

TOPRAKLARIN ANAEROBİK KOŞULLARDAKİ REDOKS POTANSİYELİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA (1)

Kemal Gür, Nazmi Oruç (2)

ÖZET

Bu çalışma anaerobik koşullarda kum kültürüne ilave edilen organik madde, NO_3^- , MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi bileşiklerin sistemin redoks potansiyeline etki durumunu ve ayrıca bazı örneklerin pH değeri, Fe^{++} , Mn^{++} konsantrasyonlarına göre hesaplanan ve ölçülen redoks potansiyelleri arasındaki ilişkileri araştırmak amacı ile yapılmıştır. Laboratuvarda yürütülen bu çalışmada, deneme başında ve 35 gün sonra dokuz örnekte pH ve Eh değerleri ölçülmüştür. Deneme sonunda ayrıca topraklarda ve Fe_2O_3 ilave edilmiş örnekte Fe^{++} , mangan dioksit ilave edilmiş örnekte ise Mn^{++} tayinleri yapılmıştır. Deneme başında 4.18 ile 7.00 arasında değişen pH değerleri arasında deneme sonunda (5 örnekte azalma, 4 örnekte artış) 5.05 ile 6.58 arasında, deneme başında 0.265 volt ile 0.470 volt arasında değişen redoks potansiyelleri (tüm örneklerde azalma) ise deneme sonunda 0.020 Volt ile 0.400 Volt arasında bulunmuştur. Kum + su, kum + su + kuru ot, kum + KNO_3 kuru ot, kum + su MnO_2 + kuru ot ve kum + su + Fe_2O_3 + kuru ot ilave edilen 5 farklı kum kültüründe deneme sonunda ölçülen Eh değerleri sırasıyla 0.400, 0.260, 0.220, 0.180 ve 0,175 Volt olarak tesbit edilmiştir. Elde edilen bu değerler literatürde bu konuda verilen sınırların içerisinde.

GİRİŞ

Havalandırma durumu iyi olan bir ortamda bitki kökleri ve mikroorganizma faaliyetleri için gerekli olan oksijen kolaylıkla sağlanır. Bitki ve mikroorganizmalar metabolik faaliyetlerinin devamı için oksijeni bir elektron alıcısı veya diğer bir ifade ile oksitleyici olarak kullanırlar. Bu durum genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

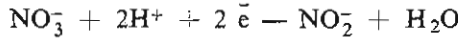


Toprak porlarının büyük ölçüde veya tamamen su ile dolması halinde toprağın havalandırması bozulur ve oksijenin toprağa girmesi yok denecek kadar azalır.

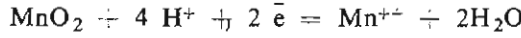
(1) Bu çalışmanın laboratuvarda ilgili kısımları Kemal Gür tarafından İngiltere'nin Reading Üniversitesi Toprak İlimi Bölümünde yapılmıştır.

(2) Atatürk Üni. Zir. Fa . Toprak İlimi Bölümü Doçenti ve Profesörü.

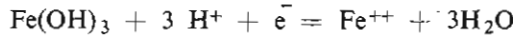
Bu durumda aerobik mikroorganizmaların faaliyeti kısa zamanda durur, bunun yerine sırası ile fakültatif ve anaerobik mikroorganizmaların faaliyeti başlar. Ortamda metabolik faaliyetlerle ilgili oksidasyon olaylarının devamı için oksijen haricinde diğer elektron alıcısı bileşiklerin bulunması gerekir. Diğer bir deyimle oksijenin tükenmesi sonucu sistemde redüksiyon koşulları artar ve oksijene kıyasla daha zorlukla indirgenen bileşikler elektron alıcısı olarak devreye girer. Oksijeni takiben elektron alıcısı olarak kullanılan bileşik nitrat olup aşağıdaki şekilde redüksiyona uğrar:



Ortamdaki nitratın tükenmesi sonunda redüksiyon koşulları biraz daha ağırlaşır ve elektron alıcısı olarak, ortamda bulunan mangan dioksit şu şekilde devreye girer:



Redüksiyon koşullarının devamı halinde mangan dioksiti takiben elektron alıcısı olarak üç değerlikli demir kullanılır:



Çok şiddetli redüksiyon koşulları altında tüm demirin indirgenmesini takiben sülfat, yan ürün olarak ortaya çıkan organik bileşikler, karbon dioksit, azot ve hidrojen iyonu dahi elektron alıcısı olarak devreye girebilir (Ponnamperuma, 1972, Russel, 1973).

Havalanma durumu iyi olan topraklarda redoks potansiyeli oldukça yüksek olup, oksijenin tükenmesi halinde düşmektedir. Ortamda elektron alıcısı diğer bileşiklerin bulunması halinde ise, örneğin NO_3^- bulunduğu zaman Eh değerindeki düşme yavaşlamaktadır. Bu durumda sistem bir bakıma tamponlanmış (poised) olmakta ve nitratın mevcudiyeti dolayısıyla sistemin redoks potansiyelinde ani düşme olmamaktadır. Diğer bir deyimle oksijenin mevcudiyeti nitratın redüksiyonunu ve sistemin redoks potansiyelinin düşmesini geciktirmekte, oksijenin tükenmesini takiben ise nitratın bulunması MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi diğer redoks bileşiklerinin indirgenmesini ve Eh değerinin düşmesini geciktirmektedir (Ponnamperuma, 1972., Russel, 1973).

Su altında kalan topraklarda CO_2 zamanla birikmekte ve toprağın pH değerini etkilemektedir. Suda oldukça kolay çözünen karbon dioksidin bu etkisi dikkate alınarak sodik topraklarda pH değerinin $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$, kireçli topraklarda ise $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ arasındaki dengeye göre belirlendiği kaydedilmektedir. Redüksiyon şartları dolayısıyla pH değeri yükselen asit topraklarda da birkaç hafta sonra ortamdaki CO_2 gaz basıncının etkisi ile pH değerinin oldukça sabit bir seviyede kaldığı bildirilmekte ve indirgenmiş ve demir ihtiva eden top-

raklarda CO₂ gazının kısmi basıncı ile pH değeri arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları, 1969., Ponnamperuma, 1972).

$$\text{pH} = 6.1 - 0.58 \log \text{pCO}_2$$

Bu arada Russell (1973), kalsiyum karbonat, kalsiyum bikarbonat, karbon dioksit ve su ihtiva eden bir sistemde pH değerinin aşağıdaki eşitliğe göre kabaca bulunabileceğini yazmaktadır.

$$2\text{pH} = K + \text{pCO}_2 + \text{pCa}$$

Aerobik sistemlerde redoks potansiyeli ile pH değeri arasındaki ilginin O₂-H₂O sistemine bağlı olduğu kaydedilmekte ve bu ilgi şu şekilde gösterilmektedir (Russell, 1973).

$$\text{Eh} = 1.23 + 0.0148 \log \text{PO}_2 - 0.059 \text{pH}$$

Normal olarak topraklarda nitrat miktarı çok az olduğundan nitratin redoks potansiyeli üzerine olan etkisi de az olmaktadır. Nitrat-nitrit sistemi ile ilgili olarak Eh ve pH arasındaki ilgili şu şekildedir (Ponnamperuma, 1972).

$$\text{Eh} = 0.83 - 0.0295 \log \frac{a\text{NO}_2^-}{a\text{NO}_3^-} - 0.059 \text{pH}$$

Anaerobik şartlarda mangan eşitliklerinin durumunu inceleyen Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları (1969). mangan dioksidin başlangıçta kısmen Mn⁺⁺ ve kısmen de Mn₂O₃'e indirgendığını ve daha sonra Mn₂O₃ ve Mn₃O₄'ün Mn⁺⁺⁺'a indirgendığını ve belli bir mangan konsantrasyonunda ölçülen redoks potansiyellerinin teorik olarak beklenen değerlerden düşük olduğunu ve bunun muhtemelen mangan oksitlerin ferrik veya diğer iyonlarla bulaşması ile ilgili olabileceğini ileri sürmektedirler. Mn₂O-Mn⁺⁺ sistemi ile ilgili olarak verilen Eh-pH ilişkisi şu şekildedir (Russell, 1973).

$$\text{Eh} = 1.23 - 0.0295 \log \text{Mn}^{++} - 0.119 \text{pH}$$

Su altında kalmış ve demir ihtiva eden topraklarda redoks potansiyelinin orta derecede kararlı (metastable) Fe (OH)₃ ve yine orta derecede kararlı iki ve üç değerli demir hidroksit bileşiği tarafından kontrol edildiği ileri sürülmekte ve bu bileşiklerle ilgili olarak üç ayrı sistem içerisinde, Eh, pH ve aFe⁺⁺ değerleri arasındaki ilişkiler bu şekilde verilmektedir:

$$\text{Fe(OH)}_3\text{-Fe}^{++} \text{ sistemi için: } \text{Eh} = 1.058 - 0.059 \log \text{Fe}^{++} - 0.177 \text{pH}$$

$$\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{-Fe}^{++} \text{ sistemi için: } \text{Eh} = 1.373 - 0.0885 \log \text{Fe}^{++} - 0.236 \text{pH}$$

$$\text{Fe (OH)}_3\text{-Fe}_3 (\text{OH})_8 \text{ sistemi için: } \text{Eh} = 0.429 - 0.059 \text{pH}$$

Bu çalışma anaerobik koşullarda kum kültürüne ilave edilen organik madde, NO_3^- , MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi bileşiklerin sistemin redoks potansiyeline etki duru-
munu ve ayrıca dört toprak örneğinde anaerobik koşullarda Eh, pH ve Fe^{++}
konsantrasyonları arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEMLER

Çalışmada kullanılan kum kültürü ve topraklarla ilgili uygulamalar aşağıda kısaca belirtilmiştir.

Örnek No.	Uygulama
1	25 gm. kum + 50 ml. saf su
2	25 gm. kum + 50 ml. saf su + 2 gm. kuru ot
3	25 gm. kum + 50 ml. 0.1NKNO ₃ + 2 gm. kuru ot
4	25 gm. kum + 50 ml. saf su + 2 gm. MnO ₂ + 2 gm. kuru ot
5	25 gm. kum + 50 ml. saf su + 2 gm. Fe ₂ O ₃ + 2 gm. kuru ot
6	25 gm. toprak (Upperwood) + 50 ml. saf su
7	25 gm. toprak (Sonning) + 50 ml. saf su
8	25 gm. toprak (Sonning) + 50 ml. saf su + 0.04 gm. Ca(OH) ₂
9	25 gm. toprak (Sonning) + 50 ml. saf su + 0.25 gm. Ca(OH) ₂

Bu maddelerin ağız kapaklı cam kavanozlar içerisinde konmasını ve elle iyice sallanmasını takiben Eh ve pH değerleri tesbit edilmiştir. Kavanozlara CO₂ verilerek bu gazın havanın yerini alması ve indirgeme şartlarını hızlandırması sağlanmıştır. Ancak bu arada nitrojen gazı da sistemden uzaklaştırıldığından su altında kalan topraklardakine kıyasla çok daha fazla CO₂ gazı basıncı yaratılmıştır. Bu durumun toprak solusyonlarındaki pH değerinin normale göre biraz daha düşük olmasına yol açması hariç sonuçlar üzerinde fazla etkili olmayacağı kabul edilmiştir. Bu arada karbon dioksitin havadan daha ağır olduğu için toprak süspansiyonu üstünde bir tabaka halinde kalarak ölçümler esnasında süspansiyonun havadan etkilenmesini önlemek gibi bir avantaja sahip olduğu düşünülmüştür. pH değerlerini değiştirmek için değişik miktarlarda Ca (OH)₂ ilave edilen sekiz ve dokuz numaralı örnekler bir gece çalkalayıcıda bırakılmıştır. Laboratuvar sıcaklığında 25 gün bekletilen örneklerde ve bu müddetin sonunda Eh ve pH değerleri ölçülmüş ve ayrıca bazı örneklerde Fe^{++} ve Mn^{++} tayinleri yapılmıştır (Gür, 1974).

SONUÇ VE TARTIŞMA

Farklı uygulamalara tabi tutulan kum kültürü ve toprak örneklerinde deneme başında ve anaerobik şartlarda 35 gün bekletme sonunda ölçülen pH değerleri ve redoks potansiyelleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Farklı muamele uygulanmış olan kum kültürü (1-5) ve toprak örneklerinde (6-9) deneme başında ve 35 gün sonra ölçülen redoks potansiyeli ve pH değerleri.

Örnek No.	Deneme başında		Deneme sonunda	
	pH	Eh. Volt	pH	Eh. Volt
1	7.00	0.470	4.90	0.400
2	5.60	0.272	5.50	0.260
3	5.60	0.270	5.20	0.220
4	5.40	0.300	6.15	0.180
5	5.43	0.265	5.05	0.175
6	4.30	0.470	5.15	0.200
7	4.18	0.465	5.28	0.040
8	4.60	0.430	5.55	0.080
9	6.99	0.265	6.58	0.020

Bu çizelgenin tetkikinde denemenin başında redoks potansiyeli değerlerinin 0.265 ile 0.470 volt arasında olduğu görülmektedir. Ponnampurama (1972) serbest atmosfer koşullarında O_2-H_2O sisteminde $pO_2=0.21$ atm., $pH=7$) redoks potansiyelini: $Eh = 1.23 + 0.0148 \log pO_2 - 0.059 pH$ eşitliğine göre 0.82 Volt olarak vermekte ancak platin elektrodun hazırlanış şekline göre bu değer 0.35 ile 0.56 Volt arasında değiştiğini kaydetmektedir. Patrick (1964)'e göre $Eh = 0.33$ Voltun ($pH=7$), Patrick ve Mohapatra (1968)'ya göre ise 0.320-0.340 Voltun altında redoks potansiyeline sahip sistemlerde oksijenin bulunması oldukça şüphelidir. Bu durumda deneme başında ölçülen redoks potansiyeli değerlerinden bazıların (Örnek, 1, 6, 7 ve 8) literatürde verilen sınırlar içerisinde kaldığı diğerlerinin ise biraz daha düşük olduğu görülmektedir.

Anaerobik şartlarda 35 gün bekletme sonunda 1, 2, 3, 5, ve 9 numaralı örneklerin pH değerlerinde bir azalmanın, 4, 6, 7 ve 8 numaralı örneklerin pH değerlerinde ise bir artışın olduğu tesbit edilmiştir (Çizelge 1). Kum ve saf su karışımında ibaret olan bir numaralı örnekte pH değerinin 7.0'den 4.9'a düşmesi CO_2 gaz basıncı ile ilgili görülmüş olup Russell (1973) tarafından verilen $2pH = K + pCa + pCO_2$ denklemine ($pCO_2 = CO_2$ gazı kısmi basıncının negatif logaritması, bu çalışmada % 100 CO_2 bulunduğuna göre bu değer sıfırdır. $pCa = Ca$ aktivitesinin negatif logaritması, bu örnekte Ca olmadığı kabul edilmiştir. $K = 10$ ile 10.5 arasında değişen bir sabite) göre bulunabilecek sonuç ile ($2 pH = 10$ $pH = 5$) uygunluk göstermektedir. İki, üç ve beş numaralı örneklerin pH değerlerinde sırasıyla 0.10, 0.40 ve 0.37 ünitelik bir düşme, dört, altı, yedi ve sekiz numaralı örneklerde ise sırasıyla 0.75, 0.85, 1.10 ve 0.95 ünitelik artışlar tesbit edilmiştir. Topraklarda anaerobik şartların başlangıcında ortaya çıkan CO_2 gazı ile ilgili olarak pH değerinde bir azalmanın olduğunu Nicol ve Turner'e atfen kaydeden Ponnampurama

(1972)'asit toprakların pH değerinde daha sonra bir artışın olduğunu belirtmektedir. Bu çalışmanın giriş kısmında O_2 , NO_3 , MnO_2 ve $Fe(OH)_3$ 'in redoksasyonu ile ilgili olarak verilen kimyasal reaksiyonlarda da görüldüğü gibi redüksiyon olaylarında ortamdaki H^+ iyonları azalmakta veya diğer bir ifade ile asitlik azalmakta ve bunun sonucu olarak pH değeri yükselmektedir. Bu durumda redüksiyon şartları sonucu iki, üç ve beş numaralı örneklerin pH değerlerinde meydana gelen düşmeleri izah etmek oldukça güçtür. Buna karşılık dört, altı, yedi ve sekiz numaralı örneklerin pH değerlerinde meydana gelen artışlar bu konuda literatürde belirtilen genel görüşe uymaktadır (Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları, 1966 a., Ponnamperuma, 1972., Russell, 1973). Kalsiyum hidroksit ilavesi ile pH değerleri deneme başında 6.99'a yükseltilen dokuz numaralı toprak örneğinin redüksiyon şartları altında bu değerinin 6.58'e düştüğü tesbit edilmiştir. Su altında kalan alkanin reaksiyonlu topraklarda CO_2 gazı birikmesi sonucu bu toprakların pH değerinin aerobik şartlardaki topraklara nazaran daha düşük olduğunu çeşitli yazarlara ve kendi denemelerine atfen kaydeden Ponnamperuma (1972) alkanin topraklarda pH değerinin karbon dioksidin kısmi basıncının değişmesine karşı çok hassas olduğunu ve bu topraklarda redüksiyon sonucu pH değerinde bir azalmanın meydana geldiğini belirtmektedir.

Bir numaralı çizelgede görüldüğü gibi deneme başında 0.265 ile 0.470 Volt arasında değişen redoks potansiyelleri, deneme sonunda 0.020 ile 0.400 Volt arasında değişen değerlere düşmüştür. Mikrobiyolojik faaliyetleri arttırmak gayesiyle sisteme kuru ot ilave edilmesi, iki, üç, dört ve beş numaralı kum kültürü örneklerinde redoks potansiyelinin düşmesine yol açmıştır. Organik maddece zengin veya organik madde ilave edilmiş anaerobik sistemlerde mikrobiyal faaliyetler sonucu redoks potansiyelinin düştüğü literatürde genellikle kaydedilen bir durumdur (Greene, 1963., Ponnamperuma ve Castro, 1964, Meek ve çalışma arkadaşları, 1968, NacRae ve çalışma arkadaşları, 1968., Meek ve çalışma arkadaşları, 1969., Meek ve Grass, 1975). Bu arada kuru ot ilave edilmemiş olan bir numaralı örneğin Eh değerinde meydana gelen düşmeyi açıklamak imkansızdır. ancak bu örnekte deneme sonunda ölçülen redoks potansiyelinin, kuru ot ilave edilmiş olan diğer örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Söz konusu çizelgede bir numaralı örnekte 0.400 Volt olan Eh değerinin, kuru ot ilave edilen iki numaralı örnekte, 0.260 Volt, kuru ot + KNO_3 ilave edilen üçüncü örnekte 0.270 Volt., kuru ot + MnO_2 ilave edilen dördüncü örnekte 0.180 Volt, kuru ot + Fe_2O_3 ilave edilen beşinci örnekte ise 0.175 Volt olduğu görülmektedir. Havalanma durumu iyi olan bir ortamda bitki ve mikroorganizmalarla ilgili metabolik faaliyetlerin devamı için ortaya çıkan elektronlar oksijen tarafından alınmaktadır. Anaerobik koşulların ortaya çıkması halinde ise sistemin redoks potansiyeli düşmekte ve elektron alıcısı olarak devreye termodinamik esaslara göre sırası ile NO_3^- , MnO_2 , ve $Fe(OH)_3$ gibi bileşikler girmektedir (Ponnamperuma, 1972., Russell, 1973). Bu

arada söz konusu bileşik veya bileşiklerin ortamda bulunması ise redoks potansiyelinin düşmesini yavaşlatmaktadır. Ancak anaerobik koşullar altında sistemin redoks potansiyelindeki düşmeleri yavaşlatması gereken NO_3^- , MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi bileşiklerin ilavesinin bu çalışmada gerekli tamponlayıcı etkiyi göstermedikleri anlaşılmaktadır. Bu durum kuru ota ilaveten sırasıyla NO_3^- , MnO_2 ve Fe_2O_3 ihtiva eden üç, dört ve beş numaralı örneklerin, sadece kuru ot ilave edilmiş olan iki numaralı örneklerle deneme başı ve deneme sonu Eh değerleri dikkate alınarak karşılaştırılmasında görülmektedir.

Nitrat, mangan dioksit, demir oksit ilave edilmiş olan örneklerde deneme sonunda ölçülen Eh değerlerinin literatürde ölçülen değerlere oldukça yakın olduğu anlaşılmaktadır. Ponnampuruma ve Castro (1964) nitratça zengin veya nitrat ilave edilmiş topraklarda redüksiyon koşulları altında nitratın indirgenmesi sırasında sistemin redoks potansiyelinin 0.2 ile 0.4 Volt arasında oldukça sabit bir şekilde kaldığını, Patrick (1960), 0.338 Volt (pH = 5.1). Meek ve çalışma arkadaşları (1969) ise 0.300 Voltluk redoks potansiyelinin altında nitratın redüksiyona uğradığını kaydetmektedir. Patrick (1964) e göre 0.22 Voltun (pH= 7.0) altındaki redoks potansiyelinde nitrat tesbit edilememekte, Bailey ve Beauchasp (1971)'a göre de nitratın mevcudiyeti halinde sistemin redoks potansiyeli 0.2 Voltta bir süre sabit kalmaktadır. Bu durumda KNO_3 ilave edilen örnekte deneme sonunda 0.22 Volt olarak ölçülen redoks potansiyeli yukarıda belirtilen litertür sınırları içerisinde girmektedir.

Mangan dioksitçe zengin veya mangan dioksit ilave edilmiş sistemlerde redoks potansiyelinin 0.2 Volta düşmesini takiben manganın iki değerli şekle geçtiği Patrick (1964) ve Patrick ve Turner (1968) tarafından belirtilmektedir. Su altında kalan topraklarda manganın Eh ve pH değerlerinin müştereken tesiri altında olduğunu kaydeden Gotch ve Patrick (1972), pH 5'de aerobik şartlarda dahi iki değerli mangan bulunduğunu, pH 6 ile 8 arasında ise redoks potansiyelinin 0.2 ile 0.3 Volt arasına düşmesi halinde çözünürlüğü fazla olan Mn^{++} teşekkül ettiğini ileri sürmektedir. Mangan dioksit ilave edilmiş olan dört numaralı örnekte deneme sonunda 0.180 volt olarak ölçülen Eh değeri yukarıda verilen alt sımra oldukça yakın durumdadır. Bu örnekte deneme sonunda Mn^{++} konsantrasyonu 8.2×10^{-4} Molar, pH değeri ise 6.15 olarak bulunmuştur. Bu değerler $\text{MnO}_2\text{-Mn}^{++}$ sistemi için verilen, $\text{Eh} = 1.23 - 0.0295 \log \text{Mn}^{++} - 0.119 \text{ pH}$ eşitliğine uygulandığında $\text{Eh} = 0.596$ Volt olarak hesaplanmıştır. Hesapla bulunan bu değerle ölçülen Eh değeri (0.180 Volt) arasındaki fark oldukça büyüktür. Ponnampuruma ve çalışma arkadaşları (1969) belli bir mangan konsantrasyonunda ölçülen redoks potansiyellerinin teorik olarak beklenen değerlerden daha düşük olduğunu kaydederken Gotch ve Patrick (1972) de pH 6 ile 8 değerleri arasındaki Mn^{++} aktivitesi ve

pH değerlerinin saf sistemler için geliştirilmiş olan bu eşitliğe konması ile hesaplanan redoks potansiyellerinin ölçülen Eh değerlerinden çok fazla farklı olduğunu kaydetmektedir.

Demir oksit ilave edilmiş olan beş numaralı örnekte deneme sonunda redoks potansiyeli 0.175 Volt olarak ölçülmüştür. Patrick ve Mahapatra (1968)'ya göre üç değerli demirin indirgenmesi, pH 5.7'de 0.200 Volt civarında başlamakta ve bu değer pH'ye göre düzeltildiğinde 0.12 Volt olmaktadır. Bu denemede elde edilen Eh değeri, üst sımırın biraz altındadır.

Çizelge 2. Anaerobik koşullarda 35 gün sonunda ölçülen, Eh ve çeşitli eşitliklere göre hesapla bulunan Eh, Eh₂ ve Eh₃ değerleri (Volt) ve Fe⁺⁺ konsantrasyonu.

Örnek No.	Fe ⁺⁺ kon. M.	Ölçülen		Hesaplanan	
		Eh	Eh ₁	Eh ₂	Eh ₃
5	8.9x10 ⁻⁴	0.175	0.647	0.452	0.131
6	1.84x10 ⁻²	0.200	0.249	0.311	0.126
7	2.32x10 ⁻²	0.040	0.220	0.271	0.118
8	1.07x10 ⁻²	0.080	0.192	0.238	0.102
9	5.30x10 ⁻²	0.020	0.028	0.022	0.041

Deneme sonunda toprak solusyonunda tayin edilen Fe⁺⁺ konsantrasyonu, ölçülen redoks potansiyeli ve Ponnampere ve arkadaşları (1967) tarafından verilen eşitliklere göre hesaplanan Eh₁, Eh₂ ve Eh₃ değerleri çizelge 2'de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi kuru ot ve Fe₂O₃ ilave edilmiş olan beş numaralı kum kültürü, yedi ve sekiz numaralı toprak değerlerinde deneme sonunda ölçülen redoks potansiyeli değerlerine en yakın sonuçları Fe(OH)₃-Fe₃(OH)₈ sistemi için geliştirilmiş olan Eh₃= 0.429-0.050 pH eşitliği vermiştir. Buna karşılık altı numaralı örnekte Fe(OH)₃-Fe⁺⁺ sistemi için geliştirilmiş olan Eh₁= 0.1058-0.059 log Fe⁺⁺-0.177 pH eşitliği, dokuz numaralı örnekte ise Fe₃(OH)₈-Fe⁺⁺ için geliştirilmiş olan Eh= 1.373-0.885 log Fe⁺⁺ 0.236 pH eşitliğine göre hesapla bulunan değerler ölçülen değerlere en yakın sonuçları vermiştir.

SUMMARY

A STUDY ON REDOX POTENTIAL OF THE SOIL SAMPLES UNDER ANAEROBIC CONDITIONS

The objective of this study was to determine the effects of the additions of dried grass, KNO₃, MnO₂ and Fe₂O₃ on the oxidation-reduction potentials of the sand culture kept under submerged conditions for 35 days. Four soil samples

were also included in the study. Eh and pH values of the five sand cultures and four soil samples were determined in the beginning, and at the end of the 35 days of submergence. In addition to the determination of Fe^{++} contents of the soil samples, Fe^{++} and Mn^{++} analysis were also made on the sand cultures which received Fe_2O_3 and MnO_2 .

In the beginning of the experiment pH and Eh values of the nine samples varied from 4.18 to 7.00 and from 0.265 to 0.470 Volts respectively. At the end of the experiment pH values was found between 4.05 and 6.58, while five samples showed slight decreases and four samples showed increases. All of the samples, showed decreases in Eh values, and at the end of experiment they changed from 0.20 to 0.500 Volts. Sand + water, Sand-water, sand + water-dried grass, sand + KNO_3 solution + dried grass, sand + water + MnO_2 + dried grass, and sand + water + Fe_2O_3 + dried grass samples had Eh values, as 0.500, 0.260, 0.200 0.180 and 0.175 volts, respectively. The observed Eh value was much lower than the calculated Eh value developed for pure $MnO_2 + Mn^{++}$ systems. In some of the samples observed redox potentials determined with platinum electrode were found to be different than the Eh values calculated according to equations developed for the pure iron (III) and iron (II) hydroxides systems.

KAYNAK LİSTESİ

- Bailey, L. D., and E. C. Beauchamp. 1971. Nitrate reduction, and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated Soils. *Can. J. Soil Sci.* 51: 51-58.
- Gotch, S., and W. H. Patrick, Jr. 1972. Transformation of manganese in a water-logged soil as affected by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36: 738-742.
- Greene, H. 1963. Prospects in Soil Science. *Journal of Soil Science* Vol: 14 No. 1. s. 1-11.
- Gür, K. 1974. Toprak Kimyası Ders Notları, University of Reading, Dept. of Soil Sci. England.
- McRae, I. C., Rosabel, R. A., and S. Salandanan, 1968. The fate of nitrate-nitrogen in some tropical Soils following Submergence. *Soil Sci.* 105: 327.
- Meek, B. A., Mackenzie, and L. Grass. 1968. Effects of organic matter, flooding time, and temperature on the dissolution of iron and manganese from soil in Situ. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32/ 634-638.
- Meek, B. D., L. B. Grass, and A. J. Mackenzie. 1969. Applied nitrogen losses in relation to oxygen status of Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25: 575-578.

- Meek, B. D., and L. B. Grass. 1975. Redox potential in irrigated desert soils as an indicator of aeration Status. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39: 870-875.
- Patrick, W. H., Jr. 1969. Nitrate reduction rates in a submerged soil as affected by redox potential. *Trans. Int Congr. Soil. Sci.* 7th. Vol: 2. s. 494-500.
- Patrick, W. H. Jr. 1964. Extractable iron and phosphorus in a submerged soil at controlled redox potentials. *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 8th. Vol: 2. s. 605-610.
- Patrick, W. N. W. Jr. and J. C. Mahapatra. 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils. *Advances in Agronomy*. Vol: 20, s. 323-376.
- Ponnamperuma, F. N., and Castro, B. U. 1964. Redox systems in submerged soils. *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 8th. Vol: 2. s. 379-386.
- Ponnamperuma, F. N., E. Mar-inez, and T. Loy. 1966 a. Influence of redox potential and partial pressure of carbon dioxide on pH values and the suspension effect of flooded soils. *Soil Sci.* 101: 421-432.
- Ponnamperuma, F. N., E. M.: Tianco, and T. A. Loy. 1966 b. Ionic strenghts of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. *Soil Sci.* Vol: 102-5048 413.
- Ponnamperuma, F. N., E. M. Tionco. and T. Loy. 1967. Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide systems. *Soil Sci.* 103: 374-483.
- Ponnamperuma, F. N., R. U. Castro and C. M. Valencia. 1969. Experimental study of the influence of the partial preasure of carbon dioxide on the pH values of aqueous carbonati sytems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 239-241.
- Ponnamperuma, F.N. 1972. The Chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy* Vol: 24. s. 29-88.
- Russell, E. W. 1973. *Soil conditions and plant growth*. Tenth edition. S. 670-695.