

## IV. ÇEVİRİLER



## KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ TAYİNİ: KİREÇLİ VE JİBSLİ TOPRAKLAR İÇİN YENİ BİR METOD (1)

M. Turgut SAĞLAM (2)

### ÖZET

*Kireçli ve jibslü toprakların katyon değişim kapasitesi (KDK) tayini için, iki kademedeki oluşan yeni bir metod geliştirilmiştir. Adı geçen metodda, klasik metodlarda mevcut olan hataların çoğu bertaraf edilmektedir. pH değeri 8.2 olan ve % 60 lık etanol içerisinde hazırlanan 0.4 N NaOAc-0.1 N NaCl (doğunluk çözeltisi) çözeltisinin 33 ml. si ile toprak (4-5 gr.) 4 defa muamele edilir ve bu suretle katyon değişim yerleri sodyum ile doyurulur. Doyurulan örnek, daha sonra pH değeri 7 olan 1 N Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinin 33 ml. si ile 3 defa ekstrakte edilir. Ekstrakte edilen çözeltideki toplam sodyum (Na<sub>t</sub>) ve toplam klor (Cl<sub>t</sub>) tayin edilir. Klor (Cl<sub>t</sub>) ün tayin edilmesinin sebebi; doyurma kademesinden ekstraksiyon kademesine doğunluk çözeltisi ile geçen çözünabilir sodyumu (Na<sub>ç</sub>), toplam sodyum (Na<sub>t</sub>) yardımıyla bulabilmektir. Sonuç olarak, değişebilir sodyum (Na<sub>d</sub>) elde edilmekte ve bu da KDK ne eşit olmaktadır.*

*Bu suretle, aşağıdaki eşitlik elde edilmekte ve*

$$KDK = Na_d = (Na_t - Na_ç) = Na_t - [Cl_t (Na/Cl) \text{ doğunluk çözeltisi}]$$
*bu eşitlikte “(Na/Cl) doğunluk çözeltisi” terimi, doğunluk çözeltisindeki Na/Cl oranını ifade etmektedir.*

### GİRİŞ

Toprakların katyon değişim kapasitelerinin (KDK) tayininde kullanılan metodlar, genellikle; belirli bir katyonun tuz çözeltisi ile toprağın doyurulması, doğunluk çözeltisinin fazla miktarının ortamdaki uzaklaştırılması ve

ekstrakte edilen katyon miktarının kuru toprak ağırlığına göre tesbit edilmesi gibi işlemleri kapsar. Farklı yöntemlerle elde edilen sonuçlar çoğunlukla birbirinden farklıdır. Doyurma, yıkama, ekstraksiyon çözeltileri ve analitik

(1) Plemio, M. J. D. Rhoades. 1977. Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils, Soil Sci. Soc. Amer. jour. 41: 524-528.

(2) Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak İlimi Bölümü öğretim üyesi, Erzurum.

işlemler esnasında toprak parçacıkları arasında cereyan etmesi muhtemel karışıklıklar dikkate alınrsa, sonuçlar arasındaki değişikliklerin sürpriz olmadığı görülür. Bu nedenle KDK, toprağın sabit bir özelliği değildir (Frink, 1964; Okazaki ve çalışma arkadaşları, 1962, 1963, 1964; Rich, 1962; Smith ve çalışma arkadaşları, 1966). KDK tayinleri sırasında toprakta mevcut kalsiyum karbonat ve jips'in çözünmesi nedeniyle ortaya çıkan karışıklıklar, önemli bazı sorunların doğmasına yol açar. Kireçli ve jipsli topraklarda kullanılmak üzere bazı metodlar önerilmiş olmakla beraber (Carpena ve çalışma arkadaşları, 1972; Garman ve Hesse 1975; Papanicolaou, 1976; Yaalon ve çalışma arkadaşları, 1962), bu metod-

ların hem kireçli ve hem de jipsli topraklara tatbik edilme olanağı mevcut olmadığı gibi, rutin tayinler için arzu edilen özelliklerden de yoksundur. Bu nedenle, KDK tayinlerinde kullanılan klasik metodlardaki hata kaynaklarını tesbit ederek, kireçli ve jipsli topraklar için yeni bir metod geliştirdik. Geliştirilen bu metod, hassaslık ve basitlik yönünden ihtiva ettiği avantajlar yanında, yukarda sözü edilen hataların çoğunu da bertaraf etmektedir.

Hataların asgariye indirildiği bu yeni bir metod, tuz etkisinde kalmış olan toprakların KDK tayininde en çok kullanılan Bower ve çalışma arkadaşlarının (1952) metodu ile mukayese edilmiştir.

### KLASİK KDK TAYİN METODLARINDAKİ HATA KAYNAKLARI

Toprakların KDK ni tayin için kullanılan klasik metodlar üç ayrı kademede uygulanmakta ve bu kademelerin her biri bazı hataları ihtiva edebilmektedir. Şayet topraklar kalsiyum karbonat ve/veya jips ihtiva ediyorsa, bu hataların bazıları daha da önem kazanmaktadır. Bower ve çalışma arkadaşları (1952) tarafından önerilen metodun birçok laboratuvarında standart metod olarak kullanılmasına karşılık, öncelikle jips'in ortamdaki uzaklaştırılması halinde bu yöntem jipsli topraklarda kullanılamamaktadır. Çoğu klasik metodlardaki esas hata kaynakları, Bower yönteminin tartışılması suretiyle ortaya konabilmektedir. Aynı zamanda bu tartışma, kendi metodumuz ile Bower metodu arasındaki farklılıkları da göstermektedir.

Bower metodunda uygulanan kademeler aşağıda belirtilmiştir:

1- pH değeri 8.2 olan 1 N NaOAc ile torağın dört defa muamelesi ve bu suretle değişim yerlerinin doyurulması.

2- % 95 lik etanol ile üç defa yıkama ve bu suretle fazla doygunluk çözeltisinin ortamdaki uzaklaştırılması. Santrifüjleme işleminden sonra yıkama çözeltileri dökülür.

3- Nötral 1 N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ile üç defa ekstraksiyon suretiyle adsorbe edilen Na un yer değiştirilmesi ve bunu takiben sodyumun tayin edilmesi.

Bu yöntemdeki muhtemel hata kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1- Doyurma kademesinde, değişim yerleri Na ile tam olarak doyurulmamaktadır. Zira, doygunluk çözeltisi içerisindeki diğer katyonlar adsorbsiyon yerleri için Na ile rekabet ederler. Sodyum'un haricindeki katyonlar; Ca

CO<sub>3</sub>, jips ve silikat minerallerinin doygunluk çözeltisi içerisinde çözünmesi nedeniyle ortaya çıkarlar. NH<sub>4</sub>OAc çözeltisi içerisinde jips'in çözünürlüğü oldukça fazla (31 me./lt.), CaCO<sub>3</sub> in çözünürlüğü ise çok azdır (1.5 me./lt.). Silikat minerallerinin ise sadece birkaçı NH<sub>4</sub>OAc çözeltisinde önemli ölçüde çözünmekte ve bu, metodda hataya yol açmaktadır (Rhoades ve Krueger, 1968). Bu hata KDK nin düşük olarak bulunmasına sebep olur.

2- Yıkama kademesinde dört ayrı hata kaynağı mevcuttur.

a) Adsorbe edilen Na, hidroliz olmak suretiyle ortamdan uzaklaşabilir.

b) CaCO<sub>3</sub>, jips ve silikatların çözünmesi suretiyle yıkama çözeltisine geçen katyonlardan özellikle Ca, adsorbe Na ile yer değiştirebilir.

c) Yıkama suretiyle aşırı elektrolitlerin çıkarılması sırasında, başta ince kil parçacıkları ve organik madde olmak üzere, katyon değiştiriciler dispers olma temayülü gösterirler. Bu nedenle dökme esnasında katyon değiştiricilerin bir miktarı kaybolabilir.

d) Doyurma işleminde kullanılan katyonun bir kısmı sediment tarafından tutulabilir ve yıkanmanın tamam-

lanmadığı veya bir miktar tuzun ortamda kaldığı durumlarda, değişebilir katyon gibi ekstrakte edilir.

(d) Hariç diğer hata kaynakları KDK nin düşük bulunmasına sebep olur.

3- Yer değiştirme kademesinde iki hata kaynağı vardır.

a) Özellikle vermikülit ve teceziye uğramış mika ihtiva eden topraklarda amonyumun fikse edilmesi sonucu, 2:1 tipi silikatların daralması ile adsorbe edilen sodyumun bir kısmı tabakalar arasında tutulabilir. Bu şekilde tutulan Na, ekstraksiyon sırasında geri alınmaz. Bu durum, çoğu arid bölge topraklarında genel bir sorundur (Bower, 1959). Bu şekilde ortaya çıkan adsorbsiyon KDK nin düşük bulunmasına yol açar.

b) Zeolit ve feldspat minerallerindeki değişebilir olmayan Na, NH<sub>4</sub> iyonlarının müdahalesi ile ekstrakte edilebilir (Rhoades ve Kurueger, 1968) ve bu şekilde yüksek KDK değerleri elde edilir.

Doyurma ve yıkama işlemleri esnasında Ca'un çözeltiye geçmesi nedeniyle, önemli miktarda jips ihtiva eden topraklarda bu yöntemin kullanılma olanağı mevcut değildir.

## KİREÇLİ VE JİPSLİ TOPRAKRAKLAR İÇİN KULLANILAN METODLARIN SAKINCALI YÖNLERİ

Jipsli topraklar için iki KDK tayin yöntemi ileri sürülmüştür (Tucker, 1974; Garman ve Hesse, 1975). Bunların her ikisi de bazı sınırlamaları ihtiva etmektedir. Tucker (1975) yön-

teminde, doyurma katyonu olarak % 60 etanol içerisindeki NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve yer değiştirici çözelti olarak da KNO<sub>3</sub>-Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanılmaktadır. Bower

(1950) tarafından da belirtildiği gibi, çoğu arid bölge toprakları, tabakaları arasında  $\text{NH}_4$  ve K u fikse eden mika tipi mineralleri ihtiva ederler. Bu gibi reaksiyonlar, doyum işlemi tam olarak uygulanmasını ve doyurulan kationun tam olarak geri alınmasını güçleştirir. Bu nedenle de daha düşük KDK değerleri elde edilir. Bunlara ilaveten son doyum kademesinde kullanılan  $0.05 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  nedeniyle, değişim kompleksleri dispers olarak kaybolabilir. Garman ve Hesse (1975) metodunda, doyunluk çözeltisi olarak  $\text{BaCl}_2$  kullanılır. Teşekkül eden  $\text{BaSO}_4$  jips'in üzerini kaplayarak, değişim yerlerinin Ba ile doyurulması sırasında jips'in çözünmesini önler. Yer değiştirici çözelti (100 ml.) olarak magnezyum sülfat ( $0.05 \text{ N}$ ) kullanılır ve çözeltiden kaybedilen Mg miktarı birim toprak ağırlığına göre KDK olarak belirlenir. Bununla beraber, yer değiştirici çözelti içerisinde önemli ölçüde çözünebilir Ca tesbit edilmiş ve yer değiştirici çözelti içerisinde jips'in çözündüğüne karar verilmiştir. Bu gibi durumlarda Ca, değişim yerleri için Mg ile rekabete girecek, çözeltiden kaybedilen Mg miktarı azalacak ve bu nedenle KDK bu yöntemle düşük olarak hesaplanacaktır. Bunlara ilaveten yöntemin zayıf yönlerinden biri de; doyum kademesinde  $\text{BaCl}_2$  ün jips'in çözünürlüğünü ne ölçüde engellediği ve ne miktar değişebilir baryumun yıkama kademesinde (200 ml. safsu) kaybedildiğidir. Bu metodun güvenilirliği tartışılır bir durumdur.

Kireçli topraklar için çok sayıda yöntem önerilmiştir (Mehlich, 1938, 1942; Bower ve çalışma arkadaşları 1952; Yaalon ve çalışma arkadaşları,

1962; Bascomb, 1964; Tucker, 1974; Papanicolaou, 1976). Bower yöntemi ile ilgili olarak, yapılacak daha sonraki tartışmada da görüleceği gibi, bu metod ile yapılan KDK tayininde,  $\text{CaCO}_3$  önemli ölçüde hataya yol açmaktadır.

Mehlich (1938, 1942), kireçli topraklardaki değişim komplekslerini doyurmak üzere tamponlanmış ( $\text{pH } 8.2$ )  $\text{BaCl}_2$  -triethanolamine (TEA) kullanmıştır. Yöntemin avantajlı yönü, doyum sırasında  $\text{CaCO}_3$  in çözünürlüğünün asgariye indirilmesidir. Diğer bazı araştırmacılar (Hanna ve Reed, 1948; Praft ve Holowaychuk, 1954; Bascomb, 1964; Carpena ve çalışma arkadaşları, 1972) ise küçük bazı değişikliklerle kireçli topraklarda aynı yöntemi uygulamışlar ve değişik sonuçlar elde etmişlerdir. Bu yöntemlerin çoğunda doyunluk çözeltisinden kaybedilen Ba'un, KDK ne eşit olduğu kabul edilmekte ve bu da bazı sakıncalar doğurmaktadır. Zira bu yöntemlerde, Ba'un  $\text{CaCO}_3$  üzerinde adsorpsiyonu ihmal edilmekte ve fark metodlarındaki diğer hatalar da mevcut olmaktadır. Mehlich (1942), metodunun kireçli ve jipsli topraklarda kullanılması halinde, KDK tayininde önce çözünebilir karbonat ve sülfatların uzun bir yıkama ile ortamdan çıkarılmasını tavsiye etmiştir. Bununla beraber, bu gibi yıkama işlemleri her zaman tavsiye edilememektedir. Zira, yıkama suretiyle elektrolit seviyesi düşmekte ve değişim kompleksleri dispers olma temayülü göstererek kaybolmaktadır.

Yaalon ve çalışma arkadaşları (1962), Okazaki ve çalışma arkadaşları (1962) ve Papanicolaou (1976) nun metodlarında, yıkama kademesi kaldırılmak suretiyle bu kademedeki hatalar-

dan kaçınılmıştır. Okazaki ve çalışma arkadaşları kendi metodlarını, kireçli veya jipsli topraklar için tavsiye etmişlerdir. Bize göre bu yöntem kullanılamaz. Çünkü,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ekstraktları sadece Ba'u adsorbe etmekle kalmamakta, aynı zamanda Ba,  $\text{BaSO}_4$  ve  $\text{Ba CO}_3$  şeklinde çökelmektedir. Yaalon ve çalışma arkadaşlarının yönteminde, değişim kompleksleri pH değeri 8.2 olan  $\text{LiOAc-LiCl}$  çözeltisi ile doyurulmakta ve daha sonra adsorbe edilen Li ile çözünebilir Li, pH değeri 8.2 olan  $\text{Ca (OAc)}_2$  ile yer değiştirilmektedir. Yer değiştiren çözeltide mevcut fazla tuzu tesbit etmek için, Cl tayini yapılmakta ve bu suretle yıkama muameleleri bertaraf edilmektedir. Daha sonra, elde edilen bu miktar, yer değiştiren çözeltideki toplam Li dan çıkarılmaktadır.  $\text{CaCO}_3$  nı çözünmesinden dolayı doyumunun tam yapılamaması ile ilgili hatalar, pH değerini 8.2 de tutmakla asgariye indirilmektedir. Bununla beraber, jips'in çözünmesi engellenememektedir. Kireçli topraklarda kullanılsa dahi, bu yöntemde mevcut olan bir hata, Yaalon ve çalışma arkadaşları tarafından da dikkate alınmamıştır. Katyon değişim kompleksleri Li adsorbsiyonuna karşı fazla bir istek göstermezler. Bu nedenle, doyum-

ma sırasında çözeltide mevcut olabilecek az miktardaki Ca dahi, doyum işlemine tamamlanmasını engelleyecektir. Örneğin, Papanicalaou (1976) 1N  $\text{LiCl}$  çözeltisi ile yapılan yıkamanın toprakta adsorbe edilmiş katyonların hepsini çıkarmada yeterli olmadığını tesbit etmiştir. Papanicalaou'nun KDK tayini yönteminde; 1 N  $\text{CaCl}_2$  (pH 7.0), doyumluk çözeltisi olarak kullanılmakta ve adsorbe edilen Ca, 1N  $\text{NaNO}_3$  (pH 7.0) ile ekstrakte edilerek yer değiştirmektedir. Ekstrakta toplam ( $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ),  $\text{Cl}^-$  ve ( $\text{CO}_3^-$

+  $\text{HCO}_3^-$ ) tayinleri yapılmaktadır.  $(\text{Ca} + \text{Mg}) - (\text{Cl} + \text{CO}_3 + \text{HCO}_3)$  eşitliği kullanılarak KDK hesaplanmaktadır.  $\text{SO}_4$  tayin edilmek suretiyle, bu yöntem jipsli topraklarda kullanılabilir durumdadır. Ancak bu metod fazla miktarda analize ihtiyaç duymaktadır.

İleri sürülen bu sebeplerden de açıkça görüldüğü gibi, kireçli ve özellikle jipsli toprakların KDK ni tayinde kullanılacak güvenilir, genel bir uygulama özelliğine sahip ve basit bir rutin yöntem mevcut değildir.

### ÖNERİLEN METOD

KDK tayini için iki kademedan oluşan aşağıdaki uygulama geliştirilmiştir.

1. % 60 lık etanol içerisinde hazırlanan ve pH değeri 8.2 olan 0.4 N  $\text{NaOAc} - 0.1 \text{ N NaCl}$  çözeltisinin 33 ml. si ile toprak 4 defa muamele edilir

ve katyon değişim yerleri doyurulur. Denge durumuna erişebilmek için, toprak çözelti karışımı 5 dakika çalkalanır. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan berrak çözelti dökülür. Şayet toprak örneği fazla tuz ( $\text{EC}_e > 2$  mmhos/cm.) ihtiva ediyorsa, doyum-

işleminden önce toprak 1 defa 33 ml. su ile yıkanır. Dökme sırasında parçacıkların kaybedilmesini önlemek amacıyla, fazla yıkamadan kaçınılmalıdır.

2. Doyurulan örnek, pH değeri 7.0 olan 1 N Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinin 33 ml. si ile 3 defa ekstrakte edilir. Bu çözeltide sodyum (Na<sub>t</sub>) ve klor (Cl<sub>t</sub>) tayinleri yapılır. Klor'un (Cl<sub>t</sub>) tayin

$$KDK = (Na_t - Na_c) = Na_t - [Cl_t (Na/Cl) \text{ doyunluk çözeltisi}]$$

elde edilmekte ve bu eşitlikte; "(Na/Cl) doyunluk çözeltisi" terimi, doyunluk çözeltisindeki Na/Cl oranını ifade etmektedir.

Doyunluk çözeltisi içerisinde jips ve CaCO<sub>3</sub> in çözünürlükleri oldukça düşüktür (sırasıyla 5.8 ve 4.0 me./lt.) ve katyon değişim yerlerinin Na ile do-

edilmesinin sebebi; doyurma kademesinden ekstraksiyon kademesine doyunluk çözeltisi ile geçen çözünabilir sodyumu (Na<sub>c</sub>), toplam sodyum (Na<sub>t</sub>) yardımıyla bulabilmektedir. Sonuç olarak değişebilir sodyum (Na<sub>d</sub>) tesbit edilmektedir. Bu suretle aşağıdaki eşitlik,

yurulması açısından, Na un Ca ile yer değiştirme isteği yeter ölçüde yüksektir. NH<sub>4</sub>OAc yerine Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanılmak suretiyle ekstraksiyon kademesi ile ilgili olan hatalar asgariye indirilmiştir. Çünkü, Mg toprak tarafından fiks edilmediği gibi, değişebilir olmayan birçok katyonları da ekstrakte etmemektedir (Rhoades ve Kruger, 1968).

## İŞLEM

Geliştirilen metodu kontrol etmek üzere iki ayrı deneme düzenlenmiştir. Birinci denemede, tabii olarak CaCO<sub>3</sub> ve jips ihtiva etmeyen Pachappa toprağının 4 gr. ı üzerine, farklı miktarlarda CaCO<sub>3</sub> ve/veya jips ilave edilmiştir. Elde edilen bu karışımların KDK leri hem yeni geliştirilen metod ve hem de Bower (1952) yöntemi ile tayin edilmiştir. İkinci denemede ise, farklı miktarlarda CaCO<sub>3</sub> ve jips ihtiva eden toprakların KDK leri ve diğer bazı özellikleri iki metod ile tesbit edilmiştir.

Ekstrakte edilen çözeltilerdeki sodyum ve klor, sırasıyla atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve potansiyometrik titrasyonla tayin edilmiştir. Topraklardaki CaCO<sub>3</sub> tayininde Williams (1949)'ın manometrik yöntemi kullanılmıştır. jips, doyunluk yüzdesi (DY), doyunluk ekstraktının elektriki geçirgenliği (EC<sub>e</sub>), havada kuru durumdaki su miktarı (Pw) ve doyunluk çamurunun pH değeri (pH<sub>d</sub>) tayinlerinde U.S. Salinity Lab. Staff (1954) tarafından önerilen yöntemler takip edilmiştir.

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Değişik miktarlarda CaCO<sub>3</sub> ve jips ilave edilerek, KDK leri hem yeni geliştirilen metod (B) ve hem de Bower (1952) metodu (A) ile tayin edilen Pac-

happa toprağına ait sonuçlar Tablo 1 de verilmiştir. Her değer iki analiz sonucunun ortalamasıdır. CaCO<sub>3</sub> ve jips miktarlarının artması halinde, Bower



Tablo 1. Muhtelif miktarlarda kalsiyum karbonat ve jips ilave edilen pachappa toprağının, Bower ve çalışma arkadaşları (1952) metodu (A) ve yeni geliştirilen metod (B) ile tayin edilen KDK değerleri.

| Örnek | 4 gr. toprağa ilave edilen mineral miktarı (%) |                   | KDK (me./100 gr.) |     | Fark (me./100 gr.) (A - B) |
|-------|--|-------------------|-------------------|-----|----------------------------|
|       | CaCO <sub>3</sub>                              | CaSO <sub>4</sub> | A                 | B   |                            |
| 1     | —  | —                 | 9.7               | 9.7 | —                          |
| 2     | 0.5  | —                 | 9.4               | 9.7 | -0.3                       |
| 3     | 1  | —                 | 9.4               | 9.7 | -0.3                       |
| 4     | 2  | —                 | 9.3               | 9.7 | -0.4                       |
| 5     | 4  | —                 | 9.2               | 9.7 | -0.5                       |
| 6     | 8  | —                 | 8.8               | 9.7 | -0.8                       |
| 7     | 12   | —                 | 8.7               | 9.7 | -1.0                       |
| 8     | 16   | —                 | 8.6               | 9.6 | -1.0                       |
| 11    | —  | 0.5               | 9.3               | 9.7 | -0.4                       |
| 12    | —  | 1                 | 9.3               | 9.7 | -0.4                       |
| 13    | —  | 2                 | 9.2               | 9.7 | -0.5                       |
| 14    | —  | 4                 | 9.1               | 9.7 | -0.6                       |
| 15    | —  | 8                 | 9.5               | 9.5 | -1.0                       |
| 16    | —  | 12                | 8.4               | 9.6 | -1.2                       |
| 17    | —  | 16                | 8.2               | 9.6 | -1.4                       |
| 18    | 0.5  | 0.5               | 9.4               | 9.7 | -0.3                       |
| 19    | 1  | 1                 | 9.4               | 9.7 | -0.3                       |
| 20    | 2  | 2                 | 9.2               | 9.6 | -0.4                       |
| 21    | 4  | 4                 | 8.9               | 9.7 | -0.8                       |
| 22    | 8  | 8                 | 8.8               | 9.4 | -0.6                       |
| 23    | 12   | 12                | 8.7               | 9.5 | -0.8                       |
| 24    | 16   | 16                | 8.5               | 9.4 | -0.9                       |

metodu ile elde edilen KDK değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buna karşılık, yeni geliştirilen metod ile oldukça sabit veya çok küçük farklılık gösteren değerler elde edilmiştir.

Farklı miktarlarda CaCO<sub>3</sub>, jips ve tuzluluk ihtiva eden 11 farklı toprağın KDK değerleri Tablo 2 de gösterilmiştir. Daha sonra izah edilecek iki toprak hariç olmak üzere, yeni geliştirilen metod ile bulunan KDK değer-

leri, daha yüksek bulunmuştur. Bower metodundaki esas hatalar nedeniyle, KDK değerleri küçük bulunmuştur. Papanicolaou (1976) da, Bower yöntemi ile kireçli topraklarda düşük KDK değerleri elde etmiştir.

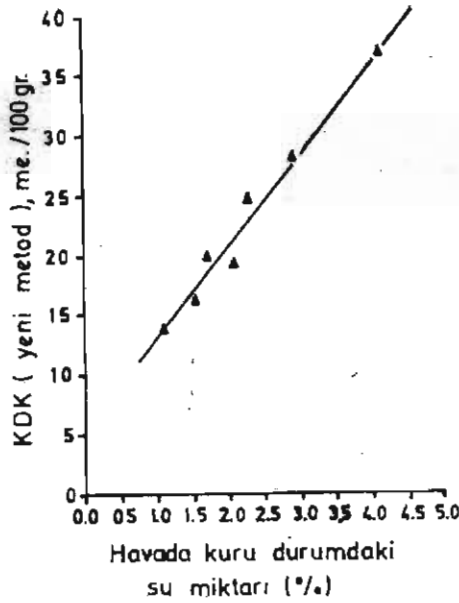
İki toprakta, yeni geliştirilen yöntem ile, Bower yöntemine göre daha düşük KDK değerleri elde edilmiştir. Özellikle bu iki toprak için hangi yöntemin daha hassas olduğuna karar ver-

Tablo 2. Bower ve çalışma arkadaşları (1952) metodu ve yeni geliştirilen metod ile elde edilen KDK değerleri ve toprakların bazı özellikleri.

| Toprak No. | DY (%) | pHd | ECe (mmhos/cm) | Pw (%) | CaCO <sub>3</sub> (%) | CaSO <sub>4</sub> . 2. H <sub>2</sub> O (%) | KDK (me./100 gr.) |      |
|------------|--------|-----|----------------|--------|-----------------------|---|-------------------|------|
|            |        |     |                |        |                       |   | A                 | B    |
| 3565       | 29     | 7.6 | 2.37           | 1.53   | 2.2                   | —   | 15.0              | 16.0 |
| 3471       | 38     | 7.4 | 1.09           | 2.05   | 3.2                   | —   | 18.2              | 19.0 |
| 3582       | 29     | 9.2 | 4.96           | 1.06   | 5.6                   | —   | 18.0              | 13.7 |
| 3576       | 82     | 8.1 | 7.88           | 4.14   | 1.4                   | 0.15  | 33.5              | 36.5 |
| 3564       | 40     | 7.6 | 79.5           | 4.30   | 7.7                   | 0.84  | 31.3              | 20.8 |
| 3572       | 53     | 8.3 | 12.0           | 1.73   | 12.9                  | 0.06  | 20.5              | 19.5 |
| 3580       | 46     | 7.6 | 5.13           | 2.33   | 3.8                   | 1.46  | 22.0              | 24.4 |
| 3581       | 48     | 7.0 | 7.28           | 2.93   | 0.05                  | —   | 25.5              | 27.9 |
| C3/575     | 54     | 7.8 | 12.9           | 7.40   | 25.0                  | 26.5  | 15.6              | 16.2 |
| C4/142     | 49     | 7.2 | 3.1            | 4.51   | 24.0                  | 14.4  | 19.9              | 21.1 |
| C4/155     | 45     | 7.7 | 2.9            | 2.52   | 28.0                  | 7.3   | 12.7              | 12.7 |

mek maksadıyla, dolaylı bir test yapılmıştır. Zira, KDK için kesinlikle standart olabilecek bir yöntem mevcut değildir. Bu maksatla, KDK ile orantılı olduğu bilinen iki toprak özelliği (havada kuru durumdaki su miktarı ve doymunluk yüzdesi) KDK ile korelasyona tabi tutulmuştur (Banin ve Amiel, 1969). Doymunluk yüzdesi ve KDK arasındaki ilişkilerin kireçli olmayan topraklarda farklı bir durum göstermesi beklenildiğinden, doymunluk yüzdesi ile ilgili korelasyonlarda % 10 dan fazla CaCO<sub>3</sub> ihtiva eden topraklar dikkate alınmamıştır. Benzer şekilde, kristalizasyon ve hidrasyon'un sebep olduğu su kaybı nedeniyle, hava kuru durumdaki su miktarının (105°C de görülen ağırlık kaybı) tayin edildiği metod hassas olamamaktadır. Bu sebeple hava kuru durumdaki su miktarı (higroskopik su) ile ilgili korelasyonlarda da, % 5 den daha fazla jips ihtiva eden örnekler dikkate alınmamıştır.

KDK ve doymunluk yüzdesi arasındaki doğrusal korelasyon katsayıları (r), Bower ve yeni geliştirilen metod için sırasıyla 0.78 ve 0.96 dır. Problemlili olan iki toprağın Bower metodu ile tayin edilen KDK değerleri regresyondan hariç tutulursa, korelasyon katsayısı 0.97 e yükselmektedir. Bu nedenle, Bower metodu ile problemlili topraklar için elde edilen KDK değerlerinin yeni geliştirilen yöntemle göre daha şüpheli olduğu ortaya çıkmaktadır. KDK ile higroskopik su arasındaki korelasyon katsayıları (r), Bower ve yeni geliştirilen metod için sırasıyla 0.93 ve 0.99 dur. Yeni metod ile bulunan KDK değerleri ile higroskopik su miktarı arasındaki ilişkiler, Grafik 1 de gösterilmiştir. KDK ile higroskopik su miktarı arasındaki en iyi uygunluk, yeni metod kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Bu durum, Bower metodu ile elde edilen KDK değerlerinin şüpheli olduğu yolundaki tartışmamızın inanılır olduğunu göstermektedir.



Grafik 1. Toprakların katyon değişim kapasiteleri ile hava kuru durumdaki su miktarları arasındaki ilişki.

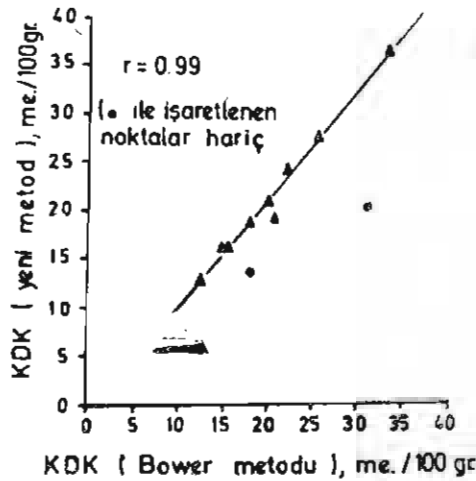
Daha önce de hatırlatıldığı gibi, Bower metodu ile iki şekilde yüksek KDK değerleri elde edilebilmektedir. Yıkama işlemi tam olarak yapılmamışsa, doygunluk çözeltisindeki sodyumun bir kısmı ekstraksiyon ile çözeltiye geçebilmektedir. Veya toprağın zeolitik veya feldspatik mineralleri ihtiva etmesi halinde,  $\text{NH}_4$  ile ekstraksiyon esnasında değişebilir olmayan sodyum, ekstraksiyon ile çözeltiye alınabilmektedir (Rhoades ve Krueger, 1968). İkinci husus daha muhtemel olarak görülmektedir. Zira, problem doğuran topraklardan bir tanesi (3582) yüksek pH değeri (9.2) ve yüksek bikarbonat konsantrasyonuna sahiptir. Bu iki özellik, topraklarda zeolit minerallerinin olabileceğine işaret eder (Baldar ve Whittig, 1968). Problem yaratan diğer toprak (3564), sodyum tuzları bakımından zengindir.

Gerçekten bu topraklarda,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ile ekstrakte edildiği ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ile ekstrakte edilmediği kabul edilen değişebilir Na bulunup bulunmadığını tesbit için, her metodun ekstraksiyon işlemleri kullanılarak bu topraklar ekstrakte edilmiştir. Çözünebilir sodyum tuzlarının büyük kısmını ortamdaki çıkarabilmek için, 3564 numaralı toprak ekstraksiyondan önce bir defa su ile yıkanmıştır. Bunun haricinde her hangi bir ön muamele (doyurma, vs.) uygulanmamıştır. 3582 numaralı toprak  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ekstraksiyonları ile sırasıyla 9.5 ve 8.0 me./100 gr. Na açığa çıkartmıştır. Aynı değerler 3564 numaralı toprak için 16.6 ve 8.0 me./100 gr. olarak bulunmuştur. Elde edilen bu bulgular, daha önceleri ileri sürdüğümüz görüşleri desteklemekte ve bu topraklar, Bower metodu

dundaki amonyum asetat ekstraksiyonu sırasında ortama bir miktar değişebilir olmayan Na vermektedirler.

İki metod ile elde edilen KDK değerleri, Grafik 2. de mukayese edilmiştir. Bower metodu ile doğru tayin edilemediği kabul edilen iki KDK değeri

hariç tutulmak kaydıyla, doğrusal korrelasyon ( $r = 0.99$ ) çok iyi bir durum göstermektedir. Geri kalan topraklarda, yeni metod ile bulunan KDK değerleri daha yüksektir. Çünkü, klasik metodlardaki hata kaynakları bertaraf edilmiştir.



Garfik 2. Toprakların Bower metodu ve yeni metod ile tayin edilen katyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması.

Burada esasları verilen yeni yöntemin, KDK tayini için pratik, basit ve güvenilir olduğu kanısındayız. Özellikle arid bölgelerde oluşan kireçli ve jipsli topraklar ile, zeolit ve feldspat minerallerini içeren topraklar için bu

yeni metodun benimsenmesini tavsiye ederiz. Bu yöntemin, önemli ölçüde aniyon değişim kapasitesine sahip veya asidik olan topraklar için kullanılması düşünülmemelidir.

#### FAYDALANILAN YAYINLAR

1. Baldar N. A., L. D. Wihittig. 1968. Occurrence and synthesis of soil zeolites. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32: 235-238.

2. Babin, A.; A. Amiel. 1969. A correlative study of the chemical and physical properties of a group of natural soils of Israel. Geoderma 3: 185-198.

3. Bascomb, C. L. 1964. Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils. *J. Sci. Food Agric.* 15: 821-823.
4. Bower, C. A. 1950. Fixation of ammonium in difficulty exchangeable forms under moist conditions by some soils of semiarid regions. *Soil Sci.* 70: 375-383.
5. Bower, C. A., R. F. Reitemeier, M. Fireman, 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Sci.* 73: 251-261.
6. Carpena, O., A. Law, K. Vahtras, 1972. Determination of exchangeable cations in calcareous soils. *Soil Sci.* 113: 194-199.
7. Frink, C. R. 1964. The effects of wash solvents on cation-exchange measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28: 506-511.
8. Garman, M., P. R. Hesse. 1975. Cation exchange capacity of gypsum soils. *Plant Soil* 42: 477-480.
9. Hanna W. j., j. F. Reed. 1948. A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods of determining cation - exchange properties of limed soils. *Soil Sci.* 66: 447-458.
10. Mehlich, A. 1938. Use of triethanolamine acetate - barium hydroxide buffer for the determination of some base exchange properties and lime requirements of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 3: 165-166.
11. Mehlich, A. 1942. Rapid estimation of base - exchange properties of soils. *Soil Sci.* 53: 1-14.
12. Okazaki, R., H. W. Smith, C. D. Moodie. 1962. Development of a cation - exchange - capacity procedure with few inherent errors. *Soil Sci.* 93: 343-349.
13. Okazaki, R., H. W. Smith, C. D. Moodie. 1963. Hydrolysis and salt-retention errors in conventional cation - exchange - capacity procedures. *Soil Sci.* 96: 205-209.
14. Okazaki, R. H. W. Smith, C. D. Moodie, 1964. Some problems in interpreting cation - exchange - capacity data. *Soil Sci.* 97: 202-208.
15. Papanicolaou, E. P. 1976. Determination of cation exchange capacity of calcareous soils and their percent base saturation. *Soil Sci.* 121: 65-71.
16. Pratt, P. F., N. A. Holowaychuck. 1954. A comparison of ammonium acetate, barium acetate, and buffered barium chloride methods of determining cation - exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am.* 18: 365-348.
17. Rhoades, j. D., D. B. Kurueger. 1968. Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32: 488-492.
18. Rich, C. I. 1962. Removal of excess salt in cation - exchange capacity determinations. *Soil Sci.* 93: 87-94.
19. Smith, H. W., C. D. Moodie, R. Okazaki, N. Ellsworth. 1966. Hydrolysis and salt - retention errors in conventional cation - exchange

- capacity procedures: 2. Soil Sci. 102: 94-106.
20. Tucker, B. M. 1974. Laboratory Procedures for Cation Exchange Measurements on Soils. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia. Div. of Soil. Tech. Pap. No. 23.
  21. United States Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Hand. 60, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
  22. Williams, D. E. 1949. A rapid manometric method for the determination of carbonate in Soils. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 13: 127-129.
  23. Yaalon, Dan H., j. Van Schuylenborgih, S. Slager. 1962. The Determination of cation - exchange characteristics of saline and calcareous soils. Neth. j. Agric. Sci. 10 (3-Aug.): 217-222.