezen op de vele tegenstrijdige mededelingen in de literatuur, aangaande de invloed van kalk op de opname van kali door gewassen, zodat zij spreken van een antagonistisch en van een synergistisch effect van kalk op de K-opname, respectievelijk wanneer kalk de K-opname tegenwerkt of deze bevordert.

Dit tegenstrijdige verschijnsel werd door schrijver dezes (3) in de jaren 1933 en 1934 in één en dezelfde meerjarige potproef – over de kalktoestand bij zware andesietufgrauw-aarde – geconstateerd. Toeneming van de uitwisselbare kalk door stijgende kalkgiften had aanvankelijk een verlaging tengevolge van de verhouding K_2O/CaO in de as van de tabak, waarmee een achteruitgang van de groei duur van het gefermenteerde blad samenging. Deze vermindering van de K-opname ging door tot het punt, waarop de uitwisselbare waterstof ($2\frac{1}{2}$ m.e./100 g grond) door Ca-ionen uit de grond was verdrongen. Bij de hogere kalkgiften ging – blijkens analyse van waterextracten van de grond – het Ca-gehalte van het bodemvocht stijgen, waarmee een stijging van de verhouding K_2O/CaO in de tabaksas optrad, met een brandverbetering van het blad.

Speciaal het middenblad van de tabaksproef in 1934 toonde het knikpunt in de K/Ca-verhouding duidelijk, zoals uit tabel 1 moge blijken.

Deze resultaten waren destijds aanleiding vast te stellen, dat het antagonisme van de aloude kalk-kali wet van EHRENBERG (1) slechts geldig is, voor zover het gaat om uitwisselbare kalk, zonder daar toen een verklaring voor te kunnen geven.

Tabel 1

| Kalkgift in m.e. Ca/100 g grond | Water- oplosbaar CaO in % van de grond | Gloeiduur van tabak in sec. | Verhouding K_2O/CaO in de tabaks-as |
|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0,016 | 43 | 1,21 |
| 0,5 | 0,012 | 37 | 1,11 |
| 1 | 0,016 | 38 | 1,14 |
| 2 | 0,014 | 42 | 1,09 |
| 4 | 0,018 | 40 | 1,21 |
| 8 | 0,025 | 52 | 1,30 |
| 12 | 0,021 | 58 | 1,23 |
| 16 | 0,024 | 49 | 1,30 |

In de laatste jaren zijn soortgelijke resultaten door VAN DER PAAUW (4) bij aardappelen waargenomen, eveneens zonder er een verklaring van te geven. SLUYSMANS (6) vestigt er in zijn recente verhandeling over de kalk-kaliverhouding bij de aardappel nog eens de aandacht op en vermeldt, dat kalk slechts tot zekere hoogte antagonistisch werkt, ten opzichte van kali. De opname van kali neemt af naar hogere kalktoestand, bereikt een dieptepunt bij pH-KCl van ca. 7,0 om bij hogere kalktoestand weer zwak te stijgen. Ook bij de aardappel schijnt het punt, waarop de H in het bodemcomplex door Ca vervangen is, dus belangrijk te zijn, hetgeen een aanwijzing vormt, dat de basenverzadiging van de klei een rol speelt bij deze Ca/K-relatie.

Ca-K interacties in de grond

Bij de beschouwing van de resultaten van laboratoriumproeven, welke de laatste jaren over de Ca/K-relaties in grond zijn genomen, lijkt het mogelijk althans een *hypothese* op te stellen, welke theoretisch enige steun kan geven aan de schijnbaar tegenstrijdige waarnemingen van Ca/K interacties in de planten. Daarbij willen wij uitgaan van de thans veel gehoorde opvatting, dat er een zeker evenwicht bestaat tussen de 3 voornaamste vormen van kali in de bodem, nl. de *gefixeerde* kali (K_f) in de kristalroosters der mineralen, de *uitwisselbare* kali (K_u) in de z.g. dubbellaag der kolloïden en de *oplosbare* kali (K_o) in het bodemvocht, uitgedrukt in de vergelijking $K_f \rightleftharpoons K_u \rightleftharpoons K_o$. Volgens WIKLANDER (7) zou dit een *bufferend* mechanisme vormen, waarvan de K-beschikbaarheid voor het gewas afhangt.

De reactie met kalk is daarbij tweeledig. Enerzijds verschuift het evenwicht $K_f \rightleftharpoons K_u$ erdoor naar links en anderzijds kan het evenwicht $K_u \rightleftharpoons K_o$ erdoor naar rechts worden verschoven.

Het evenwicht tussen gefixeerde en uitwisselbare K

Door bekalking wordt de pH verhoogd, de waterstofionen worden in de kristalroosters der kleimineralen verdrongen. Deze H_3O^+ ionen hebben ongeveer dezelfde straal (1,27 Å) als de K^+ ionen (1,33 Å). De openvallende plaatsen, waar deze H_3O^+ ionen zijn verdreven, kunnen dus gemakkelijk door K^+ ionen worden ingenomen en men verklaart hiermee het verschijnsel, dat door bekalking de vastlegging van kalium in het kristalrooster (fixatie) wordt versterkt. Het gehele evenwicht-systeem $K_f \rightleftharpoons K_u \rightleftharpoons K_o$ wordt door

de toenemende fixatie naar links verschoven, ten nadele van de voor de planten beschikbare vormen van kali. GILLIGAN (2) gaf hiervan een voorbeeld (zie tabel 2), door de invloed van een 21 jaar eerder op een proefveld toegepaste bekalking, ten aanzien van de K-fixatie na te gaan.

Tabel 2

| Bekalking in kg/ha | 0 | 3000 | 6000 | 12000 |
|----------------------------|------|------|------|-------|
| Ca-verzadiging | | | | |
| % | 48,0 | 49,1 | 55,8 | 69,5 |
| pH | 6,0 | 6,1 | 6,4 | 7,0 |
| gefixeerd K | | | | |
| m.e./100 g . . . | 1,32 | 1,47 | 1,65 | 1,69 |

Naarmate de klei sterker met Ca is verzadigd en de pH stijgt, neemt de K-fixatie toe. Bij hoge pH is die toename in K-fixatie relatief niet zo sterk meer als bij lagere pH. Het is eveneens een geconstateerd feit, dat met H verzadigde klei praktisch geen K fixeert. Het laat zich dus denken, dat de basenverzadiging van de klei van betekenis is bij het verschuiven van de evenwichten $K_f \rightleftharpoons K_u \rightleftharpoons K_o$.

Het evenwicht tussen uitwisselbare en oplosbare K

De verdeling van elektrolieten over de z.g. dubbellaag van de kleikolloïden en de oplosbare fase in het bodemvocht - welke voor de directe plantenvoeding zo belangrijk is - wordt beheerst door het noodzakelijke evenwicht tussen de actieve concentraties in beide fasen, zoals hierna is aangegeven.

Voor $CaCl_2$ geldt:

$$Ca_d \times Cl_d \times Cl_d = Ca_o \times Cl_o \times Cl_o$$

$$\text{of: } \sqrt{Ca_d \times Cl_d} = \sqrt{Ca_o \times Cl_o}$$

Voor KCl geldt:

$$K_d \times Cl_d = K_o \times Cl_o$$

Door deling ontstaan de verhoudingen:

$$\frac{\sqrt{Ca_d}}{K_d} = \frac{\sqrt{Ca_o}}{K_o} = k$$

$$\text{of: } \frac{\sqrt{Ca_d}}{\sqrt{Ca_o}} = \frac{K_d}{K_o} = k$$

De k is afhankelijk van de potentiaal tussen dubbellaag (d) en oplossing (o).

Door verhoging van de Ca_o -concentratie, na bekalking, moet dus ook de K_o -concentratie toenemen; m.a.w. het evenwicht $K_d = K_u \rightleftharpoons K_o$ zal naar rechts worden verschoven. Kalk wisselt dus ook K uit.

Het evenwicht $K_f \rightleftharpoons K_u \rightleftharpoons K_o$

Op grond van bovenstaande beschouwing kan men dus verwachten, dat door de invloed van stijgende bekalking, tot aan het basenverzadigingspunt, het evenwicht $K_f \rightleftharpoons K_u$ meer naar links zal verschuiven, waardoor de planten minder K ter beschikking krijgen. Boven het genoemde punt zal echter bij stijgende kalkgift de vrijmaking van K prevaleren, door verschuiving van het evenwicht $K_u \rightleftharpoons K_o$ naar rechts, waardoor de plant weer méér K ter beschikking krijgt, in overeenstemming met hetgeen bij tabak en aardappelen is geconstateerd.

Dat deze gang van zaken inderdaad in grond en gewas plaats heeft, werd door pot- en laboratoriumproeven van YORK, BRADFIELD en PEECH (8) bevestigd (zie tabel 3). Zij vonden een zeer versterkte K -fixatie na bekalking van een Mardin leemgrond. Met deze versterkte fixatie daalde het gehalte aan uitwisselbaar en eveneens aan wateroplosbaar K , als een bewijs van de verschuiving van het evenwicht $K_f \rightleftharpoons K_u \rightleftharpoons K_o$ naar

links. Het gewas (lucerne) nam ook minder K op.

Bij een zeer grote $CaCO_3$ gift steeg echter het in water oplosbare K -gehalte weer en tegelijk ook het K -gehalte in de lucerne. Gips, dat geen invloed op de pH heeft, beïnvloedde ook de fixatie niet. Het had daarentegen een sterkere invloed op de uitwisseling naar oplosbaar K , omdat gips beter oplosbaar is dan $CaCO_3$, waardoor de verhouding $\sqrt{Ca_u}/\sqrt{Ca_o}$ sterker wordt verlaagd dan met $CaCO_3$. Hierdoor wordt ook de K_u/K_o verhouding sterker verlaagd; m.a.w. gips wisselt meer K uit dan $CaCO_3$, hetgeen eveneens in het K -gehalte van lucerne waarneembaar was.

Tabel 3

| Behandeling van de grond | | m.e. K geëxtraheerd uit 100 g grond ¹⁾ | | % K in lucerne |
|--------------------------|-------------------------|---|-----------------------|----------------|
| CaCO ₃ kg/ha | CaSO ₄ kg/ha | In 200 ml water | In N amm. acet., pH 7 | |
| 0 | 0 | 0,082 | 0,928 | 1,25 |
| 4000 | 0 | 0,057 | 0,782 | 0,95 |
| 4000 | 4000 | 0,090 | 0,771 | — |
| 8000 | 0 | 0,028 | 0,704 | 0,97 |
| 24000 | 0 | 0,052 | 0,642 | 1,20 |

¹⁾ Alle objecten waren met 1 m.e. K/100 g grond voorzien.

Onderzoek in het Laboratorium voor Landbouwscheikunde te Wageningen, verricht door N. H. A. GREVE en P. M. VAN DEN HOEK aan zure Friese klei, welke met stijgende kalkgiften was behandeld, gaf eveneens aanwijzingen, dat er zowel een kalk-kali antagonisme, als een kalk-kali synergisme bestaat. In tabel 4 zijn de kali-gehalten, in water oplosbaar weergegeven, waaruit ook weer blijkt, dat de laagste bekalkingen een daling van het K -gehalte veroorzaken, terwijl bij stijgende kalkgiften (boven pH 7) weer een verhoging van het wateroplosbare K optreedt.

De reactie, wat betreft de K-opname door het gewas, was niet duidelijk in deze proef.

Tabel 4

| Kalkgift in g CaCO ₃ per 4 kg grond | pH-H ₂ O | pH-KCl | m.e. K per 100 g grond in 100 ml water |
|--|---------------------|--------|--|
| 0 | 4,9 | 3,3 | 0,084 |
| 2,5 | 5,6 | 3,6 | 0,052 |
| 5,0 | 6,1 | 4,0 | 0,055 |
| 10,0 | 7,1 | 5,1 | 0,073 |
| 15,0 | 7,7 | 5,7 | 0,076 |

Alle objecten van deze proef waren gemengd met 0,5 g NH₄NO₃, 0,5 g Ca(H₂PO₄)₂ en 1 g K₂SO₄ per 4 kg grond, als bemesting.

Het evenwicht $K_u \gtrsim K_o$ wordt beheerst door de vergelijking

$$\frac{\sqrt{Ca_u}}{\sqrt{Ca_o}} = \frac{K_u}{K_o}$$

Als gevolg van het wortelteken voor de Ca-concentratie, zullen zeer grote hoeveelheden Ca-ionen in oplossing moeten gaan, om de verhouding K_u/K_o merkbaar te wijzigen.

Globaal gesproken moet men Ca_o honderdvoudig verhogen, om K_o tienvoudig te vermeerderen. Als praktijkmaatregel – om de K-beschikbaarheid voor het gewas te verhogen – kan bekalking dus nooit in aanmerking komen. Men zou daartoe veel te grote quanta van het weinig oplosbare CaCO₃ nodig hebben en daarbij de condities voor de opname van andere ionen bederven.

De stijging in oplosbaar K bij sterke bekalking is ook maar zeer zwak, maar men zal toch met de tendens ervan rekening moeten houden bij het beoordelen van de kalibehoeftte van bekalkte of kalkhoudende grond.

Samenvatting

Aan de hand van gewas- en grondanalyses van kalkproeven kan een hypothese worden opgesteld om het verschijnsel te verklaren, dat kalk de opname van kali door de plant kan tegenwerken (antagonisme) en kan bevorderen (synergisme).

Uitgegaan wordt van de opvatting, dat de kalibeschikbaarheid wordt beheerst door het evenwicht tussen gefixeerde, uitwisselbare en oplosbare kali. Bekalking en pH-verhoging bevordert K-fixatie en verschuift het evenwicht naar links, ten koste van de gemakkelijk opneembare vormen van kali.

Dit antagonistische effect kan niet meer sterker worden, wanneer de waterstofionen uit het bodemcomplex zijn verdreven (basenverzadigingspunt). Kalk heeft ook een synergistisch effect, door uitwisseling van kali en verschuiving van het evenwicht naar meer oplosbare, direct voor de plant opneembare kali. Dit effect kan pas merkbaar worden, als het antagonistische effect door de fixatie niet meer toeneemt – dus boven het basenverzadigingspunt – en bij grote Ca-concentraties.

Literatuur

1. P. Ehrenberg: Landw. Jahrb. 45, 1-159, 1919.
2. G. M. Gilligan: Del. Agric. Expt. Sta. Bull. 215 (1938).
3. H. A. Middelburg: Verslag 16e Verg. Ver. Proefstationspersoneel, 120-127, 1936.
4. F. van der Paauw: Trans. Int. Soc. Soil Sci., Dublin, Vol. 1, 207-222, 1952.
5. M. Peech, R. Bradfield: Soil Science 55, 37-48, 1943.
6. C. M. J. Sluysmans: Versl. Landbouwk. Onderz. No. 62, 13, 1956.
7. L. Wiklander: Potassium Symposium, Zürich 109-116, 1954.
8. E. F. York, R. Bradfield, M. Peech: Soil Science, 76, 379-387 en 481-491, 1953.