

RİZE BÖLGESİ ASİT TOPRAKLARINDA EFEKTİF VE pH DEĞERİNE BAĞLI NEGATİF YÜK KAYNAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Nazmi ORUÇ(1)

ÖZET

Bu çalışmada Rize bölgesinden alınan 11 adet asit yüzey toprağın efektif kation değişim kapasitesi (KDK), pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK ve organik madde ile seski-oksitlerin pH'ya bağlı KDK sine olan katkıları incelenmiştir. Efektif KDK(A) tayininde 1N CaCl₂ kullanılmıştır. Efektif KDK tayin edilen toprak pH değeri 8.2 ye ayarlanmış sodyum asetat soluyonu ile muamele edildikten sonra tekrar 1N CaCl₂ ile KDK (B) tayini yapılmıştır. pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK(B-A) olarak kabul edilmiştir. Organik madde ve seski-oksitlerin pH'ya bağlı KDK sine olan katkılarının incelenmesinde şu görüş esas alınmıştır. Alkalin sistemlerde seski - oksitlerin bağlı oldukları negatif yüklerden ayrılarak hidrositler halinde çökmeleri kalıcıdır. Buna karşılık zayıf bir şekilde dissosiyeye olan organik asit gruplarının proton verinesi ile artan KDK sabit değildir. Düşük pH da bu grupların kaybettikleri protonları kazanmaları sonunda KDK azalabilir. Yüksek pH da KDK (B) si tayin edilen topraklar pH değeri 4.8 olan sodyum asetat ile ekstrakte edilerek organik asit gruplarının proton kazanmaları sağlanmıştır. Müteakiben 1N CaCl₂ ile yıkanan topraklarda, adsorbe edilen Ca miktarının, efektif KDK ile seski-oksitlerle ilgili pH ya bağlı KDK nin toplamını (C) verdiği kabul edilmiştir. pH ya bağlı olarak teşekkül eden KDK sine organik madde dolayısıyla meydana gelen artış (B-C) seski-oksitler dolayısıyla ortaya çıkan artış ise (C-A) şeklinde hesaplanmıştır.

Nötür tuz çözeltisi ile yapılan tayinde Ca iyonlarını adsorbe etme özelliğinde olmıyan değişim pozisyonlarının, pH değeri 8.2 olan sodyum asetat ile ekstraksiyonu takiben büyük ölçüde arttığı tesbit edilmiştir. pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK (B-A) sinin, toplam KDK (B) sinin ortalama % 28,67 sini teşkil ettiği hesaplanmıştır. pH ya bağlı KDK (B-A) sinin ortalama olarak % 70.15 oranında organik madde ve % 29.85 oranında ise seski-oksitlerle ilgili olduğu anlaşılmıştır.

Varyans analizinde muameleler (A,B,C) topraklar ve hataya ait kareler ortalamaları sırasıyla 356,71^{xx}, 224,88^{xx} ve 4,81 olarak hesaplanmıştır. Muamelelere ait ortalamaların (A=27,58, B=38,67, C=30,89 KDK mek/100 gm.) Mukayesesi için hesaplanan asgari önemli fark değeri (t0.01) 2.66 olarak bulunmuştur.

(1) Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak İlmî Bölümü Doçenti.

Dergi Komisyonuna geliş tarihi : 31.5.1971.

GİRİŞ

Toprakta kation değişim kapasitesi (KDK) olarak ifade edilen negatif yük miktarının, tayinde kullanılan solusyonunun özelliği ile ilgili olarak, toprak-solusyon -karışımının pH değerine bağlı olduğu ve pH değeri arttıkça negatif yük miktarının da arttığı bir çok araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (Schofield, 1949., Pratt and Holowaycuk, 1954., Coleman, Weed and McCrocken, 1959., Prat, 1961., Keeney ve Corey, 1963., Helling, Chester and Corey, 1964., Mehlich, 1964., Schwertman and Jackson, 1964., McLean, Reicosky and İaksmanan 1965., De Villiers and Jackson, 1967., Fiskell, 1970).

Bu konuda ilk defa Schofield (1949) kil fraksiyonu ile ilgili KDK nin pH 2,5-5,0 arasında arttığını tesbit etmiştir. Düşük pH değerlerinde sabit olan yüke "Daimi negatif yük" adı verilmiş ve izomorfik yer değiştirme ile ilgili olduğu kabul edilmiştir. Tayinde kullanılan solusyonun pH değerinin artması ile büyüyen KDK ise SiOH gruplarındaki H iyonlarının iyonizasyonuna atfedilmiş ve "pH değerine bağlı olarak teşekkül eden negatif yük" adı verilmiştir.

Silisik asidin zayıf bir asit olması nedeniyle SiOH guruplarının büyük ölçüde iyonize olmaması ve SiOH bileşiklerinin önemli bir kaynağı olan kaolonit kil minerallerinde. yüzey mik-

tarı ile KDK arasında önemli bir ilginin bulunamaması gibi nedenlerle pH ya bağlı yük teşekkülünde SiOH gruplarının büyük rol oynamadığı anlaşılmıştır (Coleman and Thomas, 1967). Kil minerallerindeki izomorfik orijinli negatif yükün daima mevcut olduğu, ancak ortamda pozitif yüke sahip Al ve Fe hidroksitlerin bulunması halinde bu bileşiklerin bloke ve nötralize edici tesirleri dolayısıyla düşük pH değerlerinde ölçülen negatif yük miktarının hakiki yük miktarından daha az olduğu ileri sürülmektedir. Sistemin pH değerinin yükselmesi halinde ise seski-oksitlerdeki OH gruplarının artması (veya proton kaybı) sonucu polikasyonun $Al(OH)_x^{3-x}$ pozitif yükünün azaldığı ve neticede negatif yük kaynaklarının serbest hale geçtiği kaydedilmektedir (Coleman ve Thomas 1964., Swertman and Jackson, 1964., Bhumbra and Mcean, 1965., De Villiers and Jackson, 1967).

Seski-oksitlerin düşük pH değerlerinde, killerdeki yüzeyleri kuvvetli bir şekilde bloke etmeleri veya negatif yükleri nötralize etmeleri hususu aydınlanmadığı için eskiden daimi negatif yük olarak isimlendirilen ve nötür tuz solusyonu ile ölçülen negatif yük kaynaklarına bu gün "Efektif KDK" veya "Nötür tuz KDK" adı verilmektedir. İzomorfik orijinli negatif yük kaynaklarına sahip, tabakalı kil minerallerin-

de ntr tuz KDK, pH 7.0 de llen KDK ve pH 8.2 de llen KDK arasındaki farkın oldukça az olmasına karşılık, kil minerallerinin dış ve i yüzeylerinde seski-oksit bileşiklerinin bulunması halinde ntr tuzla llen KDK nin, pH 8.2 de llen KDK ne nazaran az olduğu bildirilmektedir (Coleman and Thomas, 1967).

Coleman ve Thomas (1967), pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK nin, a- Toprak organik madde-
sindeki zayıf dissosiyeye olan asidik gruplar, b- Kil minerallerinin üzerinde çökelen seski-oksitler veya 2:1 tipi kil minerallerinin i tabakalarındaki kısmen nötralize olmuş Al ve Fe bileşikleri ile ilgili olduğunu ve bunun kireç ihtiyacını tayinde büyük önem taşıdığını kaydetmektedir. Yazarlar 15 adet asit California toprağında pH ya bağlı KDK ni tayin eden Pratt ve Blair'e atfen yüksek pH değerindeki artışların organik madde ve kil fraksiyonu ile ilgili olduğunu belirtmekte ve pH 8.0 de llen organik maddeye ait KDK nin 100 gm. organik madde için 150-380 mek., (ortalama 215) kil fraksiyonuna ait pH değerine bağlı KDK nin ise 100 gm. kil için 11.2-24.2 mek. (median 14) arasında değiştiğini kaydetmektedirler.

Coleman ve çalışma arkadaşları (1959), asit kırmızı sarı podzolik topraklarda, IN KCl ile tayin edilen KDK nin, pH 8.2 de Ba ile llen KDK nin ortalama % 70 ini teşkil ettiğini açıklamaktadırlar. pH 8.2 de llen KDK ile IN KCl ile llen KDK arasındaki farkın, pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK olarak kabul edildiği bu çalışmada, kilin KDK deki artıa, katkısı 6.4 mek./gm.

olarak tesbit edilmiştir. Bu neticelerin elde edildiği topraklarda seski-oksitlerle büyük lde rtlmemi 2:1 tipi kil minerallerinin hakim olduğu kaydedilmektedir. Aynı çalışmada diğer bir grup toprakta ntr tuzla bulunan KDK nin, [pH 8.2 de tayin edilen KDK nin % 30-50 sini teşkil ettiği ileri sürülmektedir. Bu topraklarda KDK de görülen artışın sadece organik madde ile ilgili olmadığı ayrıca belirtilmektedir.

Asit topraklarda pH değerine bağlı KDK ni tayin eden Pratt (1961), IN KCl ile tayin edilen KDK nin, pH 8.2 de llen KDK nin % 26-76 sini teşkil ettiğini belirtmektedir. Bu çalışmada organik karbon ve kil fraksiyonunun pH değerine bağlı KDK ne ortalama tesir değerleri 100 gm. organik karbon için 370 mek. ve 100 gm. kil için 15.6 mek. olarak bulunmuştur.

Asit Ohio topraklarında efektif KDK nin pH 8.2 de llen KDK nin ortalama olarak % 30-40 nı teşkil ettiği McLean ve çalışma arkadaşları (1965) tarafından ileri sürülmektedir. Bu çalışmada organik maddenin uzaklaştırılması halinde pH ya bağlı olarak llen KDK nin 2.4-11.5 mek./100 gm. toprakta (ortalama 7.1) olduğu açıklanmaktadır.

Toprakların farklı pH değerlerindeki KDK ni çoklu korelasyon ile inceleyen Helling ve çalışma arkadaşları (1964), pH arttıkça kil ve organik maddeye ait KDK nin arttığını tespit etmişlerdir. Yazarlar, 100 gm. organik maddenin pH 2.5 de 36 mek. olan KDK nin pH 8.2 de 213 mek. tatığını, aynı pH değerlerinde 100

gm. kilin ise sırasıyla 38 ve 64 mek. KDK sahip olduğunu bulmuşlardır.

Bhumbla ve McLean (1965), pH 7 ile 8.2 arasında KDK sinde meydana gelen artışın direkt olarak organik madde ile ilgili olduğunu ve organik maddenin uzaklaştırılması halinde her bir gm. organik madde için pH 8.2 de ölçülen KDK de 1,5 mek. lik bir azalmam vuku bulduğunu yazmaktadır.

McLean ve Owen(1969) toprakların KDK ni farklı pH değerlerine ayarlanmış solusyonlarla tayin etmiş ve organik madde ve kilin pH ya bağlı KDK ne etkisini çoklu korrelasyon ile incelemişlerdir. Yazarlar ileri derecede ayrışma ve parçalanmaya uğramış topraklarda organik maddenin sahip olduğu negatif yük kaynaklarının $Al(OH)_x^{3-x}$ tarafından nötrale edildiğini ve nütür tuz solusyonunun bu yükleri tayin edemediğini, buna karşılık yüksek pH değerinde $Al(OH)_x^{3-x}$ lerin proton kaydetmesi sonucu negatif yüklerin serbest hale geçtiğini kabul etmektedirler.

Montmorillonit ve vermikulit minerallerine Al ve Fe tuzlarını ihtiva eden solusyonların ilâvesi ile efektif KDK nin azaldığını çeşitli araştırmacılara atfen

belirten Sawhney ve çalışma arkadaşları (1970), bu durumda nütür tuzla ölçülen KDK de meydana gelen azalmaya karşılık, pH ya bağlı KDK de artış olduğunu belirtmektedirler. Spodosol topraklar üzerinde organik madde ve seski-oksitlerin pH ya bağlı KDK sine katkılarını inceleyen yazarlar organik maddenin tesirini istatistiki bakımdan önemli, seski-oksitlerin tesirini ise önemsiz bulmuşlardır.

Organik maddenin sahip olduğu KDK nin kabaca 200 mek./100 gm. olarak kabul edildiğini kaydeden Fiskell (1970), çeşitli araştırmacılara atfen bu değerler 138-197, 65-297 ve 70-297 mek./100 gm. organik madde arasında değişebileceğini yazmaktadır. KDK ni pH 4.8, pH 7 ve pH 8,3 değerlerinde ölçen Fiskell, pH ya bağlı KDK deki artışın ilk planda strüktürel üniteler arasındaki ve organik maddeye bağlı alüminyum hidroksitlerle ilgili olduğunu ileri sürmektedir.

Bu çalışma Rize bölgesinden alınan 11 adet asit yüzey toprağın efektif KDK ni, pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK ni ve organik madde ve seski-oksitlerin pH değerine bağlı KDK ne olan katkılarını incelemek gayesiyle yapılmıştır.

MATERYAL ve METOD

Bu çalışmada Kuzey Doğu Karadeniz bölgesinde Araklı Hopa arasındaki bölgeden alınmış 11 adet asit yüzey (0-20 cm.) toprağı kullanılmıştır. Analizden evvel topraklar havada kurutulmuş ve 2 mm.lik elekten geçirilmiştir. Oakes ve Arıkök (1954) tarafından arızalı dağlık arazi kırmızı podzolik topraklar olarak sınıflandırılan bu top-

raklarda aşağıdaki analizler uygulanmıştır.

1- Toprakların pH değerlerinin tayini 1:2 lik 0.01 M $CaCl_2$ solusyonlarında cam elektrotlu pH metre kullanılarak yapılmıştır (Peech, 1965).

2- Tekstür tayininde Bouyoucos metodu kullanılmıştır (Foth ve Jacobs

1954) Metoda ilâveten tam bir disper-siyon sağlamak gayesi ile organik mad-denin parçalanması için H_2O_2 kulla-nılmıştır.

3- Organik madde tayininde, asitle yakmayı takiben indikatör olarak $KMnO_4$ kullanılmıştır (Smith and Wel-don 1941).

4- Katyon değişim kapasitesi ta-yinleri Sawhney ve arkadaşları (1970) tarafından uygulanan metodlara göre aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

A- Nötür tuz KDK: 1 gm. toprak, 20 ml. lik santrifüj tüpü içerisinde 10 ml. IN $CaCl_2$ solusyonu ile 5 defa yıkanmıştır. Fazla tuz % 96 lık etil alkol ile 4 defa yıkama sonunda uzaklaştırıldıktan sonra, toprak 10 ml. ve pH sı 8.2 olan CH_3COONa ile 5 defa yıkanmış ve santrifüj sonunda sü-zükler 100 ml.lik balonlarda toplan-mıştır. Toplanan süzükte Ca tayini ya-pılmıştır.

B- pH değerine bağlı KDK: Nötür tuz KDK tayin edilen topraklar tekrar 10 ml. IN $CaCl_2$ solusyonu ile 5 defa yıkanarak Ca ile sature hale getirilmişlerdir. Etil alkol ile fazla tuzun uzak-laştırılmasını takiben 10 ml. pH sı 8.2 olan CH_3COONa ile 5 defa yıkanmış ve toplanan süzüklerde Ca tayini yapılmıştır. Bu şekilde elde edi-len KDK ile nötür tuz KDK arasın-daki fark (B-A), pH ya bağlı KDK olarak kabul edilmiştir.

C- pH değerine bağlı KDK nin unsurları: Organik madde ve seski-oksit-lerin pH değerine bağlı KDK ne olan katkılarının incelenmesinde şu görüş esas alınmıştır. Alkalın sistemlerde ses-ki-oksitlerin bağlı oldukları negatif yüklerden ayrılarak hidroksitler halinde

çökelmeleri kalıcıdır. Buna karşılık za-yıf bir şekilde dissosiyeye olan organik asit gruplarının proton vermesi ile artan KDK sabit değildir. Düşük pH değerinde bu grupların kaybettikleri protonları kazanmaları sonunda KDK azalır. Bu durumda pH 8.2 de ölçülen KDK nin azalan kısmı organik maddeye, sabit kalan kısmı ise seski-oksitlere at-fedilmektedir. pH değerine bağlı KDK tayin edilen topraklar, 10 ml. pH sı 4.8 olan CH_3COONa ile 5 defa yıka-narak düşük pH da zayıf asidik orga-nik grupların proton kazanması sağ-lanmıştır. Na ve H ile sature hale gelen toprak, 10 ml. IN $CaCl_2$ ile 5 defa yıkanmış, fazla tuzların etil alkol ile uzaklaştırılmasını takiben, 10 ml. pH sı 8.2 olan CH_3COONa ile 5 defa yıkanmış ve toplanan süzükte Ca tayini yapılmıştır. Bu şekilde bulunan KDK nin (C) , nötür tuz KDK + seski-ok-sitlerle ilgili pH ya bağlı KDK ni tem-sil ettiği kabul edilmiştir. Yüksek pH değerinde KDK de görülen artışta or-ganik maddenin payı (B-C), seski-ok-sitlerin payı ise (C-A) şeklinde hesap-lanmıştır.

Bütün yıkamalarda örnekler beşer dakika çalkalanmış, onar dakika süre (2000 d.d) ile santrifüje edilmiştir. Faz-la $CaCl_2$ tuzunun yıkanma derecesi $AgNO_3$ solusyonu ile kalitatif Cl tayinine göre tespit edilmiştir. Aynı topraklar üzerinde uzun işlemler yapıl-masının hatayı arttırdığı daha önce tespit edildiğinden-(Sawhney ve çalışma arkadaşları 1970) KDK ile ilgili ana-lizler dört tekerrürlü olarak uygulan-mıştır. Ca tayinlerinde EDTA kulla-nılmıştır (Bower and Wilcox, 1965).

Nötür tuz KDK (A), pH 8.2 de ölçülen KDK (B) ve nötür tuz KDK ne

ilâveten seski-oksitler dolayısıyla pH 8.2 de ölçülen KDK leri (C) ve topraklar arasındaki farklılığın önem derecesi şansa bağlı tam bloklar deneme

planına göre araştırılmış, muamelelere (A,B,C) ait ortalamaların mukayesesinde asgari önemli fark testi uygulanmıştır (Düzgüneş 1963).

SONUÇ ve TARTIŞMA

Araştırmada kullanılan toprakların alındıkları yerler, pH, % kil ve % organik madde, değerleri tablo 1.de verilmiştir. Tablonun tetkikinden kilin % 18.6 ile % 48.0, organik maddenin % 2.3 ilâ % 7.0, pH değerlerinin ise 4.30 ilâ 5.85 arasında değiştiği anla-

şılmaktadır. Bu durum toprakların kilce orta veya zengin, organik maddece oldukça zengin ve reaksiyon bakımından kuvvetli ve çok kuvvetli asit reaksiyonu sahip olduklarını ortaya koymaktadır.

Tablo 1. Toprakların alındığı yerler ve bazı önemli özellikleri

Toprak No:	Alındığı yer	pH		% organik madde
		0.01 M CaCl ₂	% Kil	
1	Rize, İkizdere arası	4.63	28.0	7.00
2	Rize, Güneysu arası	5.85	33.0	2.37
3	Fındıklı	5.10	31.5	2.94
4	Fındıklı	4.70	29.0	2.64
5	Fener fidanlığı	4.64	20.0	4.21
6	Gündoğdu,Çayeli arası	4.50	24.6	5.04
7	Çayeli, Kaptanpaşa arası	5.40	20.6	4.23
8	Çayeli, Kaptanpaşa arası	4.50	18.6	3.41
9	Fındıklı, Yusufeli arası	4.75	30.0	6.27
10	Fındıklı, Arhavi arası	4.30	42.0	3.00
11	Pazar, Hemşin arası	4.40	48.0	2.79

Tablo 2. Toprakların değişik pH değerlerinde ölçülen KDK lerini göstermektedir. Bulunan değerler söz konusu toprakların KDK lerin de pH değerine bağlı olarak bir artışın meydana geldiğini ve bu artışın organik madde ve seski-oksitlerle ilgili olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer bir ifade ile nötr tuz çözeltisi ile yapılan KDK tayininde Ca iyonlarını adsorbe etme özelliğinde olmayan değişim pozisyon-

larının, pH değeri 8.2 olan CH₃COONa ile ekstraksiyonu takiben büyük ölçüde serbest hale geçtiği anlaşılmaktadır. Tayinde kullanılan solusyonun pH değerinin artması halinde topraklarda ölçülen negatif yük miktarının da arttığı, giriş kısmının ilk paragrafında da belirtildiği gibi daha evvelce birçok araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir.

Farklı muameleler sonunda elde edilmiş olan A, B ve C sütunlarındaki

Tablo 2. Toprakların ntr tuz KDK, pH değerine bağlı KDK ve organik madde ve seski-oksitlerle ilgili KDK leri (mek/100 gm.)

Toprak No :	Ntr tuz KDK A	pH'ya bağlı KDK+Ntr KDK tuz B	Al+Fe, KDK +ntr tuz KDK C	pH'ya bağlı KDK B-A	Organik madde ile ilgili pH'ya bağlı KDK B-C	Seski-oksitlerle ilgili pH'ya bağlı KDK C-A
1	13.00	29.36	20.24	16.36	9.12	7.24
2	26.32	32.39	26.32	6.07	6.07	0.0
3	27.00	37.12	31.00	10.12	6.12	4.00
4	32.24	41.41	35.26	9.17	6.15	3.02
5	37.46	57.37	46.74	19.91	10.63	9.28
6	30.20	41.34	31.50	11.14	9.84	1.30
7	40.00	50.11	40.00	10.11	10.11	0.0
8	35.94	45.22	38.64	9.28	6.58	2.70
9	21.26	28.00	21.37	6.74	6.63	0.11
10	18.22	30.71	21.93	12.49	8.78	3.71
11	21.76	32.39	26.82	10.63	5.57	5.06
Ort.	27.58	38.67	30.89			

Asgari önemli fark, $t(0,01) = 2,66$

değerlerin (Tablo 2) birbirlerinden istatistiki olarak önemli derecede farklı olup olmadıklarını tespit için yapılan varyans analiz sonuçları tablo 3. de verilmiştir.

Tablonun tetkiki topraklar ve muameleler için hesaplanan F değerlerinin 0.01 seviyesinde önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum toprakların ntr tuz KDK, pH'ya bağlı KDK +

Tablo 3. Topraklarda farklı muamelelerle (A,B,A) elde edilen KDK lerine ait varyans analiz tablosu

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalamalar
Genel	32	3064,94	
Muamele	2	713.40	356,7 ^{xx}
Topraklar	10	2248.72	224.8 ^{xx}
Hata	20	102.82	5.14

Ntr tuz KDK ve seski- oksitlerle ilgili KDK + Ntr tuz KDK gibi özellikler bakımından şansa bağlı olmaksızın bir farklılık gösterdiklerini ortaya koymaktadır. Bu farklılık top-

rakların % kil ve % organik madde bakımından değişiklik göstermelerine atfedilebilir. Muamelelerin önemli bulunması, bu özelliklerin şansa bağlı olmaksızın teşekkül ettiğini ortaya

koymaktadır. Tablo 2 nin altında verilen asgari önemli farkla ilgili değerler, A, B ve C sütununa ait ortalamaların farkları ile mukayesesi, nötr tuz KDK ile-pH 8.2 de ölçülen KDK arasındaki farkın ve ayrıca, pH ya bağlı KDK de gerek organik madde ve gerekse seski-oksitlerin katkısının önemli olduğunu ortaya koymaktadır. pH ya bağlı KDK sinde organik madde ve seski-oksitlerin payını t testi ile araştıran Sawhney ve çalışma arkadaşları (1970), organik maddenin tesirini önemli, seski-oksitlerin tesirini ise önemsiz bulmuşlardır. pH değerine bağlı olarak teşekkül eden KDK nin toprakta organik madde ve seski-oksitler nedeniyle kil fraksiyonu ile ilgili olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından daha evvelce bildirilmiş bulunmaktadır (Coleman ve çalışma arkadaşları, 1959., Pratt., 1961., Helling ve çalışma arkadaşları, 1964., McLean ve çalışma arkadaşları 1965., McLean ve Owen, 1969).

Tablo 4. ün tetkiki topraklarda nötr tuzla ölçülen KDK nin, pH 8.2 de ölçülen KDK lerinin % 44.27 ila % 81.25 ini ve ortalama olarak da % 70.55 ini teşkil ettiğini göstermektedir. Bu konuda Coleman ve çalışma arkadaşları (1959) bir grup toprak için ortalama olarak % 70, diğer bir grup toprak için ise % 30 ila 50 değerini, Pratt (1961) , % 26 ila 76 değerini, McLean ve çalışma arkadaşları (1965) ise % 30 ila 40 değerini vermektedir. Nötr tuzla ölçülen KDK nin, pH 8.2 de ölçülen KDK içerisindeki payının, kil minerallerinin tipi ve ayrışma ve parçalanma derecesi ile ilgili olarak seski-oksitlerin ve ayrıca organik maddenin miktarına bağlı olduğu ileri sürülmektedir. (Coleman ve Thomas

1967). Bu durumda araştırma konusu topraklarda genellikle hakim olan 2:1 tipi (Akalan, 1970) kil minerallerinin seski-oksitlerce çok zengin olmadığı kabul edilebilir.

Toprakların pH değerine bağlı KDK nin tayinini takiben pH sı 4.8 olan CH_3COONa ile muamelesi sonunda yüksek pH değerinde serbest olan negatif yük kaynaklarının büyük bir kısmının (% 70,15) bu özelliğini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu durum düşük pH değerinde organik madde-deki asidik grupların proton kazanarak kation değiştirme özelliğini kaybettiklerini ve organik madde dolayısıyla pH 8.2 de ölçülen negatif yüklerin sabit olmadığını ortaya koymaktadır. Aynı sonuç daha evvelce Sawhney ve çalışma arkadaşları (1970) tarafından da bulunmuştur.

Tablo 4. de verilen organik maddeye ait KDK değerlerinin 130 ila 292.6 mek. arasında ve ortalama 209.56 mek. olduğu anlaşılmaktadır. Bu konuda literatürde, Pratt (1961) 100 gm. organik karbon için 370 mek., Bhumb-la ve McLean (1965) organik madde için 150 mek., Coleman ve Thomas (1967), 150 ila 380 mek. (ortalama 215), organik maddenin sahip olduğu KDK nin kabaca 200 mek./100 gm. olarak kabul edildiğini kaydeden Fiskell (1970), çeşitli araştırmacılara atfen 138-197, 65-297 ve 70-297 mek. değerlerini vermiştir. Bu araştırmada elde edilen minimum, maksimum ve ortalama değerlerin literatürdeki kıymetlere uyduğu görülmektedir.

Alkalin sistemlerde seski-oksitlerin bağlı oldukları negatif yüklerden ayrılarak çökelmelerinin kalıcı olması pren-

Tablo 4. Nötür tuz KDK nin, pH ya bağlı KDK + nôtür tuz KDK deki % payı, pH 8.2 de organik madde ve kil fraksiyonunun (seski-oksitlerle ilgili) KDK değerleri

Toprak No :	Nötür tuz KDK x 100 pH 8.2 KDK	Organik madde mek./100 gm.	Kil mek./100 gm.
1	44.27	130.28	25.85
2	81.25	256.11	Eseri
3	72.73	208.16	12.69
4	77.85	232.95	10.41
5	65.29	252.49	46.40
6	73.03	195.23	5.28
7	79.82	239.00	Eseri
8	79.47	192.96	14.51
9	75.92	105.74	0.36
10	59.32	292.60	8.83
11	67.18	199.64	10.54
Ortalama	70.55	209.56	12.26

sibi (Sawhney ve çalışma arkadaşları, 1970) esas alınarak pH değeri 4.8 olan CH_3COONa ile muamele sonunda topraklarda pH ya bağlı KDK deki (ortalama % 29.85) artışın eseski-oksitlerle ilgili olduğunu tesbit edilmiştir. Kil minerallerindeki izomorfik orijinli negatif yükün daima mevcut olduğu, ancak ortamda pozitif yüke sahip Al ve Fe hidroksitlerin bulunması halinde, bu bileşiklerin bloke ve nötralize edici tesiri dolayısıyla düşük pH değerlerinde ölçülen negatif yük miktarının hakiki yük miktarından az olduğu ileri sürülmektedir. Sistemin pH değerinin yükselmesi halinde ise seski-oksitlerdeki OH gruplarının artması (veya proton kaybı) neticesinde polikasyonun $\text{Al}(\text{OH})_x^{3-x}$ pozitif yükünün azalarak sifira indiği ve neticede negatif yük kaynaklarının serbest hale geçtiği çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir (Coleman and Thomas, 1964., Schwertman and Jackson,

1964., Bhumbla and McLean, 1965., 1965., De Villiers and Jackson, 1967., McLean and Owen 1969).

Seski-oksitlerin yüksek pH da hidroksitler üzerinde çökmeleri sonunda kil minerallerinde serbest hale geçen negatif yük miktarının eseri dereceden 46.4 mek./100 gm. kile kadar değiştiği ve ortalama 12.26 mek. olduğu tablo 4. den anlaşılmaktadır. Literatürde bu değer Pratt (1961) tarafından 100 gm. kil için 15.6 mek, Helling ve çalışma arkadaşları (1964) tarafından 64 mek., McLean ve çalışma arkadaşları (1965) tarafından 2.1-11.5 mek., (ortalama 7.1) ve Coleman ve Thomas (1967) tarafından 11.2-24,2 mek. arasında olarak verildiği görülmektedir.

Sonuç olarak araştırma konusu olan asit topraklarda uygulanan metotla, toprakların nôtür tuz KDK ve pH ya bağlı KDK ne ilâveten, KDK de

meydana gelen artışta organik madde ve seski-oksitlerin iştirak derecelerinin tespiti mümkündür. Kireç ihtiyacının tayininde esas olan pH ya bağlı KDK nin, bu topraklarda % 30 civarında olduğu ve bu artışta, organik maddenin

% 70, seski-oksitler dolayısıyla kil fraksiyonunun ise % 30 civarında etkili olduğu anlaşılmıştır. İstatistiki yönden değerlendirme iki unsurun da etkili olduğunu ortaya koymuştur.

SUMMARY

Effective and pH Dependent CEC and Components of pH Dependent CEC of Acidic Soils of Rize Region

Because many of the cation exchange sites of soil are pH dependent, the importance of the pH of the saturating solution used in cation exchange capacity determinations has been emphasized and reported by many researchers. An apparent pH dependent component of CEC is observed to exist by many workers. The lattice charge of layer silicates, determined by leaching with an unbuffered salt solution such as KCl or CaCl₂, has been called Effective CEC. Exchange capacity measured by salt solutions buffered at pH 8.2 was regarded as a reasonably close estimate of the lattice charge of layer silicates, plus contributions from organic matter and sesquioxides which may be present. The difference between the effective CEC and CEC at pH 8.2 was regarded as the pH dependent CEC.

The pH dependent CEC of some acid soils (with pH values between 4.30 and 5.85, clay percentages between 16.8. and 48.0 and organic matter contents, between, 2.3 and 7.0 %) collected from Northeastern Black sea region of Turkey, was determined and separated into two different components:

Weakly dissociated organic acid groups and sesquioxides.

The effective CEC of the soils was measured with 1N CaCl₂. NaOAc of pH 8.2 was used to determine the CEC at pH 8.2. The soils on which effective CEC had been determined, were extracted with NaOAc and their CEC was determined again. The difference between the CEC after NaOAc extraction and the initial effective CEC was regarded as the pH dependent CEC. Effective CEC was from 44.27 to 81.25 % (average 70.55 of CEC at pH 8.2).

To determine the contribution of each component, the soils on which pH dependent CEC had been measured, were extracted with NaOAc of pH 4.8 and CEC determined again. Since organic groups are protonated at low pH, the decrease in CEC was attributed to the organic matter component of the pH dependent CEC. The remaining pH dependent CEC was attributed to Al ve Fe interlayers or coatings. The pH dependent CEC due to the weakly dissociated organic matter groups varied from 105,74 to 292,60 mek/100 gm. organic matter (average 209,56). The pH dependent CEC due to clay fractions in relation to Al and Fe interlayers or coating varied from nil

to 46.4 meq./100 gm. clay (average 12.26). The pH dependent CEC due to the organic matter and sesquioxides averaged 70.15 and 29.85 % of the whole pH dependent CEC, respectively.

The contributions of organic matter and sesquioxides to the dependent CEC, were found to be significant by L.S.D. test at 0.01 level

LİTERATÜR LİSTESİ

- Akalan I. 1970. Türkiyenin bazı tipik büyük toprak gruplarının kil ve mil minerolojisi üzerine bir araştırma. Ank. Üni. Ziraat Fak. Yayınları 364.
- Bhumbla, D.R., and E.O. McLean. 1965. Aluminium in soils: VI. Changes in pH dependent acidity, cation exchange capacity and extractability of aluminum with additions of lime to acid surface soils. Soil Sci. Amer. Proc. 29: 370-374.
- Bower, C.A., and L.V. Milcox 1965. Soluble salts. Methods of soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological properties. Agronomy 9. Amer. Soc. of Agronomy USA.
- Coleman, N.T., S.B. Weed, and R.J. McCracken 1959. Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23:146-149.
- Coleman, N.T. and G.W. Thomas, 1964, Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28:187-190.
- Coleman, N.T. and G.W. Thomas. 1967. The basic Chemistry of Soil acidity. In R.W. Pearson and Fred Adams (eds.), Agronomy 12: 1-41 American Soc. of Agronomy Madison. WIS.
- De Villiers, J.M., and M.L. Jackson, 1967. Cation exchange capacity variations with pH in soil clays Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 473-476.
- Düzgüneş O. 1963. Bilimsel araştırmalarda istatistik prensipleri ve metodları. Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir.
- Fiskell, J.G.A. 1970. Cation exchange capacity and component variations of soils of southeastern USA. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 723-727.
- Foth, H.R., and N.S. Jacobs. 1964. Chemical analysis Laboratory manual for introductory Soil Science Second edition W.M.C. Brown Company Pub. Dubuque, IOWA.
- Helling, C.S., G. Chesters, and R.B. Corey 1964. Contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28: 517-520.
- Keeney, D.R., and R.B. Corey. 1963. Factors affecting the lime requirement of Wisconsin Soils Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 277-280.
- McLean, E.O., D.C. Reicosky, and C. Lakshmanan 1965. Aluminum in soils: VII. Interrelationships of organic matter, liming and

- extractable aluminum with "permanent charge" (KCl) and pH dependent cation exchange capacity of surface soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 29: 374-378.
- McLean, E.O. and E.J. Owen. 1969. Effects of pH on the contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacities *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 855-858
- Mehlich, A. 1964. Influence of sorbed hydroxyl and sulfate on neutralization of soil acidity *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28: 492-496.
- Oakes, H. ve Z. Arıkkök . 1954. Türkiye umumi toprak haritası. T.C. Ziraat Vekaleti Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü, Ankara.
- Peech, M. 1965. Hydrogen ion activity. *Methods of Soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy 9. Amer. Soc. of Agronomy USA.*
- Pratt, F.F., and N.A. Holowaychuk, 1954. A comparison of ammonium acetate, barium acetate and buffered barium chloride methods of determining cation exchange capacities. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 18: 365-368,
- Pratt, P.F. 1961. Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25: 96-98.
- Sawhney, B.L., C.R. Frink and D.E. Hill 1970. Components of pH dependent cation exchange capacity. *Soil Sci.* 109: 272-278.
- Schofield, R.K. 1949. Effect of pH on electrical charges carried by clay particles *J. Soil Sci.* 1: 1-18.
- Schwertmann, U., and M.L. Jackson, 1964. Influence of hydroxy aluminum ions on pH titration curves of hydrous aluminum clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28: 179-182.
- Smith, H.W., and M.D. Weldon. 1941. A comparison of some methods for the determination of soil organic matter (1940) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 5: 177-182.