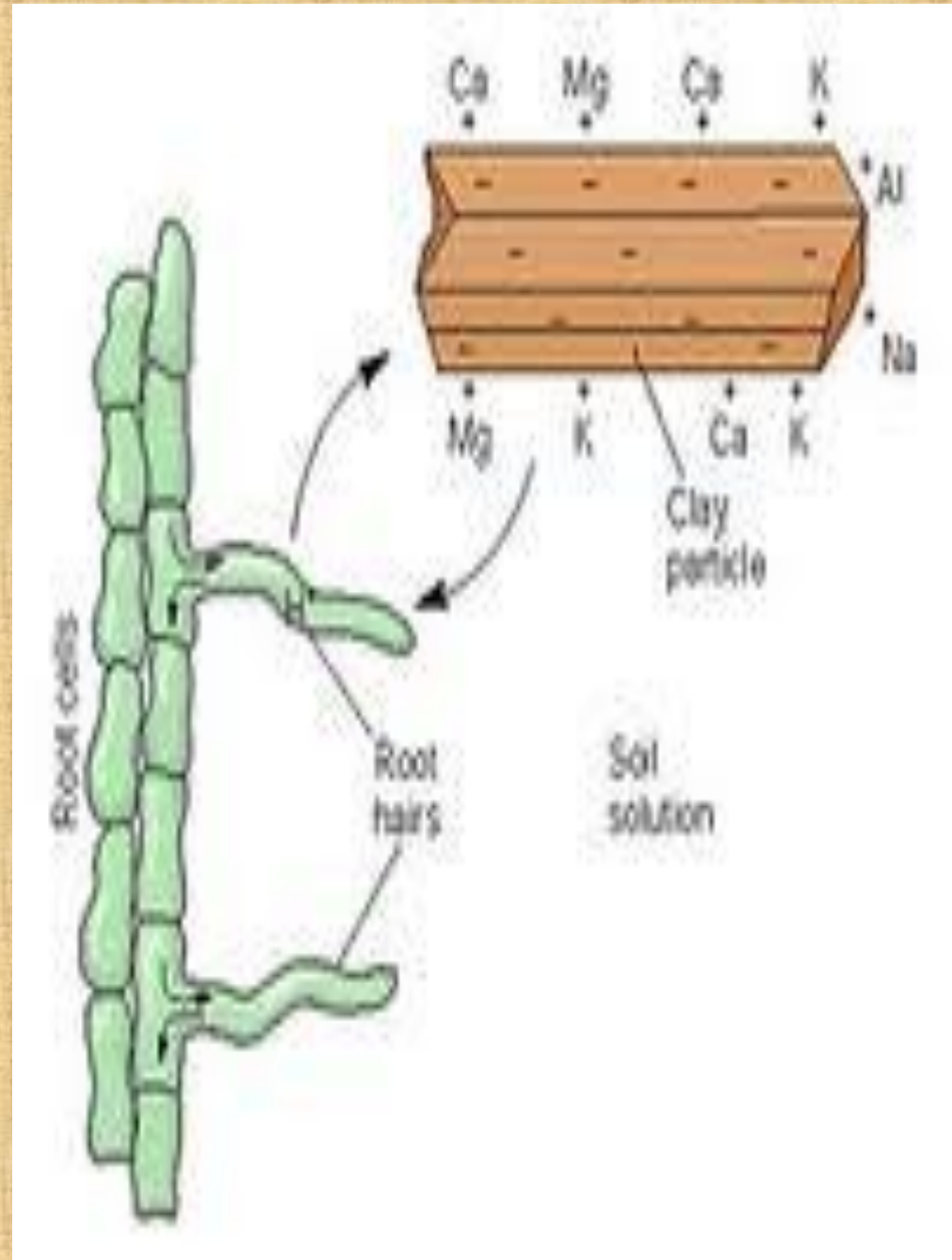


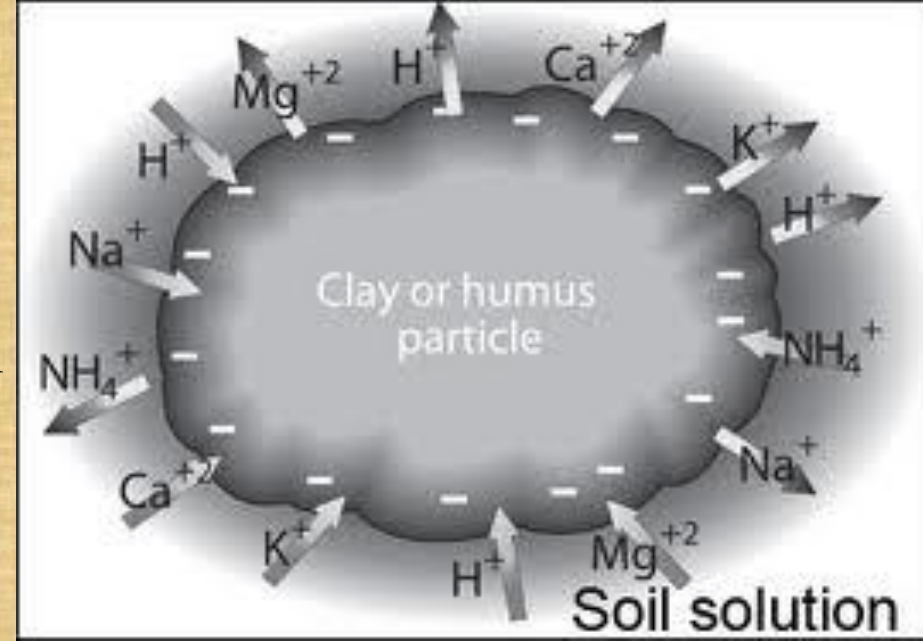
# **TOPRAKLARIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

### 3.1. Katyon Değişimi

Toprağın en önemli kimyasal özelliklerinden biri olan katyon değiştirme yeteneği 1850 yılından beri bilinmektedir. Bu özellik nedeniyle toprağa ulaşan katyonlar (örneğin gübrelerle), profilden yıkanmadan bitkiler tarafından yararlanılabilir bir şekilde tutulurlar. Ayrıca, değişebilir katyonlar toprağın strüktür, su ve hava içeriği, biyolojik aktivite ve toprak reaksiyonu gibi özelliklerine de etki ederler.

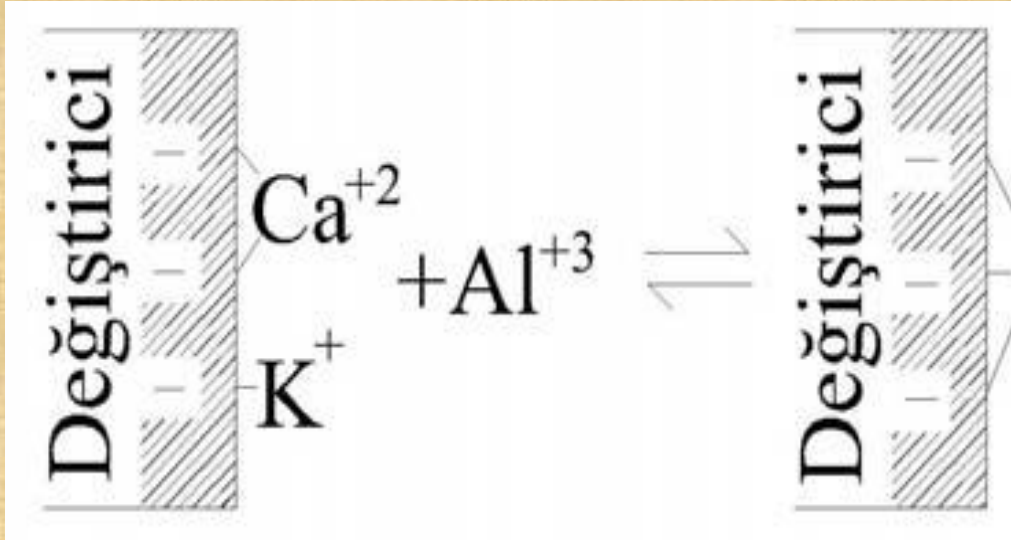


Toprakta bulunan moleküller ve iyonlar toprağın katı maddelerine bağlanabilirler. Buna toprağın sorbsiyon gücü denir. Toprak, gazları-sıvıları ve suda     nm   maddeleri adsorbe edebilir. Toprağın katyonları ve anyonları adsorbe edip bunların yerine toprak    eltisine başka iyonlar verebilmesi, toprak için çok önemli bir olaydır. Bu olaya ***iyon değişimi*** denir.



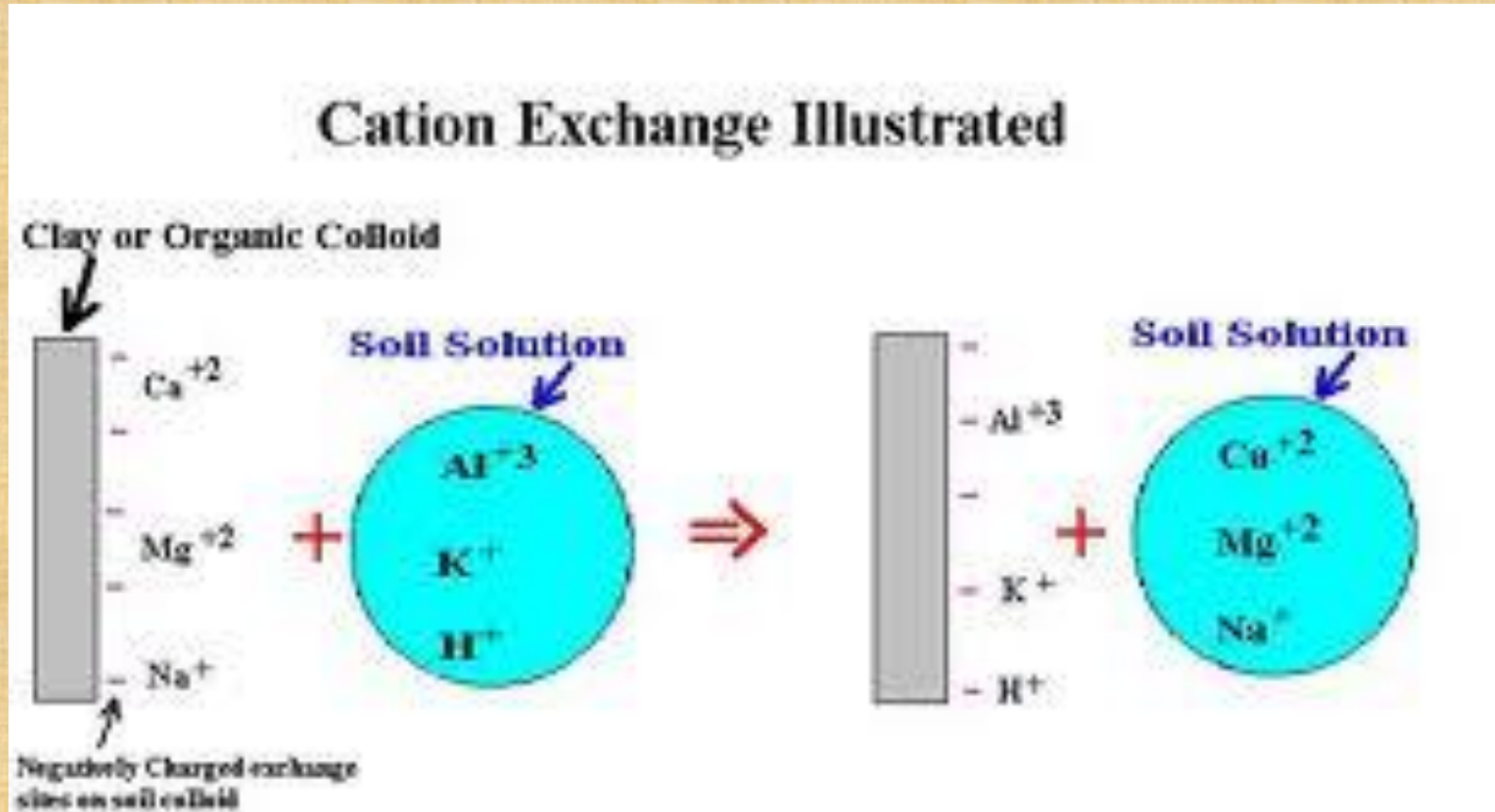
Kasyonların birbirlerinin yerine geçmesi olayına kasyon değişimi dendiği için bu işi yapan toprak komplekslerine toprağın kasyon değiştiricileri veya daha genel anlamda toprak değiştiricileri denir.

$\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$  'a karşı değiştirilmişler (desorbe edilmişlerdir) ve toprak cözeltisine geçmişlerdir. Yani Ca, K, Al ve benzerleri değişebilir katyonlardır. Toprağın en önemli değiştiricileri kil mineralleri ve organik maddedir. Buna karşılık oksitler ve hidroksitler daha çok anyon adsorpsiyonu için önemlidir. Bir toprağın değişim kapasitesi, kil minerallerinin ve hümin maddelerinin miktarına, kullanılabilir yüzeylerinin büyüklüğüne ve elektriksel yükün yoğunluğuna bağlıdır.





Toprağın nötr bir tuz ile yıkanması sonunda, toprakta tuz halinde bulunanlar hariç, ekstrakte edilebilen bütün katyonlara değişebilir katyonlar denir. Bunlar daha çok Ca, Mg, K, Na, Al ve H katyonlarıdır. Ayrıca Mn, Cu, Zn gibi bazı katyonlar da az miktarda değişime uğrayabilirler. Değişebilir katyonların tümüne toprağın iyon yükü denir. H iyonları dahil 100 g toprakta miliekivalen (me/100 g) olarak değişebilir katyonların tümüne *değişim kapasitesi* veya *katyon değişim kapasitesi (KDK)* denir.



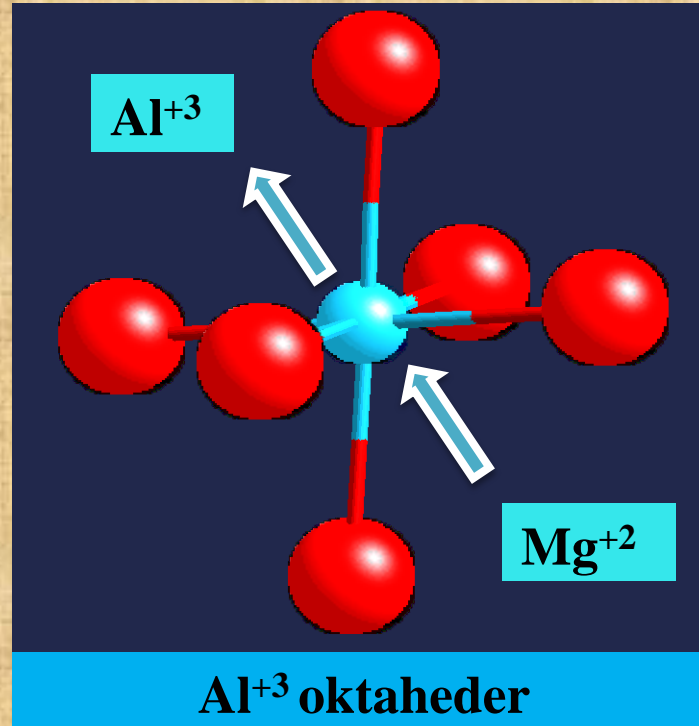
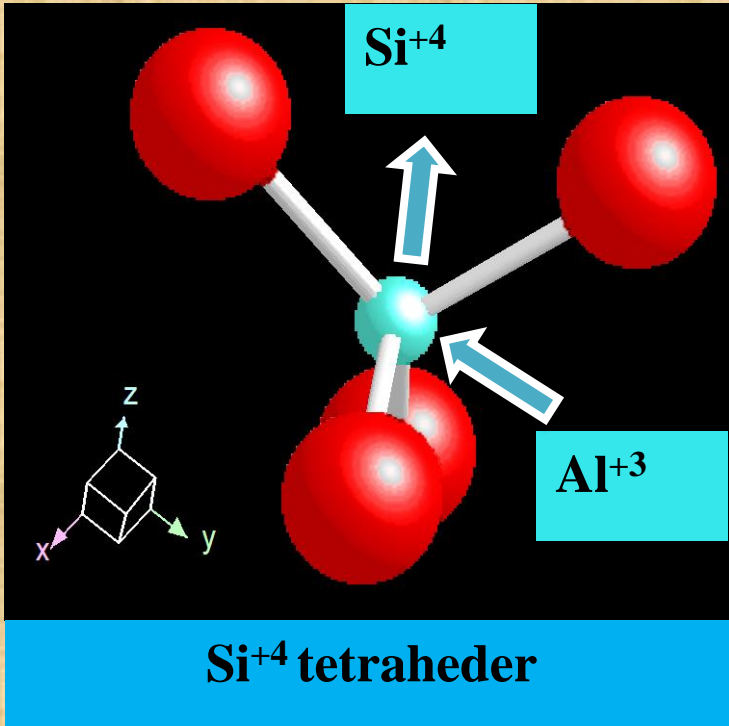
Değişebilir Ca, Mg, K ve Na iyonlarına alışlageldiği şekilde değişebilir bazlar denmektedir. Çünkü, iyon yükünde bu katyonlar arttıkça toprağın pH değeri yükselir. Yani toprağın bazikliği için bir ölçüdür, ama kendileri baz değildir. Değişebilir Ca, Mg, Na ve K'un toplamının KDK'deki yüzde oranına *bazlarla doygunluk* veya *baz doygunluğu (BD)* denir.

$$BD(\%) = \frac{Ca + Mg + Na + K}{KDK} \times 100$$

Herhangi bir katyonun KDK'deki yüzde oranına toprağın bu katyonla *doygunluk yüzdesi* denir. Örneğin, Na'un doyma derecesi % 15'tir dersek, bu değişebilir Na'un değişim kapasitesine oranı % 15 demektir.

## Kasyon değişiminin nedenleri

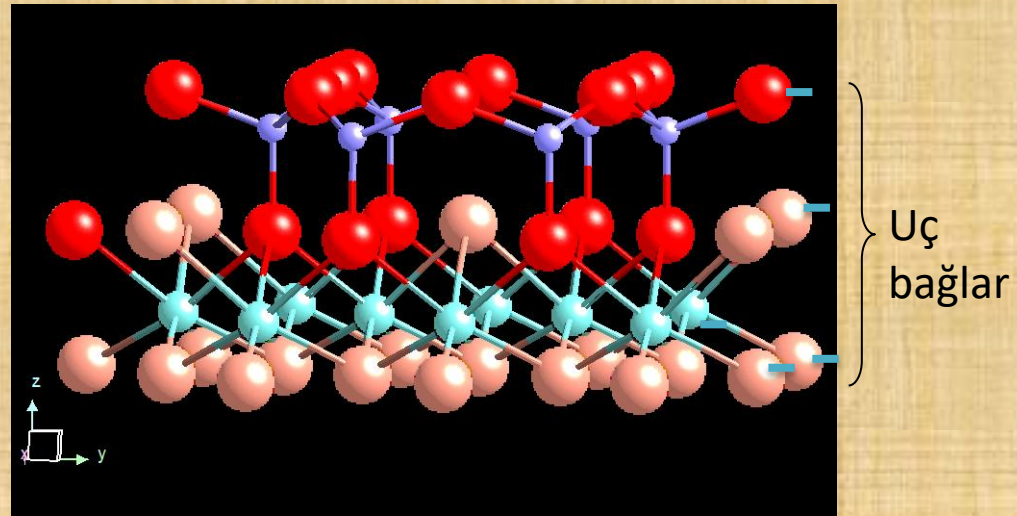
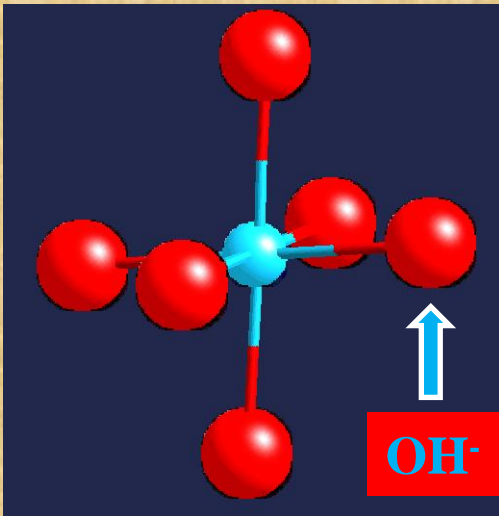
Daha önceki konularda açıklandığı gibi, kil minerallerinin Si- tetrahederinde bulunan Si yerine Al veya Al-oktahederinde bulunan Al yerine Mg veya Fe geçebilir. Yani büyük değerlikli bir iyon yerine küçük değerlikli bir iyon geçebilir. Örneğin; Si yerine Al geçtiğı, veya Al yerine Mg geçtiğı takdirde bir negatif yük kazanılmış olur. Şayet kristal içinde nötrleşme olmasa bu negatif yük çevrede bulunan bir kationla nötrleşmiş olur.





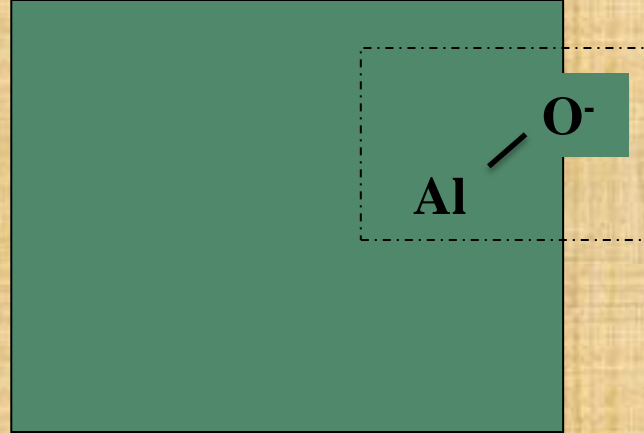
Örneğin buraya değişebilir formda K veya Na bağlanabilir. Bu kanyonlar, elementer tabaka arasında veya mineralin ayrılma kısımlarında minerale bağlanırlar. Yarılma yerinde bağlananlar hemen her zaman değişebilir formda bulunurlar. Elementer tabaka arasında bağlananların ise değişebilir formda olup olmaması, kil mineralinin strüktürüne bağlıdır.

Montmorillonit gibi genişleyebilen mineraller de değişebilir formdadır. Ayrıca, bütün kil minerallerinin yüzeyinde OH iyonları vardır. Bunlar ya mineralin yarılma bölgesinde Al-OH grupları halindedirler ya da kırılma olayı sonunda sekonder olarak oluşurlar. Si-O-Si bağlantıları veya Al-O-Al bağlantıları killerin ufalanması esnasında kırılabilirler. Bu şekilde negatif ve pozitif yükler açığa çıkar.

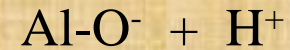
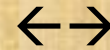
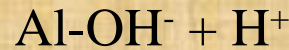
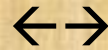




Bu yükler önce su ile nötrleşir ve bu suretle meydana gelen Si-OH gruplarından H iyonları dissosiyasyon olabilirler. Bunların yerine diğer katyonlar geçebilir. Yalnız burada dissosiyasyon, ortamın pH sı ile ilgilidir. Ortam bazikleştikçe dissosiyasyon artar. H iyonları dissosiyasyon olunca, mineral kırılma yerlerinde bir negatif yük kazanır ve bu da diğer katyonlarla nötrleştirilir. Kil mineralinin kırılma yerleri çoğaldıkça ve buna bağlı olarak yüzey genişliği büyüdükçe Si-OH grupları da çoğalır. Yani genellikle yüzey genişliği büyüdükçe değişim kapasitesi de büyür.

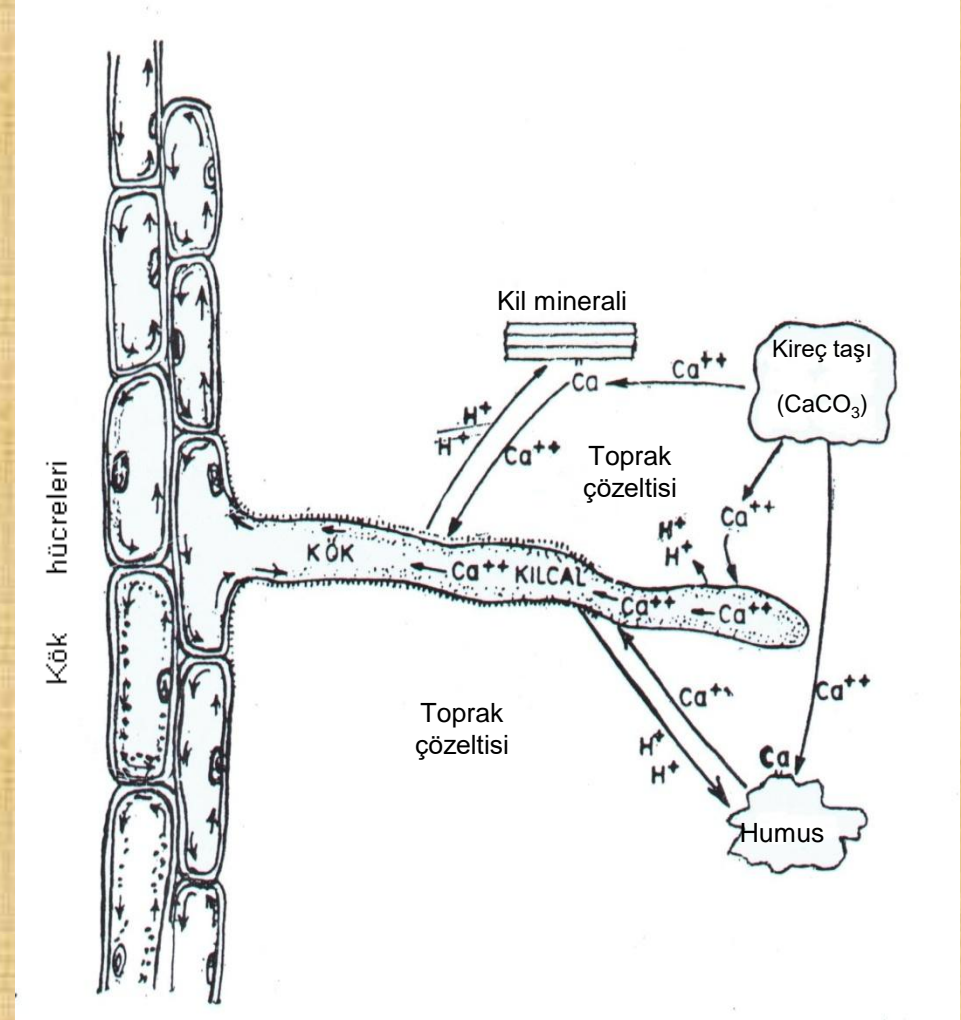


**Düşük pH**



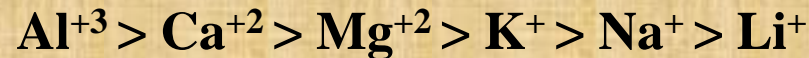
**Yüksek pH**

Kil minerallerinden başka toprakta bulunan serbest oksitler ve organik madde de kation değişimi yapar. Organik maddeler kil minerallerinden daha büyük bir değişim kapasitesine sahiptirler. Bunlarda kapasite 100-300 me/100 g civarındadır. Organik maddelerin kation değişimi özellikleri bunlarda bulunan -OH, -COOH, -NH gruplarından ileri gelmektedir. Bunun yanında değiştiricilerde bir de değişen bir yük görülür. Bu yük çözeltinin pH derecesine ve tuz konsantrasyonuna bağlıdır. "pH derecesine bağlı yük" olarak nitelenir. İnorganik değiştiricilerde pH'ya bağlı yk, bu değiştiricilerin bazı fonksiyonel gruplarının amfoter özellikleri ile ilgilidir. Fonksiyonel gruplar ya Al- ve Fe-oksitlerin yüzeylerinde veya kil minerallerinin yan yüzeylerinde lokalize olmuşlardır.



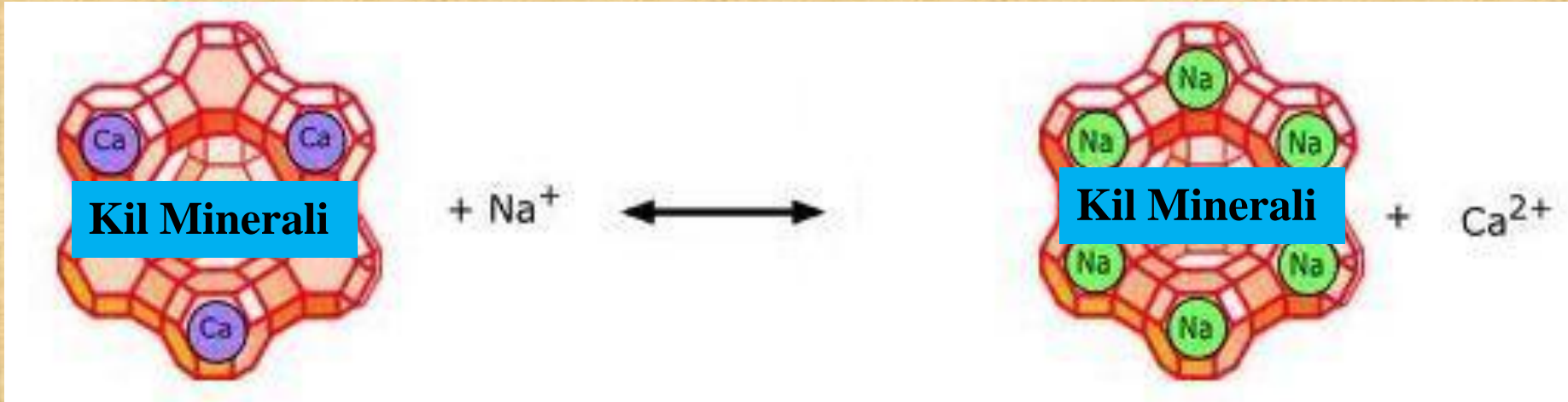
Değişebilen katyonların ve değişim kapasitesinin tayininde sodyum ve amonyum tuzlarının tamponlu çözeltilerinden yararlanılır. Çünkü bu çözeltilerin katyonları, toprakta ya hiç veya pek az (örneğin  $\text{NH}_4$ ) değişebilir formda bulunurlar ve iyi tamponlanmış bu çözeltiler yardımıyla pH'ya bağlı yüklerin de saptanması mümkün olur.

Killerin katyonları tutması, katyonların değerliliği, hidrate çapları ve konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle negatif yüklü kil parçacığına bir katyonun çekimi, katyonun değeri yükseldikçe artar. Aynı nedenle tek değerli katyonlar iki ve üç değerli katyonlar tarafından yer değiştirilir, atılırlar. Fazla hidrate olan (etrafındaki su katmanı kalınlaşan) katyonlar, yüzeyden daha uzak durmak zorunda olduklarından, aynı değerlikli olan daha az hidrate olmuş katyonlar tarafından değiştirilirler. Değişim olaylarında katyonların tercih sırası genellikle şöyledir:





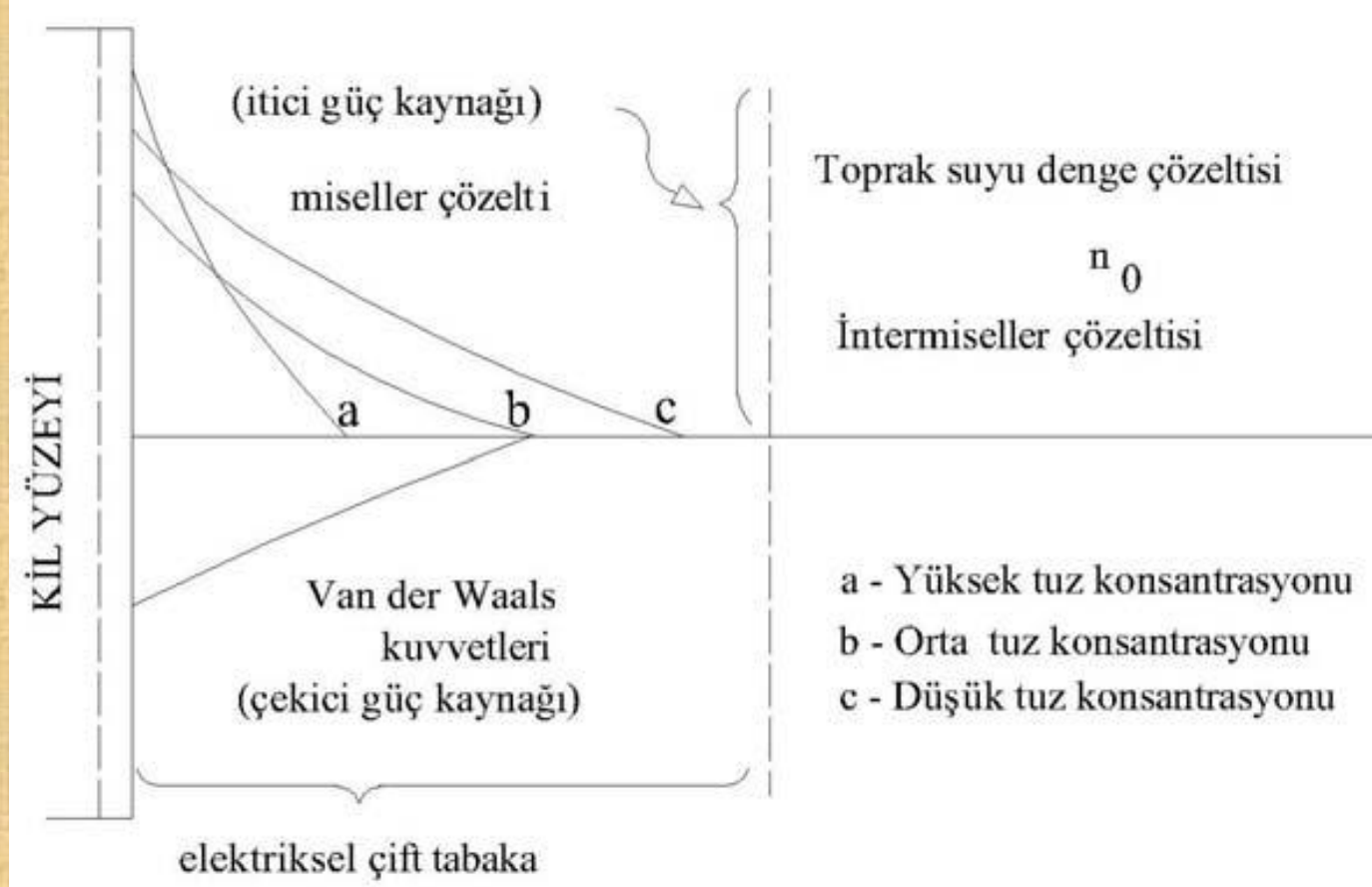
Ancak, burada dikkat edilmesi, bilinmesi gereken bir konu daha vardır. Herhangi bir nedenle düşük değerli katyonların ortamda fazla olması, daha önce kil tarafından tutulan kendilerinden yüksek değerli katyonları değiştirmeye neden olur. Örneğin,  $\text{Ca}^{+2}$  'un başat olduğu kilde, fazla miktarda  $\text{Na}^{+}$ 'un denge çözeltisine girmesi, topraktan  $\text{Ca}^{+2}$  'u çıkartıp yerine  $\text{Na}^{+}$  geçmesine neden olur. Arid bölgelerde sodyumlu toprakların oluşum temelleri böyledir.



Büzüşmüş kuru killer su almaya başlayınca elektriksel çift tabaka ile dış çözelti arasındaki ozmotik basınç farkı nedeni ile şişme basıncı gelişir. Hidrasyon durumuna, ortamın su miktarına ve değişebilir katyonların cinsine göre kil parçacıkları ya floküle olur veya disperse olurlar. Dispersiyon çoğunlukla tek değerlikli ve fazla hidrate olmuş (örneğin, sodyum) katyonlar ile olur. Tersine, flokülasyon yüksek tuz konsantrasyonları ve iki/üç değerlikli (örneğin,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) katyonların varlığında olur.

Elektriksel çift tabakanın iticilik özelliği, elektriksel çift tabakanın uzunluğuna bağlıdır. Tek değerlikli katyonların seyreltik (düşük tuz konsantrasyonu) çözeltilerinde elektriksel çift tabaka uzayacağından, bir süspansiyon içinde karşı karşıya gelen bu nitelikteki iki kil minerali birbirini iter. O zaman kil süspansiyonu iyi disperse olmuş bir durum arz eder. Bu durumda parçacıkları birbirine çeken, kısa mesafeli Van der Waals çekici güçleri etkisiz kalır.

Şekilde görüldüğü gibi, elektriksel çift tabakanın iticiliğinin etkisi, yüksek tuz konsantrasyonu veya yüksek değerlikli, hidrate çapı küçük katyonlarca azaltılınca toprak parçacıkları birbirine daha çok yaklaşır ve kısa mesafeli Van der Waals çekici güçleri etkili olur. Böylece parçacıklar birbirine yapışıp, "küme" oluştururlar ve çökerler (floküle olurlar).





Disperse olmuş kil (örneğin Na-kil) suyunu kaybedince, yani dehidrate olunca yoğun, sert bir kabuk oluşturur. Tekrar bir yağmur yağınca, toprak yine disperse olur. Yağışlar, disperse olmuş topraktan toprağın içine girme fırsatı bulamadan varsa eğim doğrultusunda akıp erozyonla toprak kaybına neden olur. Buna karşın floküle olmuş kil (örneğin Ca-kil) dehidrate olunca furda ve gevşek, küçük agregatlar oluşturur. Bu nedenle kilin floküle olması arzu edilir.



Toprakların içerdikleri değişebilir katyonların miktarı, toprak çeşidine göre farklıdır. İdeal bir toprakta durum aşağıdaki gibi olmalıdır.

Ancak, Çizelgedeki değerlere sahip topraklar pek enderdir. Örneğin, bazı topraklarda değişebilir Ca ve Mg, % 90'a kadar çıkabilir. Değişebilir K miktarı gübreleme ile yakından ilgilidir. Na miktarı, tuzlu ve alkali topraklar hariç düşüktür. Ayrıca hemen hemen bütün topraklarda az çok  $\text{NH}_4$  bulunur.  $\text{NH}_4$  miktarı, asit topraklarda, bazik reaksiyona sahip topraklara oranla daha fazladır. Bu durum nitrifikasyon hızı ile ilgilidir.

		KDK'nın %'si olarak değişebilir katyonlar				
pH	KDK (me/100g)	Ca	Mg	K	Na	H
5.5-7.5	10-25	60-85	10-15	3-5	3	25-0

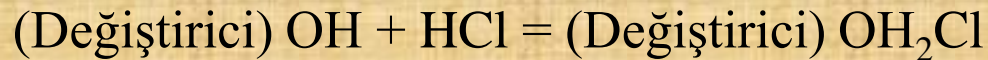
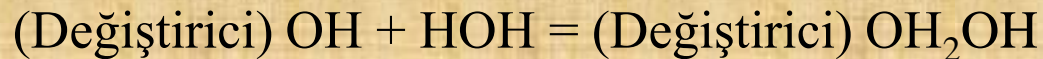
Toprakta bulunan bir katyonun ne kadarının değişebilir durumda bulunduğu belli değildir. Örneğin, bu oran Ca'da % 20-70 arasında, Mg'da % 10-15 arasında değişir. K ve Na'da ise % 2 ila % 5 sınırları arasındadır. Bir iyonun değişmeyen durumda olan kısmı bitkiler için besin maddesi rezervidir. Ancak bu mineralize olduktan sonra bitki yararlanabilir. Genel olarak toprakta kil ve organik madde miktarı arttıkça değişim kapasitesi de artar. Bir toprağın değişim kapasitesi ve değişebilir iyonları hakkında verilen rakamlar aslında ortalama değerlerdir. Bu yönden toprak bir mozaik yapı gösterir. Küçük bir alanın değişik yerlerinde ayrı-ayrı değerler saptamak mümkündür. Bu değişiklik bir profilin içinde de vardır.



### 3.2. Anyon Değişimi

Toprağın hemen hemen bütün değiştiricileri yalnız katyonları değil aynı zamanda anyonları da tutma özelliğine sahiptirler. Anyon değişimi iki şekilde olabilir.

#### 1. Değiştiricinin bir OH grubuna bir protonun tutulması (spesifik olmayan adsorpsiyon):

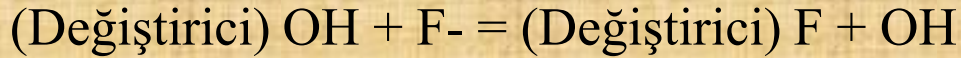


Burada protona tutulan  $\text{OH}^-$  veya  $\text{Cl}^-$  anyonu diğer anyonlarla yer değiştirebilir. Böyle bir değişime özellikle  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^-$  iyonları uğrar.

Anyonun tamamen salt elektrostatik güçlerle gerçekleşen bu adsorpsiyonu spesifik değildir ve olay sırasında eşdeğer miktarda H iyonları beraberce adsorbe edilir. Spesifik olmamasının nedeni, sadece denge çözeltisindeki konsantrasyonlarına ve değerliliklerine bağlı olarak çeşitli anyonların adsorpsiyona katılmalarıdır. Adsorbe edilen anyonlar, katyon adsorpsiyonunda katyonların yer aldığı gibi, elektriksel çift tabaka içinde yer alırlar ve başka anyonlarla yer değiştirebilirler. Anyonlar, pH yükselip adsorbe edilen H iyonu desorbe olur ve böylece pozitif yük kaybolur kaybolmaz desorbe olurlar. Yani adsorpsiyon, sadece adsorbentin sıfır yük noktasının (SYN) altında, yani asit ortamda gerçekleşir.

Çoğunlukla üç tabakalı minerallerin hakim olduğu ve yüksek SYN olan değiştiricilerin az olduğu ılıman iklim topraklarında sıfır yük noktası kuvvetli asit ortamda bulunduğundan, spesifik olmayan adsorpsiyon, yani  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve hatta  $\text{SO}_4^-$  adsorpsiyonu önemli bir role sahip değildir.

## 2. Kristal kafesin kendisine ait olan veya kırılma yüzeylerinde sekonder olarak oluşan OH iyonlarının diğer iyonlarla değişimi (spesifik adsorpsiyon):



OH<sup>-</sup> iyonlarının değişiminde özellikle kil mineralleri ve Fe ve Al'un serbest oksitleri rol oynar. OH iyonları ile yer değiştiren iyonlar ya OH iyonları ile aynı büyüklükte olan iyonlardır (örneğin, F iyonu) veya P gibi kuvvetle tutulan iyonlardır.

### 3.3. *Yük Yoğunluğu*

Özgül yüzey ve değişim kapasitesi yardımıyla kil minerallerinin yük yoğunluğunu saptamak mümkündür. Yük yoğunluğu me/cm<sup>2</sup> cinsinden tanımlanır. Yük yoğunluğu en az olan kil minerali montmorillonit en fazla olanı ise illit'tir. Vermikulit ikisi arasında bir değer göstermektedir.