

## TOPRAKLARDA AMONYUM FİKSASYONU VE AMONYUM POTASYUM İLİŞKİLERİ

M. Turgut SAĞLAM 1/

### Ö Z E T

*Toprağa ilave edilen amonyumun ( $NH_4^+$ ) bir kısmı toprak tarafından tutulmakta ve bu miktar bazı şartlar altında 1 me./100 gr.'a kadar çıkabilmektedir. Amonyum, potasyuma benzer bir mekanizma ile kil mineralleri tarafından fikse edilmektedir.*

*Yazıda , amonyum fiksasyonu üzerine etkili olan faktörler incelenmiş ve amonyum-potasyum ilişkilerine yer verilmiştir. Ayrıca amonyum-potasyum ilişkilerinin tarımsal önemine değinilmiştir.*

### G İ R İ Ş

Toprakların üst tabakalarındaki azot miktarı genellikle pek az olup, bunun büyük bir kısmı organik yapıdaki bileşikler içerisinde. Organik maddenin bünyesindeki bu azotun mineralize olması, çok çeşitli faktörlere bağlı olduğu gibi, ayrıca uzun zamana ihtiyaç göstermektedir. Diğer taraftan toprakta, bitkilere elverişli olarak bilinen  $NH_4$  ve özellikle  $NO_3$  gibi inorganik azot formları da, kısa zamanda değişikliğe uğramaktadır.

Toprağa verilen azotun, ortam şartlarına bağlı olarak bir kısmı bitkilere elverişli olmakta, diğer bir kısmı ise çeşitli yollarla topraktan uzaklaşmakta veya bitkilere elverişli olmayan formlara dönüşmektedir. Ortaya çıkan diğer azot kayıpları yanında, toprağa ilâve edilen azotun bir kısmı toprakta bulunan kil mineralleri tarafından  $NH_4^+$  şeklinde fikse edilmekte ve bu miktar bazı şartlar altında 1 me./100 gr. ı geçe-

1/ Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak İlmî Bölümü Doçenti, Erzurum. 25/5/1976

bilmektedir. Fazla miktarda vermikülit ihtiva eden topraklarda bu derece yüksek fiksasyon kapasitesi elde etmek imkan dahilindedir. Fiksasyon kapasitesi 1 me./100 gr. olarak kabul edilirse; bu miktar bir dekar (200 000 kg.) arazide 28 kg. N, 36 kg. NH<sub>4</sub> ve 136 kg. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>'a tekabül eder. Gerek fikse amonyumun elverişliliğinin uzun zamana ihtiyaç göstermesi ve gerekse elverişlilik oranının pek fazla olmaması dikkate alınır, fikse edilmesi mümkün olan bu miktarın küçümsenmeyecek ölçüde olduğu ortaya çıkar.

## AMONYUM FİKSASYONUNUN MEKANİZMASI

Toprağa ilâve edilen amonyumun (NH<sub>4</sub>) bir kısmının toprak tarafından tutulduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. Ancak, konu üzerindeki esas ilerlemeler son 20-30 senelik zamanda kaydedilmiştir. Diğer taraftan, amonyum fiksasyonu hakkındaki bilgilerimizin çoğu, potasyum (K) fiksasyonu üzerinde yapılmış olan çalışmalardan elde edilmiştir. Buna sebep, her iki katyonun toprağın kil fraksiyonu

tarafından benzer bir mekanizma uyarınca fikse edilmesidir.

Amonyum ve potasyumun fiksasyon mekanizması hakkında çeşitli görüşler ortaya atılmışsa da, kil minerallerinin X-ışınları yoluyla teşhisine kadar bu konu karanlık kalmıştır. X-ışınları yansıma cihazının geliştirilmesinden sonra, bu konu üzerinde oldukça önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Amonyum ve potasyumun fiksasyon mekanizması için, üzerinde fikir birliği ile durulan teori, kafes-boşluk (lattice-hole) teorisidir.

Page ve Baver (1939) tarafından ileri sürülen bu teori, kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

1. Genişleme özelliğine sahip 2:1 tipi kil minerallerinin tabakaları arasındaki yüzeyler, altıgen olarak dizilmiş bir oksijen tabakası ihtiva ederler ve bu altıgen boşluğun çapı 2.8 Å° dur.

2. Kil suyunu kaybettiği zaman tabakalar daralır ve iyonlar etraflarındaki su moleküllerini kaybederek susuz iyonik çaplarına erişirler. Konu ile ilgili olarak bazı katyonların iyonik yarı çapları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bazı Katyonların iyonik yarı çapları (Grim, 1968).

Katyon	Li	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Mg	Ca	Ba
Yarıçap Å°	0.68	0.98	1.33	1.43	1.49	1.65	0.78	1.06	1.43

3. Çapları kristal kafesler içerisindeki boşluğa uyan katyonlar, sıkı bir şekilde tutulurlar. Zira, bu boşluğa uyan katyonlar negatif yüke daha yakın olacakları gibi, boşluğa uymak suretiyle tabakaların birbirine daha

yakın olmasına imkân verirler. Bu suretle tabakaların su alması ve tekrar genişlemesi önlenmiş olur. Daha büyük katyonlar söz konusu boşluklara giremezler ve daha ziyade tabakalar arasında tutulmaları sebebiyle su alabi-

lirler. Daha küçük katyonlar boşluklara girme kabiliyetinde olmalarına rağmen, küçük olmaları nedeniyle kil tabakalarını bir arada tutma yeteneğine sahip değildirlirler.

Topraklarda iki tip fikse olmuş amonyum mevcuttur. Bunlardan birincisi, önceden fikse edilmiş olan amonyum; diğeri ise, ilave edilen amonyumdan fikse edilen  $NH_4$ 'dur ve bu da "amonyum fiksasyon kapasitesi" olarak isimlendirilmektedir. Bu iki tip fikse olmuş amonyumun toplamı ise, "toplam amonyum fiksasyon kapasitesi" olarak bilinmektedir (Sağlam, 1974).

Toprakların amonyum fiksasyon kapasitelerinin tayini için birçok metodlar geliştirilmiş olmakla beraber, en çok kullanılan ve tatminkar olan yöntem Silva ve Bremner (1966) tarafından ileri sürülen metoddur. Metoda; toprakta mevcut organik kaynaklı azot ve değişebilir azot ortamdan uzaklaştırılmakta ve daha sonra HF-HCl karışımı kullanılarak mineraller parçalanmaktadır. Minerallerin parçalanması ile açığa çıkan  $NH_4$ , potasyum hidroksit eşliğinden damıtılarak tayin edilmektedir.

Toprak tarafından tutulan amonyum, tayinde kullanılan yöntem (toprak: su oranı, reaksiyon süresi, konsantrasyon v.s) bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, amonyum fiksasyon kapasitesi terimi kesin ve belirli bir anlam taşımamakta ve denemede kullanılan yöntemin belirtilmesi gerekmektedir. Bununla beraber, toprağa 1 me./100 gr.  $NH_4$  ilâva edilmesi ve havada kurutulması neticesinde fikse edilen amonyum, toplam amonyum fiksasyon kapasitesi olarak kabul edilmektedir. Amonyum fik-

sasyon kapasitesi ise; toplam amonyum fiksasyon kapasitesinden, önceden fikse edilmiş olan amonyumun çıkarılması suretiyle bulunmaktadır. Yapılmış olan bir çalışmada (Sağlam, 1974); Erzurum, Erzincan ve Hasankale ovası topraklarında önceden fikse edilen  $NH_4$  miktarları 0.13-1.17 me./100 gr. arasında tesbit edilmiştir. Aynı toprakların amonyum fiksasyon kapasiteleri ise, 0.0-0.15 me./100 gr. olarak bulunmuştur. Yine aynı topraklardaki önceden fikse edilen amonyumun, toplam azotun % 1.53-15.99 kadarını meydana getirdiği hesaplanmıştır.

## FİKSASYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

### 1. Toprakta Mevcut Kilin Tipi ve Miktarı

Daha önce de değinildiği gibi, topraktaki fiksasyondan 2:1 tipi kil mineralleri sorumludur. Ancak, 2:1 tipi kil minerallerinin hepsi aynı ölçüde  $NH_4$  fikse edememektedirler. Buna sebep, kil minerallerinin farklılığı ve özellikle izomorfik yer değiştirme ile ortaya çıkan negatif yükün değişik tabakalarda meydana gelmesidir. İzomorfik yer değiştirmenin silisyum tetrahedron tabakasında meydana gelmesi halinde, fiksasyon daha fazla olmaktadır. Tetrahedron tabakasında ortaya çıkan negatif yük ile fikse edilen katyon arasındaki mesafe  $2.19 \text{ \AA}$  iken, oktahedron tabakası için bu mesafe  $4.99 \text{ \AA}$  dur. Farklı iki elektriksel yük arasındaki çekim kuvveti mesafenin karesi ile ters orantılı olduğundan (Coloumb Kanunu) tetrahedron tabakasındaki çekim kuvveti oktahedron tabakasından takriben 4 misli daha fazla olmaktadır.

Fiksasyon işleminde esas rol oynadıkları kabul edilen 2:1 tipi kil mineralleri vermiküllit, illit ve montmorillonit dir. Vermiküllitte izomorfik yer değiştirmenin % 80-90 'ı tetrahedron tabakasında meydana gelir. Halbuki, bu değer illit için takriben % 65 veya biraz daha fazladır. Montmorillonit için söz konusu değer % 20 civarındadır (Nomnik, 1965).

Kil minerallerinin amonyum fikse etme özellikleri tartışılırken, konu farklı iki açıdan ele alınmaktadır. Bunlardan birincisi önceden fikse edilmiş olan  $NH_4$ , diğeri ise amonyum fiksasyon kapasiteleridir. Önceden fikse edilmiş olan amonyum yönünden incelenirse; illit en fazla, vermiküllit orta derecede ve montmorillonit ise en az önceden fikse edilen amonyuma sahiptir. Amonyum fiksasyon kapasitesi yönünden ele alındığı takdirde, en yüksek kapasite vermiküllite aittir. İllit ikinci sırada yer almakta, montmorillonit ise en az kapasiteye sahip olmaktadır. 1:1 tipi bir kil minerali olan kaolonitin, pek az veya hiç  $NH_4$  fikse etmediği kabul edilmektedir (Sağlam, 1974).

Mineralojik yapısı ve bu konuda ileri sürülen mekanizma uyarınca, fazla miktardaki  $NH_4$ 'un illit tarafından tutulmuş durumda bulunması doğal bir olaydır. Ancak kapasiteden söz edildiğinde, kil minerallerinde tabakaların daralması gerektiği ileri sürülmektedir.  $NH_4$  ile doyurulan vermiküllitin daralma özelliği diğerlerinden daha fazladır. Örneğin; vermiküllit K ile doyurulup havada kurutulursa, tabakalar arasındaki mesafe  $10 \text{ \AA}$  a daralmaktadır. Buna karşılık K ile do-

yurulan illitte mesafe sabit kalır ve her zaman  $10 \text{ \AA}$ 'dur. Diğer bir ifade ile, illit zaten daralmış durumdadır. Montmorillonit ise, K ile doyurulduğu zaman söz konusu mesafe  $12.5 \text{ \AA}$  olmaktadır. Amonyum ile doyurulan killerin potasyuma benzer bir reaksiyon gösterdikleri dikkate alınrsa, fiksasyon kapasitesi en yüksek olan kil mineralin vermiküllit olduğu ortaya çıkmaktadır.

Toprakta mevcut kil fraksiyonunun miktarının da fiksasyon üzerine etkili olabileceği düşünülebilir. Diğer bir ifade ile, % kil ile fiksasyon arasında bir ilişki olabileceği akla gelebilir. Kil miktarı ile fiksasyon arasında müsbet yönde bir ilişki elde etmek imkan dahilinde olmakla beraber, bu tip bir ilişkinin her zaman elde edilmesi beklenmemelidir. Zira, fiksasyon işlemi kilin miktarından ziyade kilin tipi ile ilgilidir. Sağlam (1974), önceden fikse edilen  $NH_4$  ile % kil arasında 0.83 gibi pozitif bir korrelasyon katsayısı elde etmiştir. Buna karşılık fiksasyon kapasitesi ile % kil arasında herhangi bir ilişki tesbit edilememiştir. Aynı konu üzerinde çalışın Nomnik (1957), % kil ile  $NH_4$  fiksasyon kapasiteleri arasında müsbet bir ilişki elde etmiştir. Söz konusu ilişkilerin bazen elde edilmesi ve bazen de elde edilememesi için iki ayrı sebep gösterilmektedir. Bunlardan birincisi fiksasyonun kil miktarından ziyade kil tipi ile ilgili bulunmasıdır. Diğeri ise; killerin  $NH_4 + K$ 'u fikse etme kapasitelerinin sabit olması ve bu nedenle ilave edilen  $NH_4$ 'dan fikse edilecek miktarın, killerdeki fiksasyon yerlerinin doyurulma derecesi ile ilgili olmasıdır.

## 2. İlâve Edilen Amonyum Konsantrasyonu

Toprağa ilâve edilen  $\text{NH}_4$  konsantrasyonu arttıkça, fikse edilen  $\text{NH}_4$  miktarı da artmaktadır. Bununla beraber ilave edilen  $\text{NH}_4$  konsantrasyonunun

artması ile, ilave edilenden fikse edilen % miktarlar azalmaktadır. Toprak-Su oranının 1/1 olacak şekilde ayarlandığı bir çalışmada, toprağa farklı miktarlarda  $\text{NH}_4$  ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. İlâve edilen  $\text{NH}_4$  konsantrasyonunun fikse edilen  $\text{NH}_4$  üzerine etkisi (Nomnik, 1957).

İlâve edilen $\text{NH}_4$ (me./100 gr.)	Fikse edilen $\text{NH}_4$ (me./100 gr.)	İlâve edilen $\text{NH}_4$ 'un % si olarak fikse edilen $\text{NH}_4$
1	0.83	83.0
2	1.39	69.5
5	2.17	43.4
10	3.18	31.8
20	3.85	19.3
40	4.48	11.2

## 3. Reaksiyon Süresi

Fiksasyon işlemi oldukça hızlı şekilde cereyan etmekte ve fiksasyon oranı esas olarak iyon difüzyonu ile ilgili bulunmaktadır. Amonyum ilâvesinden hemen sonra çok hızlı olan fiksasyon

oranı, zaman ilerledikçe yavaşlamaktadır. Zaman ile  $\text{NH}_4$  fiksasyonu arasındaki ilişki Tablo 3'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, toplam fiksasyonun % 60-90 kadarı ilk birkaç saat içerisinde meydana gelmektedir.

Tablo 3. Toprak ile amonyumun reaksiyon süresinin fikse edilen  $\text{NH}_4$  üzerine etkisi (Nomnik, 1957) 2/.

Reaksiyon süresi (Saat)	1/6	1	6	24	48	142
Fikse edilen $\text{NH}_4$ (me./100 gr.)	0.89	1.11	1.25	1.31	1.40	1.44

2/ 100 gr. toprağa 2 me.  $\text{NH}_4$  ilâve edilmiştir.  
Toprak-Su oranı 1:1'dir.

## 4. Islanma ve Kuruma

Genellikle, kuruma ile fikse edilen  $\text{NH}_4$  miktarının arttığı üzerinde bir fikir birliği mevcuttur. Ancak kuruma

ile fiksasyonunun artış göstermesi için, kil kafeslerinin daralması şart olarak görülmektedir. Gerek mineralojik yapısı ve gerekse  $\text{NH}_4$  veya K saturas-

yonuda 10 A° a daralması nedeniyle, vermiküllit her durumda (ıslak veya kuru) NH<sub>4</sub> fikse edebilmektedir. İllitte, kuruma ile iki ayrı ihtimal söz konusudur. Fiksasyon meydana gelebildiği gibi, serbest hale geçme olayı da ortaya çıkabilmektedir. Montmorillonit ise, ancak kuruma ile amonyumu fikse edebilmektedir. Montmorillonit ihtiva eden topraklarda, kuruma ile kafesler daralmakta ve bu suretle amonyumun tutulması mümkün olmaktadır.

Kuruma ile meydana gelen fiksasyon artışına sebep olarak gösterilen nedenlerden biri de, kuruma ile suyun ortamdan uzaklaşması ve çözeltideki NH<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasıdır. Daha önce de belirtildiği gibi, konsantrasyon arttığı takdirde, fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarı da artmaktadır. İllit ve vermikülit bakımından zengin olan topraklara sulandırılmış NH<sub>4</sub> çözeltileri ilave edildiği takdirde, kuruma ile fiksasyon artışı meydana gelebilmektedir. Ancak, konsantre NH<sub>4</sub> çözeltileri kullanıldığı zama bu etki görülmemektedir. Montmorillonit ihtiva eden topraklarda ise, fiksasyon için toprağın mutlaka kuruması gerekmekte ve bu suretle kafesler daralarak fiksasyon meydana gelmektedir.

Islanma ve kurumanın fiksasyon üzerine olan etkisini önceden kestirmek zordur. Hangi şartlarda fiksasyon olacağı ve hangi şartlarda da serbest hale geçme meydana geleceği, çeşitli faktörlerin etkisi altındadır. Fiksasyon veya serbest hale geçme durumu, ısı ve rutubet gibi faktörler yanında kilin cinsi, değişebilir K ve NH<sub>4</sub> miktarları ve killerin ayrışma durumları gibi faktörlere bağlı bulunmaktadır. Bun-

lardan sadece bir tanesini dikkate almak ve ona göre karar vermek mümkün değildir. Sağlam (1974), 36 adet toprak örneği ile yapmış olduğu denemede, montmorillonit ihtiva eden toprakların çoğunda fırında kurutma (105 °C) ile fiksasyonun arttığını tesbit etmiştir. Bununla beraber montmorillonit minerallinin hakim olduğu bazı toprak örneklerinde ise, kurutma ile fikse NH<sub>4</sub>'da bir artış meydana gelmemiştir. Aynı araştırmada, havada kuru, fırında kuru ve rutubetli şartlarda fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarları sırasıyla 0.0-0.15, negatif 0.01-0.22 ve negatif 0.09--0.12 me./100 gr. olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, fırında kurutma ile her zaman fiksasyon olmamakta ve bazen de serbest hale geçme meydana gelebilmektedir. Araştırmacı bu durumu, çeşitli faktörlerin fiksasyon üzerine müştereken etkili olmalarına atfedilmiştir. Aynı konu üzerine çalışan Ahmed ve Davis (1971) ve Scott ve çalışma arkadaşları (1957)'da özellikle illit ve montmorillonit ihtiva eden topraklarda denge durumunu (fiksasyon veya serbest hale geçme) tahmin etmenin zor olduğunu belirtmektedirler.

Ortam ısısının fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarı üzerine olan etkisi Nommik (1957) tarafından incelenmiş ve montmorillonit ve vermiküllit bakımından zengin olan bir toprakta elde edilen sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4 de de görüldüğü gibi, ortam ısısı arttığı takdirde fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarı da artmaktadır. Araştırmacıya göre; ısı, iyon difüzyon oranını etkilemekte ve bu suretle daha kısa zamanda dengeye erişebilmektedir. Bu konuda ileri sürülen diğer bir görüşe göre de, fiksasyon kapasitesi doğrudan doğruya ısıdan etkilenmektedir.

Tablo 4. Amonyum fiksasyonu üzerine ısıнын etkisi (Nommik, 1957).

ISI °C	Fikse edilen NH <sub>4</sub> (me./100 gr.)							
	2 me./100 gr. NH <sub>4</sub>			10 me./100 gr. NH <sub>4</sub> ilave edildi				
	İlave edildi	6 saat	2 gün	10 gün	6 saat	2 gün	10 gün	
+ 3	sonra	1.11	1.30	1.37	sonra	2.44	3.02	3.18
+ 21	sonra	1.18	1.41	1.47	sonra	2.94	3.27	3.40
+ 60	sonra	1.42	1.54	1.58	sonra	3.35	3.61	3.61

### 5. Donma ve Çözünme

Kuruma işleminde olduğu gibi, donma işleminde de, suyun ortamdan uzaklaştığı ve bu suretle fiksasyonun arttığı zannedilmektedir. Bu konudaki araştırmalar oldukça sınırlıdır. Yapılan bir çalışmada, 5 gün müddetle -15 °C'de tutulan bazı podsolik topraklarda, fikse edilen NH<sub>4</sub>'ın ortalama 0.08 me./100 gr. dan 0.14 me./100 gr. 'a yüksekliği tesbit edilmiştir (Walsh ve Murdock, 1960).

### 6. Fiksasyon Materyelinin Parça Büyüklüğü

Parça büyüklüğünün fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarı üzerine etkisi incelenirken, mevcut kil minerali tipinin de dikkate alınması gerekmektedir. Kil fraksiyonunun enfazla, silt fraksiyonunun orta derecede ve kum fraksiyonunun da pak az NH<sub>4</sub> fikse edebildiği genellikle kabul edilmektedir. Ancak, fazla miktarda vermiküllit ihtiva eden topraklarda, belli bir seviyeye kadar parça büyüklüğü arttıkça fiksasyonun da artması imkan dahilindedir. Barshad (1954) öğütülen vermiküllit örneklerin de fiksasyonun azaldığını müşahade etmiş ve bu durumu, öğütme ile iç yüzeylerin dış yüzeyler haline dönmesine atfetmiştir.

Bilindiği gibi vermiküllit parçacıkları, montmorillonit parçacıklarına (0.01-1.00μ) oranla daha büyüktür. Bu nedenle, 1 μ 'dan daha küçük olan fraksiyonun daha ziyade montmorillonit ihtiva etmesi ve bu suretle fiksasyonun azalması beklenen bir olaydır. Nitekim Nommik (1957) tarafından yapılan bir çalışmada (Tablo 5); 1-2 ve 2-5 μ'luk fraksiyonun, 1 μ'dan küçük fraksiyondan daha fazla NH<sub>4</sub> fikse ettiği tesbit edilmiştir. 5-50 μ luk fraksiyonda ise, fiksasyon azalış göstermektedir. Toprağın kil ve silt fraksiyonlarının fikse ettikleri amonyum miktarlarını tesbit eden Hinman (1964); kil fraksiyonunun, silt fraksiyonundan daha fazla NH<sub>4</sub> fikse ettiğini ve fikse edilen NH<sub>4</sub> 'un % 20-46'sının silt fraksiyonu tarafından tutulduğunu bulmuştur.

### 7. pH ve Baz Doygunluğu

Topraklarda pH ve baz doyumluk derecesinin artması ile , fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarının da arttığı genellikle kabul edilmektedir. Düşük pH değerlerinde ve asit topraklarda, NH<sub>4</sub> fiksasyonu bir sorun değildir. Asit topraklarda H, Fe ve Al gibi katyonların mevcut olması, bu katyonların fiksasyon yerlerini işgal etmesi ve NH<sub>4</sub> iyonlarının bu katyonlarla rekabet edememesi

Tablo 5. Parça büyüklüğünün  $\text{NH}_4$  fiksasyon kapasitesi üzerine etkisi (Nommik 1957).

Fraksiyon ( $\mu$ )	$\text{NH}_4$ fiksasyon kapasitesi (me./100 gr.)
1	5.43
1-2	6.85
2-5	6.48
5-50	4.92

bu durum için sebep olarak gösterilmektedir. pH değerinin yükselmesi ve baz doygunluğunun artması ile H, Fe ve Al gibi katyonlar tabakalar arasından uzaklaşmakta ve bu suretle fikse edilen  $\text{NH}_4$  miktarı artmaktadır.

pH değerleri 5.2 ile 8.0 arasında değişen 400 toprak örneğini denemeye alan Nommik (1957), pH değerleri ile  $\text{NH}_4$  fiksasyon kapasiteleri arasında doğruya yaklaşan pozitif bir ilişki tesbit etmiştir. pH değerleri 7.20-8.77 olan 36 toprak örneği ile çalışan Sağlam (1974) ise, pH ile  $\text{NH}_4$  fiksasyon kapasite-

teleri arasında herhangi bir ilişki bulunmamış ve durumu kullanılan toprakların pH değerlerinin büyük ölçüde değişiklik göstermemelerine atfetmiştir.

Konu ile ilgili olarak yapılmış olan bir çalışma sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. 4 me./100 gr.  $\text{NH}_4$  ve 4 me/100 gr. K tatbiki ile yürütülen bu denemede, toprağa farklı miktarda kireç ilâve edilmiş ve kireç tatbikinden 22 yıl sonra toprak analize tabi tutulmuştur. Denemede, ilave edilen kireç miktarı arttıkça fikse edilen  $\text{NH}_4$  ve K miktarlarının da arttığı müşahade edilmiştir.

Tablo 6. Toprağın  $\text{NH}_4$  ve K fiksasyon kapasitesi üzerine kireçlemenin etkisi (Nommik, 1965).

İlave edilen kireç kg CaO/hek.	pH	Fikse edilen $\text{NH}_4$ (me)	Fikse edilen K (me.)
0	6.0	1.28	1.31
3000	6.1	1.24	1.47
6000	6.4	1.45	1.60
12000	7.0	1.46	1.69

#### 8. Diğer Katyonlar ve Potasyum

Toprakta bulunan veya toprağa ilave edilen katyonlar da fiksasyonu etkilemektedirler. Amonyum fiksasyonu üzerine etkili olan katyonlardan en önemlisi potasyumdur. Potasyumun,

amonyum üzerindeki etkisi ve bu iki katyonun karşılıklı ilişkileri daha sonra incelenecektir.

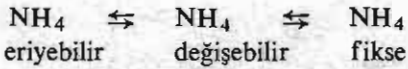
Sadece kil minerallerini daraltıcı özelliğe sahip katyonlar (K, Rb, Cs) değil, diğer bazı katyonlar (Na, Ca, Ba,



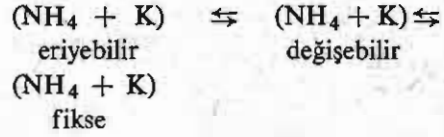
Al, H, v.s.)'da fiksasyonu etkilemektedirler. Amonyum ile, adı geçen bu katyonlar fiksasyon yerleri için rekabet edebilmekte ve bu suretle fiksasyon azalabilmektedir. Bu durumda, tutulma gücü fazla olan katyonların fiksasyonu en fazla azaltabilecekleri ortaya çıkmaktadır. Bazı katyonların bu azaltıcı etkileri aşağıdaki sırayı izlemektedir; Na < Mg < Ca < Ba < La < H.

### AMONYUM-POTASYUM İLİŞKİLERİ

Daha önce de belirtildiği gibi, sadece NH<sub>4</sub> değil potasyum da 2:1 tipi kil mineralleri tarafından fikse edilebilmekte ve her iki katyonun fiksasyon mekanizması aynı olarak kabul edilmektedir. Topraktaki amonyumun çeşitli formları arasında bir denge mevcuttur. Fikse NH<sub>4</sub>, değişebilir NH<sub>4</sub> ve eriyebilir NH<sub>4</sub> arasındaki bu denge aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.



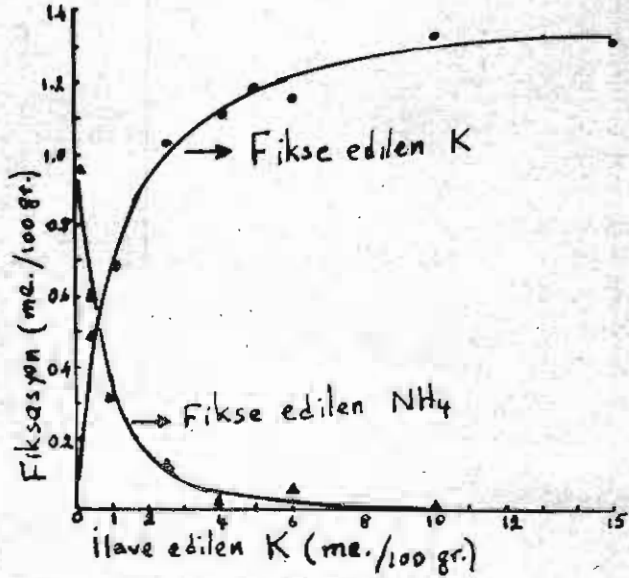
Buna göre, toprağa herhangi bir amonyumlu gübre ilave edildiği zaman, denge sağa doğru yönelmekte ve fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarı artmaktadır. Topraktaki amonyumun çeşitli sebeplerle kaldırılması halinde ise, denge sol yöne kaymakta ve fikse NH<sub>4</sub> serbest hale geçmektedir Yapılan çalışmalar, denge denkleminde sadece amonyumun ifade edilmesinin hatalı olduğunu ve benzer bir mekanizma ile fikse edilmelerinden dolayı, NH<sub>4</sub> ve K'nın birlikte gösterilmesinin daha uygun olacağını ortaya koymuştur (Nommik, 1957). Bu nedenle, bu iki katyonun beraberce ifade edildiği denklemi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Yapılan araştırmalarda, fikse K veya fikse NH<sub>4</sub>'un sadece az bir kısmının denge denkleminde hareketli olduğu ve dengenin son safhasının kuvvetli histeritik özellik gösterdiği tesbit edilmiştir. Denge hernekadar iki yönlü gösterilmişse de, dengenin her iki yöndeki hızı birbirine eşit olmamaktadır. Muhtemelen, kolaylıkla fikse duruma geçebilen bu katyonların serbest hale geçmesi, aynı hızda cereyan etmemektedir. Şayet, söz konusu denge düzenli olarak çalışsaydı, topraklarda fikse edilen NH<sub>4</sub> veya K'un, bitkiler tarafından kaldırılan miktarlarla orantılı olarak serbest hale geçmesi gerekirdi. Halbuki, toprakta fikse olmuş amonyumun elverişliliğinin pek az olduğu bilinmektedir.

Toprakların NH<sub>4</sub> + K fikse etme kapasiteleri sabittir (Stanford ve Pierre, 1946; Reitemeier, 1951). Diğer taraftan, toprak bu katyonlardan herhangi biri ile muamele edildiği zaman, fikse edilen miktarlar diğeri ile benzer olmaktadır. Bir grup toprağı NH<sub>4</sub> ve K ile ayrı ayrı muamele eden Stanford ve Pierre (1946)., toprakların NH<sub>4</sub> ve K fiksasyon kapasiteleri arasında 0.87 gibi çok önemli bir korrelasyon katsayısı bulmuşlardır. 24 yüzey toprak örneğini denemeye alan Nommik (1957) de, benzer sonuçlar elde etmiştir.

Bu katyonlardan herhangi birinden fikse edilen miktarın artırılması, diğerinden fikse edilen miktarın azalmasına yol açmaktadır. Bu konu ile ilgili olarak yapılan iki çalışma sonuçları Grafik 1. ve Tablo 7'de gösterilmiştir. Gerek



Grafik 1. Amonyum fiksasyonu üzerine ilave edilen potasyumun etkisi (Stanford ve Pierre, 1946).

Grafik 1. ve gerekse Tablo 7'den de görüldüğü üzere, ilave edilen K miktarı arttırıldığı takdirde; fikse edilen K miktarı artarken, fikse edilmiş olan amonyumun miktarı azalmaktadır.

Amonyum ve potasyumun birbirini üzerine olan bu karşılıklı etkileri, pratik bakımdan büyük önem taşımakta ve potasyumlu gübreler ile amonyumlu gübrelerin tatbik edilmeleri bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Konu üzerinde yapılan çalışmalar ve verilen bilgilerden de anlaşıldığı gibi, toprağa önceden tatbik edilen potasyumun, sonradan tatbik edilen amonyumun fiksasyonunu azaltabilmesi veya aksi durumların meydana gelmesi imkan dahilindedir. Akla gelen bu hususun doğruluğu, çeşitli araştırmacılar tarafından tesbit edilmiştir.

Yürütülen bir laboratuvar denemesinde (Sağlam, 1974), amonyumun yalnız başına ve K ile birlikte tatbik

edilmesi durumlarında fikse edilen NH<sub>4</sub> miktarları hesaplanmıştır. Çalışmada 36 adet yüzey toprak örneği kullanılmış ve örneklerin hepsinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Erzurum Ovasına ait 2 toprak örneği için elde edilen sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir. Gerek bu iki topraktaki durum ve gerekse diğer 34 topraktaki durum birbirine benzemektedir. Amonyum ve K'un beraber verilmesi durumunda artış gösteren fiksasyon, önce NH<sub>4</sub> muamelesinde daha da artmakta, önce K verilmesi halinde ise yeniden azalmaktadır. Sadece NH<sub>4</sub> tatbik edilmesi durumundaki fiksasyon diğer muamelelerden daha azdır.

Uygulanan bu muameleler esnasında cereyan etmesi muhtemel olan bazı olaylar mevcuttur. Her iki kationun beraberce verilmesi halinde elde edilen % fiksasyon, sadece NH<sub>4</sub>'un tatbik edildiği muameleden daha faz-

Tablo 7. Fikse edilen amonyum üzerine fikse edilen potasyumun etkisi (Nommik, 1957).

İlave edilen K (me. /100 gr.)	Fikse edilen NH <sub>4</sub> (me./100 gr)	Fikse edilen K (me. /100 gr.)
—	1.40	—
2	1.55	0.46
5	1.43	1.16
10	1.30	1.80
20	0.89	2.72

Tablo 8. Potasyumun tatbik edilme zamanının amonyum fiksasyonu üzerine etkisi (Sağlam, 1974).

NH <sub>4</sub> veya K ilavesi (me./100 gr.)	İlave edilen NH <sub>4</sub> 'un fikse edilen %'si	
	Toprak 1	Toprak 2
1 me. NH <sub>4</sub>	18	17
1 me. NH <sub>4</sub> + 1 me. K (beraber)	35	32
1 me. NH <sub>4</sub> + 1 me. K (önce NH <sub>4</sub> ) <sup>3/</sup>	40	37
1 me. K + 1 me. NH <sub>4</sub> (önce K) <sup>3/</sup>	27	26

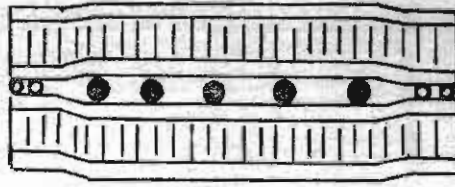
3/ NH<sub>4</sub> ve K 4 saat ara ile tatbik edilmiştir.

ladır. Diğer bir ifade ile, bu iki katyon beraberce tatbik edilirse, NH<sub>4</sub>'un elverişliliği azalmaktadır. Benzer şekilde yapılan diğer bazı çalışmalarda da, bu hususu destekler nitelikte sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumu izah etmek oldukça zordur ve konu tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak konu üzerinde ileri sürülen bazı öneriler mevcuttur.

Amonyum ve K beraberce tatbik edildiği zaman, kısa bir müddet içerisinde fikse edilebilen amonyumun serbest hale geçmesi, K tarafından engellenmekte ve bu suretle elverişliliği azalmaktadır. Bloke etme olarak nitelendirilen bu olay, aşağıda verilen şema uyarınca cereyan etmektedir (Şekil 1.). Toprağa NH<sub>4</sub> veya K ilave-

sinden sonra, kafeslerin uç kısımları daralmakta ve içerden dışarıya veya dışardan içeriye herhangi bir geçiş olamamaktadır. Potasyumun iyonik çapı (2.66 Å°), amonyumun iyonik çapından (2.86 Å°) daha küçüktür. Bu nedenle kafes kenarları K tarafından daraltılmakta ve NH<sub>4</sub>'un dışarı çıkışı önlenmektedir. Bu olayın tersi diğer bir ifade ile amonyumun K'ü bloke etme işlemi de imkan dahilindedir. Ancak, amonyum zamanla toprakta değişikliğe uğradığından, amonyumun bu etkisinin pek fazla olmaması gerektiği ileri sürülmektedir. Bir bloke edici iyon olarak, K daha etkili olmaktadır.

Önce NH<sub>4</sub>'un ilave edilmesi halinde, fiksasyon yerleri NH<sub>4</sub> tarafından



- Si-tetrahedron tabakası  
 ▨ Al-oksahedron tabakası  
 ● Fikse NH<sub>4</sub>  
 ○ Fikse K

Şekil 1. 2:1 tipi kil minerallerinde amonyumun, K tarafından bloke edilmesi (Sağlam, 1974).

doyurulmakta ve fiksasyon artmaktadır. Diğer taraftan daha sonra ilave edilen K ise, kafes kenarlarını daraltarak fiksasyonu daha da arttırmaktadır. Önce K tatbikinde fiksasyon için elverişli yerler K tarafından doyurulmakta ve daha sonra ilave edilen NH<sub>4</sub>'ün fiksasyonu azalmaktadır. Amonyum ister K'dan sonra, ister önce, isterse beraber verilsin, fikse edilen miktarlar sadece NH<sub>4</sub> muamalesinden daha fazladır. Bu durum, NH<sub>4</sub> lu gübrelere K'la beraber veya kısa zama aralıkları içerisinde ardı ardına verilmemesi gerektiğini göstermektedir. Ancak, konunun tarla şartlarında doğrulanması gerekmektedir.

#### AMONYUM FİKSASYONUNUN TARIMSAL ÖNEMİ

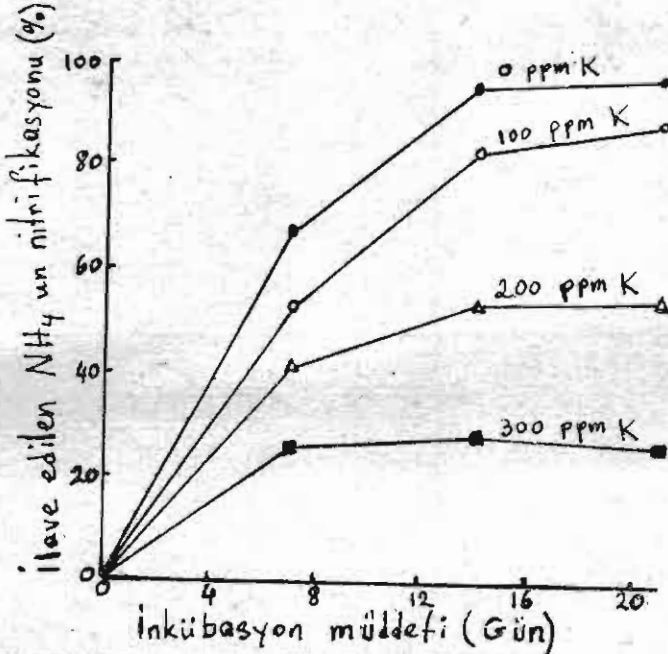
Daha önce de değinildiği gibi, fiksasyon reaksiyonu iki yönlü bir işlemdir. Bu duruma göre, topraktaki değişebilir veya eriyebilir amonyumun azalması halinde , fikse amon-

yumun serbest hale geçmesi gerekmektedir. Ancak , yapılan birçok çalışmalarda, toprakta fikse olmuş amonyumun elverişliliğinin pek az olduğu tesbit edilmiş ve fikse amonyumun ancak % 10-28 kadarının nitrifikasyona uğradığı bulunmuştur. Elde edilen bu düşük elverişlilik , toprak şartları ile ilgili olmaktadır. Genel olarak toprağın fiksasyon kapasitesi arttıkça fikse NH<sub>4</sub>'ün elverişliliği azalmaktadır. Diğer taraftan, fikse edilen NH<sub>4</sub>'ün elverişliliğinin montmorillonit ihtiva eden topraklarda en fazla ve verimiküllit ihtiva eden topraklarda ise en az olduğu ileri sürülmektedir. (Allison ve çalışma arkadaşları, 1953).

Fikse amonyumun nitrifikasyon bakterilerine olan düşük elverişliliği, beklenilmeyen bir olaydır ve çeşitli NH<sub>4</sub> formları arasında bir denge bulunduğu görüşü ile zıtlık halindedir. Sistemde sadece NH<sub>4</sub> mevcut olursa, NH<sub>4</sub> formları arasında bir denge olduğu ileri sürülebilir . Ancak, benzer bir

mekanizma ile fikse edilen K gibi bir kationun ortamda bulunması ve denge denkleminde müdahale etmesi, sorunu daha karmaşık bir hale getirmektedir. K ihtiva etmeyen kil mineralleri (vermiküllit ve montmorillonit) ile yapılan denemelerde, fikse edilen amonyumun değişebilir  $NH_4$  kadar elverişli olduğu tesbit edilmiş ve bu durum ortamda K'un mevcut olmamasına atfedilmiştir. Potasyumun bu etkisi tam olarak anlaşılmamış olmakla beraber, durum şöylece izah edilmektedir. Nitrifikasyon esnasında sadece fikse  $NH_4$  değil, bir miktar da fikse K serbest hale geçmekte ve topraktaki K miktarı nitrifikasyon esnasında tedrici olarak artmaktadır. Serbest hale geçen fikse K, denge denklemindeki değişebilir veya eriyebilir  $NH_4 + K$  miktarını artırarak yeni bir denge teşekkülüne sebep olmakta ve fikse  $NH_4$  'un serbest hale geçmesini önlemektedir.

Amonyumun nitrifikasyonu üzerine potasyumun etkisini göstermek maksadıyla düzenlenen bir denemede (Welch ve Scott, 1960), toplam  $NH_4$  muhtevası 65 me/100 gr. ve değişebilir  $NH_4$  miktarı da 4.2 me./100 gr. olan bir vermiküllit örneği kullanılmıştır. Bu denemede elde edilen sonuçlar Grafik 2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, sisteme ilave edilen K miktarı arttıkça, nitrifikasyon oranı azalmaktadır. Buna karşılık, kil minerali ihtiva etmeyen besin solusyonunda yapılan benzer denemede, potasyumun herhangi bir etkisi müşahade edilmemiştir. Elde edilen bu sonuçların, doğrudan doğruya K ile ilgili olduğu ileri sürülmektedir. Potasyumun bu etkisi iki şekilde olmaktadır. Birincisi denge denkleminde müdahalesi, diğeri ise bloke etme tesiridir.



Grafik 2. Amonyum ile doyurulan Montana High Vermiküllitindeki amonyumun nitrifikasyonu üzerine potasyumun etkisi (Welch ve Scott, 1960).



Bitkiler tarafından kaldırılan azot miktarı üzerine, potasyumun etkisini incelemek maksadıyla yapılan bir de-

neme sonuçları Tablo 9'da verilmiştir. Denemede serada yapılmış ve yulaf bitkisi kullanılmıştır.

Tablo 9. Farklı miktarlarda ve değişik zamanlarda tatbik edilen azot ve potasyumdan kaldırılan azot miktarları (Nommik, 1957).

Muamele	Mahsul (gr.)	Kaldırılan azot mgr.	Kont. fark
Kontrol	8.1	119	
0.2 gr. N (Kalsiyum nitrat) 4/	16.4	257	+ 138
0.4 gr. N ( " " )	19.0	414	+ 295
0.8 gr. N ( " " )	20.1	691	+ 572
0.2 gr. N (Amonyum sülfat) 4/	14.5	238	+ 119
0.4 gr. N ( " " )	15.8	351	+ 232
0.8 gr. N ( " " )	15.8	496	+ 377
0.2 gr. N (Amonyum sülfat) + 1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4/	9.5	127	+ 8
0.4 gr. N ( " " ) + 1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.0	255	+ 136
0.8 gr. N ( " " ) + 1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.0	420	+ 301
0.2 gr. N (Amonyum sülfat) + 4gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4/	10.0	97	- 22
0.4 gr. N ( " " ) + 4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.5	115	- 4
0.8 gr. N ( " " ) + 4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.8	221	+ 102
1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2 gr. N (Amonyum sülfat) 5/	12.5	231	+ 112
1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.4 gr. N ( " " )	16.7	372	+ 253
1 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.8 gr. N ( " " )	17.1	527	+ 408
4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2 gr. N (Amonyum sülfat) 5/	15.5	225	+ 106
4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.4 gr. N ( " " )	18.0	380	+ 261
4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.8 gr. N ( " " )	18.3	589	+ 470
0.2 gr. N (Kalsiyum nitrat) + 4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4/	15.8	223	+ 104
0.4 gr. N ( " " ) + 4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.3	380	+ 261
0.8 gr. N ( " " ) + 4 gr. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.9	700	+ 581

4/ Gübreler ekimden önce toprağa karıştırılmıştır.

5/ Potasyum ekimden önce toprağa karıştırılmış, NH<sub>4</sub> ise ekimden 3 hafta sonra verilmiştir.

Tablo 9'dan da anlaşıldığı gibi, azot kaynağı olarak sadece NO<sub>3</sub> kullanılması, sadece NH<sub>4</sub> kullanılmasından daha avantajlı olmakta ve gerek mahsul ve gerekse kaldırılan azot daha fazla bulunmaktadır. Amonyum, potasyum ile beraber uygulandığında, kaldırılan azot miktarları azaltmakta ve

4 gr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tatbikinde kontrolden daha az azot kaldırılmaktadır. Potasyumun amonyundan takriban 3 hafta önce tatbik edilmesi durumunda, bitki tarafından kaldırılan azot miktarı artmakta ve 4 gr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uygulanmasından kaldırılan miktarlar daha da artış göstermektedir. Potasyumlu gübrenin kal-

siyum nitrat ile birlikte verilmesi, kaldırılan azot miktarlarını pek etkilememektedir.

Görüldüğü gibi, amonyulu gübrelere yalnız başına veya potasyumla birlikte verilmesi, kaldırılan azot miktarını etkilemiş ve negatif değerlerin elde edilmesine yol açmıştır. Potasyumun, ekimden 3 hafta önce tatbiki

potasyumun bu negatif etkisini gidermiş ve mahsul artışına yol açmıştır. Bu nedenle, amonyumlu ve potasyumlu gübreler birlikte veya kısa zaman aralıkları içerisinde ardı ardına tatbik edilmemelidir. Ancak bu hususun tarla denemeleri ile doğrulanması ve en uygun tatbik aralığının tesbit edilmesi gerekmektedir.

#### FAYDALANILAN YAYINLAR

1. Ahmad, N., C.E. Davis, 1971. The effect of drying on release of native and added potassium of six west Indian soils with contrasting mineralogy. *Soil Sci.* 112: 100-106.
2. Allison, F.E., J.H. Doetsch, E.M. Roller, 1953. Availability of fixed ammonium in soils containing different clay minerals. *Soil. Sci.* 75: 373-381.
3. Barshad, I., 1954. Cation exchange in micaceous minerals: I. Replaceability of the interlayer cations of vermiculite with ammonium and potassium ions. *Soil Sci.* 77: 463-472.
4. Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw Hill Book Camp. Inc. New York, U.S.A.
5. Hinman, W.C., 1964. Fixed ammonium in some Saskatchewan soil. *Canadian J. Soil Sci.* 44: 151-157.
6. Nommik, H., 1957. Fixation and defixation of ammonium in soils. *Acta Agric. Scand.* VII: 395-436.
7. ———, 1965. Ammonium fixation and other reactions involving a nonenzymatic immobilization of mineral nitrogen in soil. In Bartholomew and Clark (Ed.). *Soil Nitrogen, Agronomy* 10: 198-258. Am. Soc. Agron. Madison, Wisconsin, U.S.A.
8. Page, J.B., L.O.D. Bayer, 1939. Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4: 150-155
9. Reitemeier, R.F., 1951. Soil potassium. *Advances in Agron* 3: 113-164.
10. Sağlam, M.T., 1974. Erzurum, Haskale ve Erzincan Ovası topraklarında amonyum fiksasyonu, amonyum fiksasyonu ile potasyum arasındaki bazı ilişkiler,

mirneralize olan nitrojen ve nitrojen kayıpları üzerinde bir araştırma. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi (Basılmamış), Erzurum.

11. Scott, A.D., J.J. Hanway, E. M. Stickney, 1957. Soil potassium-moisture relations: I. Potassium release observed or drying Iowa Soils with added salts or HCl. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21: 498-501.
12. Silva, J.A., J.M. Bremner, 1966. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 5. Fixed ammonium. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30: 587-594.
13. Stanford, G., W.H. Pierre, 1946. The relation of potassium fixation to ammonium fixation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 11: 155-160.
14. Walsh, L.M., J.T. Murdock, 1960. Native fixed ammonium and fixation of applied ammonium in several Wisconsin soils. Soil Sci. 89: 183-193.
15. Welch, L.F., A.D. Scott, 1960. Nitrification of fixed ammonium in clay minerals as affected by added potassium. Soil Sci. 90:79-85.