

**ANAEROBİK KOŞULLARDA BAZI KUM KÜLTÜRÜ VE
TOPRAK ÖRNEKLERİNDE OKSİDASYON REDUKSİYON
POTANSİYELİ (1)**

Nazmi ORUÇ, Kemal GÜR (2)

Ö Z E T

Bu çalışma anaerobik koşullarda kum kültürüne ilâve 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 çalışmada deneme başında ve 35 gün sonra dokuz örnekte (5 adet kum kültürü, 4 adet toprak) PH ve Eh değerleri ölçülmüştür. Deneme sonunda ayrıca topraklarda ve Fe_2O_3 ilâve edilmiş örnekte Fe^{++} , mangan dioksit ilâve edilmiş örnekte ise Mn^{++} tayinleri yapılmıştır. Deneme başında 4.18 ile 7.00 arasında değişen pH değerleri 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 ilâve edilen 5 farklı kum kültüründe deneme sonunda ölçülen Eh değerleri sırasıyla 0.400, 0.260, 0.220, 0.180 ve 0.175 Volt olarak tespit edilmiştir. El-

(1) Bu çalışmanın laboratuvarla ilgili kısımları Kemal Gür tarafından 1973 yılında İngiltere, Reading Üniversitesinde yapılmıştır.

(2) Atatürk Üni. Ziraat Fak. Toprak İlimi Bl. Öğretim Üyesi ve asistanı.

de edilen bu değerler literatürde bu konuda verilen sınırların içerisinde. MnO_2 ilâve edilmiş örnekte deneme sonunda bulunan pH değeri ve Mn^{++} konsantrasyonunun $Eh = 1.23 - 0.0295 \log Mn^{++} - 0.119$ pH eşitliğine konmasıyla hesaplanan Eh değeri ölçülen Eh değerinden büyük çıkmıştır. Deneme sonunda 4 toprak ve 1 kum kültüründe tespit edilen pH değerleri ve Fe^{++} konsantrasyonlarının, literatürde : 1) $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{++}$, 2) $Fe_3(OH)_8 \rightleftharpoons Fe^{++}$, 3) $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe_3(OH)_8$ sistemleri için sırasıyla geliştirilen :

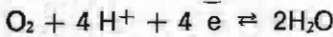
$$Eh_1 = 1.058 - 0.059 \log Fe^{++} - 0.177 \text{ pH,}$$

$$Eh_2 = 1.373 - 0.085 \log Fe^{++} - 0.236 \text{ pH ve}$$

$Eh_3 = 0.429 - 0.059$ pH eşitliklerine konmasıyla hesaplanan Eh değerleri ile ölçülen redoks potansiyelleri arasında bazı örnekler için ayrıcalıklar bulunmuştur.

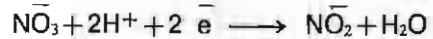
G İ R İ Ş

Havalandırma durumu iyi olan bir ortamda bitki kökleri ve mikroorganizma faaliyetleri için gerekli olan oksijen kolaylıkla temin edilir. 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.

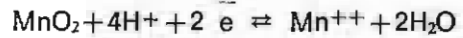


Toprak porlarının büyük ölçüde veya tamamen su ile dolması halinde toprağın havalandırması bozulur ve oksijenin toprağa girmesi yok denecek kadar azalır. Bu durumda aerobik mikroorganizmaların faaliyeti kısa zamanda durur, bunun yerine sırası ile fakültatif ve anaerobik mikroorganizmaların faaliyeti başlar. Ortamda metabo-

lik 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 :

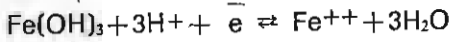


Ortamdaki nitratın tükenmesi sonunda redüksiyon koşulları biraz daha ağırlaşır ve elektron alıcısı olarak, ortamda bulunan mangan dioksit şu şekilde devreye girer :



Redüksiyon koşullarının devamı halinde mangan dioksiti taki-

ben 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 potansiyelli 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 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).

Asit reaksiyona sahip bir toprak su altında kalınca başlangıçtaki birkaç gün içerisindeki pH değerinde küçük bir düşme olmakta ancak bunu takiben geçen birkaç hafta sonunda pH değeri 6.5 ile 7.2 arasında bir değere yükselmektedir. Sodik veya kireçli bir toprağın su altında kalması halin-

de ise pH değerinin yedi civarına düştüğü görülmektedir. Ancak fazla miktarda Na_2SO_4 ihtiva eden toprakların su altında kalması sonucu Na_2SO_4 tın H_2S ve NaHCO_3 ta indirgenmesi nedeniyle pH değeri artmaktadır (Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları, 1966a., Ponnamperuma, 1972).

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 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, kireçli topraklarda ise $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 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 topraklarda CO_2 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 ilişkinin O_2-H_2O sistemine bağlı

$$Eh = 1.23 + 0.0148 \log Po_2 - 0.059 \text{ pH}$$

Normal olarak topraklarda nitrat miktarı çok az olduğundan nitratın redoks potansiyeli üzerine olan etkisi de az olmaktadır. Nit-

$$Eh = 0.83 - 0.0295 \log \frac{aNO_2^-}{aNO_3^-} - 0.059 \text{ pH}$$

Anaerobik şartlarda mangan eşitliklerin durumunu inceleyen Ponnampuruma ve çalışmaları (1969), mangan sioksidin başlangıçta kısmen Mn^{++} ve kısmen de Mn_2O_3 e indirildiğini ve daha sonra Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 ve Mn_3O_4 un Mn^{++} a indirildiğini ve belli bir mangan konsantrasyonunda ölçülen redoks potansiyelle-

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

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

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

$$Fe_3(OH)_8 - Fe^{++} \text{ sistemi için : } Eh = 1.373 - 0.0885 \log Fe^{++} - 0.236 \text{ pH}$$

$$Fe(OH)_3 - Fe_3(OH) \text{ sistemi için : } Eh = 0.429 - 0.059 \text{ pH}$$

Su altında 17 hafta tutulan 32 adet toprak örneğinden her hafta alınan solusyonlarda ölçülen Eh, pH ve Fe^{++} aktivite değerleri arasındaki ilişkinin birinci eşitliğe de-

olduğu kaydedilmekte ve bu ilgi şu şekilde gösterilmektedir (Russell, 1973).

rat-nitrit sistemi ile ilgili olarak pH arasındaki ilgili şu şekildedir (Ponnampuruma, 1972).



rinin teorik olarak beklenen değerlerden düşük olduğunu ve bunun muhtemelen mangan oksitlerin ferrik veya diğer iyonlarla buluşması ile ilgili olabileceğini ileri sürmektedirler. $Mn_2O_3 - Mn^{++}$ sistemi ile ilgili olarak verilen Eh-pH ilişkisi şu şekildedir (Russell, 1973).

kontrol edildiği ileri sürülmekte ve bu bileşiklerle ilgili olarak üç ayrı sistem içerisinde, Eh, pH ve aFe^{++} değerleri arasındaki ilişkiler şu şekilde verilmektedir :

vamlı olarak çok yakın bir uygunluk gösterdiği ikinci üçüncü eşitliklerin ise özellikle suda çözülmüş maksimum Fe^{++} aktivitesine erişilmesini takiben daha geçerli ol-

duğu belirtilmektedir (Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları 1967).

Toprağın indirgenmesinde ortamdaki oksijenin tükenmesi yanında parçalanabilir organik maddede anaerobik bakteri faaliyetinin de bulunması gerekir. Redoks potansiyelinin yn ve derecesini organik maddenin miktar ve cinsi geniş ölçüde etkiler (Greene, 1963., Ponnamperuma ve Castro, 1964., Meek ve çalışma arkadaşları, 1968., Meek ve çalışma arkadaşla-

rı, 1969., MacRae ve çalışma arkadaşları, 1968., Meek ve Grass, 1975).

Bu alışma 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 dört toprak örneğinde anaerobik koşullarda Eh, pH ve Fe^{++} konsantrasyonları arasındaki ilişkileri incelemek gayesiyle yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEMLER

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

rnek 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. O. INKNO_3 + 2 gm. kuru ot
4	25 gm. kum + 50 ml. saf su + 2 gm. Fe_2O_3 + 2 gm. kuru ot
5	52 gm. kum + 50 ml. saf su + 2 gm. Fe_2O_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. top. (Sonning) + 50 ml. saf su + 0.04 gm. Ca(OH)_2
9	25 gm. top. (Sonning) + 50 ml. saf su + 0.25 gm. Ca(OH)_2

Bu maddelerin ağzı kapaklı cam kavanozlar içerisine konmasını ve elle iyice sallanmasını takiben Eh ve pH değerleri tesbit edilmiştir. Kavanozlara CO_2 verilerek bu gazın havanın yerini alması ve indirgenme şartlarını hızlandırması sağlanmıştır. Ancak bu arada nitrojen

gazı da sistemden uzaklaştırıldığından su altında kalan topraklardakine kıyasla çok daha fazla CO_2 gaz basıncı yaratılmıştır. Bu durumun toprak solusyanlarındaki pH değerinin normale göre biraz daha düşük olmasına yol aması hariç sonuçlar üzerinde fazla etkili olamayacağı

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 avantaj 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 35 gün bekletilen örneklerde bu müddetin sonunda Eh ve pH değerleri ölçülmüş ve ayrıca bazı örneklerde Fe^{++} ve Mn^{++} tayinleri yapılmıştır.

Redoks potansiyeli, pH değeri ve iyon konsantrasyonları gibi ölçümlerin ideal olarak katı fazla temas halinde olan sıvı faz üzerinde yapılmasının gerektiğini belirten Ponnampertume ve çalışma arkadaşları (1967) bunun için de toprak süspansiyonundan solusyonun ekstrakte edilmesi gerektiğini kaydet-

mektedir. Ancak tüm ölçmeler için bu işlemi uygulamak pratik görülmediğinden bu çalışmada Eh ve pH değerlerinin tesbitinde gerekli elektrotlar toprak süspansiyonuna daldırılmıştır. Redoks potansiyelli ölçmeleri milivoltmetre olarak kullanılarak yapılmıştır. Konsantre nitrik asit içerisinde saklanan Pt elektrot kullanılmadan önce saf su ile iyice yıkanmış, daha sonra saf alkol içersine daldırılmış ve elektrot zayıf ateşe tutulmuştur. Süzölmüş solusyonundaki Mn^{++} ve Fe^{++} tayinleri SP90 Model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır (Gür, 1973).

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 Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo : 1 — Farklı muamele uygulanmış 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 tablonun tetkikinde dene-
menin başında redoks potansiyeli
değerlerinin 0.265 ile 0.470 Volt a-
rasında olduğu görülmektedir. Pon-
namperuma (1972) serbest atmos-
fer koşullarında O_2-H_2O sisteminde
($P_{O_2} = 0.21$ atm., $PH = 7$) redoks
potansiyelini : $Eh = 1.23 + 0.148$
 $\log P_{O_2} - 0.059$ pH eşitliğine göre
0.82 volt olarak vermekte ancak
platin elektrodun hazırlanış şekli-
ne göre bu değer 0.35 ile 0.56
Volt arasında değiştiğini kaydet-
mektedir. Patrick (1964) e göre Eh
 $= 0.33$ voltun ($pH = 7$), Patrick ve
Mohapatra (1968) ya göre ise 0.320
—0.340 voltun altında redoks po-
tansiyeline sahip sistemlerde ok-
sijenin bulunması oldukça şüpheli-
dir. Bu durumda deneme başında
ölçülen redoks potansiyeli değer-
lerinden bazılarının (Örnek, 1, 6, 7
ve 8) literatürde verilen sınırlar
içerisinde kaldığı değerlerinin ise
biraz daha düşük olduğu görülmek-
tedir.

Anaerobik şartlarda 35 gün
bekletme sonunda 1, 2, 3, 5 ve 9
numaralı örneklerin pH değerlerin-
de bir azalmanın, 4, 6, 7, ve 8 nu-
maralı örneklerin pH değerlerinde
ise bir artışın olduğu tesbit edil-
miştir (Tablo 1.) Kum ve saf su
karışımından ibaret olan bir num-
ralı örnekte pH değerinin 7.0 den
4.9 a düşmesi CO_2 gaz basıncı ile
ilgili görülmüş olup Russe (1973
tarafından verilen $2pH = K + pCa$
 $+ pCO_2$ denklemine ($pCO_2 = CO_2$
gazı kısmı basıncının negatif loga-

ritması, bu çalışmada % 100 CO_2
bulduğuna göre bu değer sıfır-
dır. $pCa = Ca$ aktivitesinin negatif
logaritması, bu örnekte Ca olmadı-
ğı kabul edilmiştir. $K = 10$ ile 10.5
arasında değişen bir sabite) göre
bulunabilecek sonuç ile ($2 pH =$
 $10 pH = 5$) uygunluk göstermekte-
dir. İki, üç ve beş numaralı örnek-
lerin 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 çı-
kan CO_2 gazı ile ilgili olarak pH de-
ğerinde bir azalmanın olduğunu Ni-
col ve Turner'e atfen kaydeden
Ponnamparuma (1972) asit toprak-
ların pH değerinde daha sonra bir
artışın olduğunu belirtmektedir. Bu
çalışmanın giriş kısmında O_2 ,
 NO_3^- , MnO_2 ve $Fe(OH)_3$ in reduksi-
yonu ile ilgili olarak verilen kimya-
sal reaksiyonlarda da görüldüğü
gibi redüksiyon olaylarında ortam-
daki H^+ iyonları azalmakta veya di-
ğer bir ifade ile asitlik azalmakta
ve bunun sonucu olarak pH değeri
yükselmektedir. Bu durumda redük-
siyon şartları sonucu iki, üç ve beş
numaralı örneklerin pH değerlerin-
de meydana gelen düşmeleri izah
etmek oldukça güçtür. Buna karşı-
lık dört, altı, yedi ve sekiz numara-
lı örneklerin pH değerlerinde mey-
dana gelen artışlar bu konuda lite-
ratürde belirtilen genel görüşe uy-
maktadır. (Ponnamperuma ve çalış-
ma arkadaşları 1966a., Ponnampe-

ruma, 1972., Russell 1973). Kalsiyum hidroksit ilavesi ile pH değeri deneme başında 6.99 a yükseltilen dokuz numaralı toprak örneği redüksiyon şartları altında bu değerinin 6.58 e düştüğü tesbit edilmiştir. Su altında kalan alkalın reaksiyonlu topraklarda CO₂ gazı birikmesi sonucu bu toprakların pH değerinin aerobik şartlardaki topraklara nazaran daha düşük olduğunu çeşitli yazarlara ve kendi denemelerine atfen kaydeden Ponnampereuma (1972) alkalın topraklarda pH değerinin karbon dioksidin kısmı basıncının değişmesine karşı çok hassas olduğunu ve bu topraklarda redüksiyon sonucu pH değerinde bir azalmanın meydana geldiğini belirtmektedir.

Bir numaralı tabloda 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 ilâve edilmesi, iki, 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., Ponnampereuma ve Castro, 1964 Meek ve çalışma arkadaşları, 1968., Meek ve çalışma arkadaşla-

rı, 1969., Meek ve Grass, 1975). Bu arada kuru ot ilave edilmemiş olan bir numaralı örneğin Eh değerinde meydana gelen düşmeyi açıklamak imkânsızdır, ancak bu örnekte deneme sonunda ölçülen redoks potansiyelinin, kuru ot ilave edilmiş olan diğer örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Söz konusu tabloda bir numaralı örnekte 0.400 Volt olan Eh değerinin, kuru ot ilave edilen iki numaralı örnekte 0.260 Volt, kuru ot + KNO₃ ilave edilen üçüncü örnekte 0.270 Volt, kuru ot + MnO₂ ilave edilen dördüncü örnekte 0.180 Volt ve kuru ot + Fe₂O₃ 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 NO₃⁻, MnO₂ ve Fe (OH)₃ gibi bileşikler girmektedir (Ponnampereuma, 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 NO₃⁻, MnO₂ ve Fe₂O₃ gibi bileşiklerin ilavesinin bu çalışmada gerekli tamponlayıcı etkiyi göstermedikleri anlaşılmakta-

dir. Bu durum kuru ota ilaveten sırasıyla No^-_3 , MnO_2 ve F_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. Ponnampere ve Castro (1964) nitratça zengin veya nitrat ilave edilmiş topraklarda reduksiyon 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 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 Beauchamp (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 literatür sınırları içerisine 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 Gotoh ve Patrick (1972), pH 5 de aerobik şartlarda dahi iki değerli manganın 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 sınıra 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. Ponnampere ve arkadaşları (1969) belli bir mangan konsantrasyonunda ölçülen redoks potansiyellerinin teorik olarak beklenen değerlerden daha düşük olduğunu kaydederken, Gotoh ve Patrick (1972) de pH 6 ile 8 değerleri arasında ölçülen 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 de-

ğerli demirin redüksiyon koşulları altında iki değerli demire indirgenmesi, pH 5.7 de 0.200 Volt civarında başlamakta ve bu değer pH ye göre düzeltildiğinde⁻¹ 0.12 Volt olmaktadır. Bu denemede elde edilen Eh değeri, üst sınırın biraz altındadır.

Tablo : 2. Anaerobik koşullarda 35 gün sonunda ölçülen, Eh ve çeşitli eşitliklere göre hesapla bulunan Eh₁, Eh₂ ve Eh₃ değerleri (Volt) ve Fe⁺⁺ konsantrasyonu.

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

Deneme sonunda toprak solusyonunda tayin edilen Fe⁺⁺ konsantrasyonu ölçülen redoks potansiyeli ve Ponnampuruma ve çalış- ma arkadaşları. (1967) tarafından verilen eşitliklere göre hesaplanan Eh₁, Eh₂ ve Eh₃ değerleri tablo 2 de verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi kuru ot ve Fe₂O₃ ilave edilmiş olan beş numaralı kum

kültürü, yedi ve sekiz numaralı toprak örneklerinde 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⁺⁺ —

- (1) H⁺ iyonu konsantrasyonu oksidasyon redüksiyon olaylarına girmek veya okside ve redükte olan bileşiklerin dissosiasyona tesir ederek redoks potansiyelini etkiler ve dEh/dpH sisteme göre değişir. Yukardaki düzeltmede olduğu gibi birçok araştırmacılar bu değeri —0.059 V/pH olarak almaktadırlar. Ancak bu değer aerobik topraklarda 0.06 Volt, indirgenmiş topraklarda ise 0.236 Volt gibi oldukça geniş sınırlar arasında bulunabildiğinden (Ponnampuruma, 1972) bu çalışmada pH değerine göre düzeltme yapılmıştır.

0.177 pH eşitliği, dokuz numaralı örnekte ise $Fe_3(OH)_3 - Fe^{++}$ için geliştirilmiş olan $Eh_2 = 1.373 - 0.885 \log Fe^{++} - 0.236$ pH eşitliğine göre hesapla bulunan değerler ölçülen değerlere en yakın sonuçları vermiştir. Deneme sonunda platin elektrot aracılığı ile ölçülen Eh değerleri ile çeşitli demir bileşiklerini ihtiva eden saf sistemler için termodinamik esaslara göre düzenlenen eşitliklere göre hesaplanan redoks potansiyelleri arasındaki farklılıklar, demirin aktivitesi yerine, konsantrasyonunun kullanılması, ölçmelerin solusyon yerine toprak süspansiyonunda yapılması, platin elektrodun gereğince hazırlanmamış olması gibi nedenlerin bir veya bir kaçına bağlanabilir (Ponnamperuma ve çalışma arkadaşları 1966, b., Ponnamperuma, 1972).

Summary

OXIDATION REDUCTION POTENTIALS OF SOME SAND CULTURES AND SOIL SAMPLES UNDER ANAEROBIC CONDITIONS

The objective of this study was to determine the effects of the additions of aried grass, KNO_3 , MnO_2 and Fe_2O_3 on the oxidation reduction potentials of the sand cultures kept under submerged conditions for 35 days. Four soil samples were also included in the study. En and pH values of the five sand cultures and four soil samp-

les were determined in the beginning, and at the end of the 35 days of submergence. In addition to determination of the 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 were found between 5.05 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 0.020 to 0.400 Volts. 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 0.400, 0.260, 0.220, 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.

LİTERATÜR LİSTESİ

- 1) Bailey, L. D., and E. G. Beauchamp 1971. Nitrate reduction, and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soil. *Con. J. Soil Sci.* 51 : 51 - 58.
- 2) Gotoh, S., and W. H. Patrick, Jr. 1972. Transformation of manganese in a waterlogged soil as affected by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 : 738 - 742.
- 3) Grene, H. 1963. Prospects in Soil Science. *Journal of Soil Science* Vol : 14 No 1. S. 1 - 11.
- 4) Gür, K. 1973 *Toprak Kimyası Ders Notları*, University of Reading, Dept. of Soil Sci. England.
- 5) MacRae, I.C., Rosabel, R. A., and S. Salandanan 1968. The fate of nitrate nitrogen in some tropical soils following submergence. *Soil Sci.* 105 : 327.
- 6) Meek, B., A., Mackenzie, and L. Grass 1968. Effects of organic matter, flooding time, time, and temperature on the dissolution of iron and manganese from soil in situ. *Sci. Soc. Amer. Proc.* 32 : 634 - 638.
- 7) Meek, B.D., L.B. Grass, and A.J. MacKenzie. 1969. Applied nitrogen losses in relation to oxygen status of soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33 : 575 - 578.
- 8) 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.
- 9) Patrick, W. W., 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.
- 10) Patrick, W.H., Jr. 1964. Extractable iron and phosphorus in a submerged soil at controlled redox potentials. *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*, 8 th. Vol : 2, S. 605 - 610.
- 11) Patrick, W.H. Jr., and F.T. Turner, 1968. Effect of redox potential on manganese transformation in waterlogged soil. *Nature* 220 : 476 - 478.
- 12) Patrick, W.M., H. 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.

- 13) Ponnampereuma, F.N., and Castro R.U. 1964. Redox systems in submerged soils. Trans. Int. Congr. Soil Sci. 8 th. Vol : 3. S. 379 - 386.
- 14) Ponnampereuma, F.N., E. Martinez., 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.
- 15) Ponnampereuma, F.N., E.M. Tinoco., and T.A. Loy 1966, a. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. Soil Sci. Vol : 102. 408 - 413.
- 16) Ponnampereuma, F.N., E.M. Tinoco., and T. Loy 1967. Redox equilibria in flooded soils : I. The iron hydroxide systems. Soil Sci. 103 : 374 - 383.
- 17) Ponnampereuma, F.N., R.U. Castro and C.M. Valencia. 1969. Experimental Study of the influence of the partial pressure of carbon dioxide on the pH values of aqueous carbonate systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 : 239 - 241.
- 18) Ponnampereuma, F.N. 1972. The Chemistry of submerged soils. Advances in Agronomy Vol : 24. S. 29 - 88.
- 19) Russell, E.W. 1973. Soil conditions and plant growth. Tenth edition. S. 670 - 695.