

TOPRAKLARIN FİZİKO KİMYASI (1)

Yazan

S. J. TOTH

Ceviren

Faik GÜLÇUR

Toprakların fiziko-kimyası üzerine yapılan araştırmalar esas itibariyle toprakların en aktif, yahut kolloid fazı üzerine bir çalışmadır. Kolloid çaplı parçacıklar topraktaki fiziksel, fiziko-şimik özelliklerde ve reaksiyonda önemli rol oynarlar. Kaba bir görüşle kolloid parçacıklar, çeşitli kuvvetlerin etkisiyle bir arada tutulan mineral ve organik maddelerin samimi bir karışmasından meydana gelmişlerdir. Ve bazı şartlar altında mineral ve organik fazlar ayrı halde bulunabilirler. Genellikle kolloid madde miktarı arttığında toprak gevrekliğini kaybetmeğe meyyleder, buharlanma ve drenajla vaki zayıata karşı fazla su tutar, bitkilerin istifadesine arzedebileceği şekildeki bitki besin maddelerini biriktirme kapasitesi artar. Kolloid fazın tesirleri, toprak işleme sistemini değiştirmekle muayyen vüs'atte değiştirilebilir. Bu bahsin gayesi bu parçacıkların tabiatı, özellikleri, bitki beslenmesi ve mahsul verme ile olan münasebetleri hakkında okuyucuya bilgi vermektir.

TOPRAK KOLLOİDAL FRAKSİYONUNUN TABİATI

Toprak kolloidleri, kabaca, organik ve inorganik fazlar olmak üzere gruplandırılabilirler. İnorganik faz ya ana materyalde mevcut olan orijinal minerallerden, yahut bu minerallerin ayrışmasıyla meydana gelen yeni ayrışma mahsullerinden oluşur. Herhangi bir özel sahada inorganik fazın tabiatı, muayyen bir derecede, biyosferdeki kuvvetlere tâbidir. Organik faz, taze veya ayrışmış bitki, hayvan yahut, mikrobik artıklardan ibarettir ki bu artıklar inorganik fazla birleşmiş veya birleşmemiş olabilirler. İnorganik fazın tabiatını aydınlatmak için organik faz üzerinde yapılmış olanlardan çok fazla sayıda araştırma yapılmış-

1) «Chemistry of the Soil», Second Edition, ACS Monograph No. 160, Edited by Firman E. Bear, Reinhold Publishing Corporation, New York 1964, Chapter 3. «The Physical Chemistry of Soils» Sahife 142-162.

tır. Organik fazın ayrışmasında birçok oksidasyon-redüksiyon olayları iştirak etmiştir.

Toprak koloidal fraksiyonunun tabiatı ile ilgili ilk kavramlar genellikle topraklara pür koloidal faraziyelerin tatbik etmek çabalarının sonuçları idi. Bu esasta, boyutların istisnasıyla, toprak kolloidleri, primer minerallerden ayırt edilemezdi ve bileşim itibariyle primer minerallere özdeş addediliyorlardı. Bununla beraber bu eski kavram toprak kolloid fraksiyonlarının büyük faaliyetlerini uygun şekilde açıklamıyordu. Bu temayülünü izah için toprak koloidal parçacıkları, esas itibariyle çok faal olan zeolitik minerallerden oluşmuş gibi düşünülüyordu.

Bu alandaki klasik çalışmalar Schloessing, Van Bemmeln, Blanch, Oden, Hall, Russel, Byers ve diğer birçoklarının araştırmalarını ihtiva eder. Bunların en önemlisi muhtemelen Van Bemmeln'in çalışmaları idi. Bu araştırmalarında Van Bemmeln muhtelif konsantrasyondaki çeşitli asitlere ve sodyum hidroksit ile muamele edilmiş olan toprak koloidal fraksiyonunun tabiatını araştırıyordu. Gerçi Van Bemmeln tarafından kullanılmış olan «silikat A» ve «silikat B» terimleri koloidal fraksiyonun tabiatı hakkındaki bugünkü bilgimiz karşısında manasını kaybetmiştir, fakat onun çalışmaları amorf geller ile kil minerallerinin kristal kafesi parçacıkları arasında ilk ayırmayı yapması bakımından özel bir önemi haizdir. Silisin, alumina, demir ve su ve az miktarlardaki alkali ve toprak alkalisi katyonlarla reaksiyona girmesi ürünleri olan belirsiz kimyasal bileşimdeki adsorbsiyon bileşiklerinin kavramının gelişmesi, toprak killerinin koloidal araştırmasıyla alakalı sonraki çalışmaların iyi bir esası olarak kabul edilebilir. Toprak koloidal fraksiyonlarının tabiatı hakkındaki ilk araştırmacıların görüşleri genel olarak üç katagoride özetlenebilir. Toprağın koloidal fraksiyonu (a) değişik bileşimdeki hidratlanmış aluminyum silikat olarak, (b) tabiaten heterogen olan ve hidratlanmış aluminyum silikat, serbest silisik asit, hidratlanmış Fe ve Al oksitler, kuvars parçacıkları, değişmemiş toprak minerallerinin koloidal boyutlu parçacıklarını ihtiva ettiği ve (c) toprak kolloidlerinin belirsiz bileşimdeki adsorbsiyon bileşimi oldukları sanılıyordu.

Toprak kolloidlerinin bileşiklerinin teşhisinde kullanılan fizik metodlar gelişmeden evvel, kolloidlere has ayırma teknikleriyle kolloid fraksiyonları çeşitli gruplara ayırmak için çabalar sarfedilmiştir ki bu teknik hidrofobik (hydrophobic) organik kolloidlerin ayrılmasında başarıyla uygulanmıştı. Bu usuller fraksiyonel çökmeyi ve donma ve çözülme devrelerinin (cycle) kullanılmasını da ihtiva ederler. Bununla

beraber bu usuller inorganik toprak kolloidlerine uygulandıkları zaman başarısızdırlar. Kil minerallerinin strüktürlerinin teşhislerinde X-ışını difraksiyonu ve diferansiyel termal analizler gibi fizik metodların gelişmesi, kil minerali kavramının oluşmasına yol açtı. Bu teoriye göre toprak killeri esas itibarıyla kristalen kil minerallerinin kolloid boyutlardaki parçacıklarından müteşekkildir ve mutad olarak onların içinde bir veya müteaddit ufak grup minerallerin üyeleri mevcuttur. Toprak kolloidal fraksiyonunun önemli özellikleri bu kil minerallerine bağlıdır ve muayyen elektrokinetik özellikleri tayinde amorf gellerin rolü geniş mikyasta ihmal edilmiştir. Bu bahsin sonunda toprak kolloidlerinin amorf gel kısmının kil mineralleriyle eş bir öneme sahip olduğu görülecektir.

30 yıldanberi kil minerali kavramı hem toprak hem de kil minerali araştırmacıları tarafından intansif şekilde geliştirilmiştir ve bununla ilgili literatür çok geniş hacimde olmuştur. Anderson¹, Hendriks⁸, Kelly¹², Jenny¹⁰, Jackson⁹ ve birçok diğer araştırmacıların toprak alanında bu kil kavramına büyük yardımı olmuştur.

Toprakların kil fraksiyonunda mevcut kristalin minerallerin teşhisi X - ışını difraksiyonu, diferansiyel termal, optik, elektron mikroskobu ve kimyasal metodlarla yapılan buluşların yolunu takip etti. Mutad olarak bu metodlardan hiç birisi mevcut kil minerallerinin muhtelif yüzdelerini mutlak teşhise veya doğru bir taslak halinde belirtmeğe muktedir değildir, fakat iki veya daha fazla metodun kombinasyonu ile dominant kil minerali tiplerinin tayini ve toprak kolloid kil fraksiyonunda mevcut kristalin mineralleri yahut mevcut mineralleri makul bir tarzda tahminini mümkün kılmaktadır.

Toprak kolloidleri tarafından gösterilmiş olan elektrokinetik olayda hidratlanmış Al ve Fe oksitlerin rolleri nazarı itibare alınarak kil minerali kavramının değişmesine ilişkin çabalar modern toprak kolloidleri kavramına bizi sevketti ki bu ileride tartışılacaktır.

TOPRAK GRUPLARINDA TEŞHİS EDİLEN KİL MİNERALLERİ TİPLERİ

Kil minerallerinin strüktürleri uygun şekilde ilgili kitaplarda verilmiştir. Bununla beraber bugüne kadar biriken kanıtlar cetvel 1 deki listeyi vermeğe yeterlidir. Bu liste, mevcut bilgilere göre, dünyanın çeşitli toprak gruplarındaki kil minerallerini tahmine hizmet edecektir. Daha fazla malumat birikince bu listenin değişeceği tabiidir.

CETVEL : 1

Toprak gruplarında dominant kil mineralleri tipleri

Toprak grubu	Dominant kil minerali tipi
Tundra	İllit
Çöl	Karışık tabaka (mixed lattice) (Montmorillonit + ?)
Kırmızı çöl (Red Desert)	İllit
Kestane renkli (Chestnut)	Montmorillonit
Kara toprak (Chernozem)	İllit veya montmorillonit
Çayır (Prairie)	İllit veya montmorillonit
Noncalcic Brown veya Shantung	Değişik
Podsol	İllit
Gray - Brown Podzolic	İllit veya kaolinit
Red - Yellow Podzolic	Kaolinit
Tropikal veya subtropikal enlemde	Kaolinit (Halloysit?)
Solonçak (Solonchak)	Kendisini çevreleyen zonal tipe benzer
Solonitz	Kendisini çevreleyen zonal tipe benzer
Solodi	Değişik
Humic - glei ve Weisenboden	Değişik
Plansools	Değişik
Rendzina	Montmorillonit ve kaolinit
Alluvial	Kendisini çevreleyen zonal tipe benzer

Gerçi klorit, vermikülit kil mineralleri ve karışık tabakalı tipler geniş zonal gruplarda gelişen toprakların kil fraksiyonlarında teşhis edilmişlerdir. Çöl topraklarının istisnasıyla onların vukuunu cetvel 1 de göstermek için bir çaba harcanmamıştır. Bunun sebebi onların toprak killerindeki nisbi öneminin munzam açıklamaya ihtiyaç göstermesidir. En genel karışık tabakalı mineraller, illit, montmorillonit, klorit ve vermikülit kombinasyonlarıdır.

Toprak kimyacıları bakımından kil minerallerinin en önemli özelliği kation adsorbsiyonu ve mübadelesidir. Zira bu özellik geniş mikyasta bitki besin maddesi elemanlarının biriktirilmesi kapasitesini tayin eder. Bununla beraber toprağın bu özellik bakımından geniş oranda farklar yaptığı malumdur. Toprakta rastlanan kil minerallerinin kation mübadele kapasiteleri tayin edilmeden bu değişimin memnuniyet verici bir açıklaması yapılamıyordu. Toprak killerinde mevcut olan teşhis edilmiş kil minerallerinin kation mübadele kapasiteleri değerleri cetvel 2 de verilmiştir. Toprak çalışmalarının alışılmış pratiğinde olduğu gibi verilmiş olan değerler pH = 7 de tayin edilmişlerdir.

CETVEL : 2

Bazı kil minerallerinin katyon mübadele kapasiteleri

Mineraller	Katyon mübadele kapasitesi (me./100 g)
Kaolinit	3 - 15
Halloysit (2-4 H ₂ O)	5 - 50
Montmorillonit	80 - 150
İllit	10 - 40
Klorit	10 - 40
Vermikülit	100 - 150

Kil minerallerinin katyon mübadele kapasitesini tayin eden parçacık boyutları ve iyonların kristal kafesindeki izomorfik yer değiştirmeleri gibi faktörler verilmiş olan değerleri tek bir değer olacak yerde kademelı değerler olmasını icap ettirmiştir.

TOPRAK KOLLOİDLERİNİN VE KİL MİNERALLERİNİN KOLLOİDAL ÖZELLİKLERİ

Toprağın kolloid boyutlu parçacıkları, kolloid halin, ışığı saptırmak, ozmotik basınç ve yük (elektriksel) gibi karakteristiklerini gösterir. Bununla beraber toprak kolloidlerinde elektrokinetik yükün işaretini ters çevirmek mümkündür, fakat kolloidal-boyutlu kil minerallerinde bu mümkün değildir. Cetvel 3 bazı toprak kolloidlerinin izoelektrik noktasını ve üç kil mineralinin minimum migrasyon değerlerini göstermektedir.

CETVEL : 3

Bazı toprak kolloidlerinin izoelektrik pH değerleri ve üç kil mineralinin minimum migrasyon noktası

Toprak kolloidi veya kil minerali	İzoelektrik pH ⁽¹⁾	Minimum migrasyon pH ⁽²⁾ sı
Bentonit	—	3,10
Kaolinit	—	3,05
İllit	—	3,45
Aragon	6,45	—
Colts Neck	3,55	—
Penn	2,75	—

(1) Na ile doymuş, HCl ile çöktürülmüş

(2) Yayınlanmamış bilgiler

Bu bilgi gösteriyorki kil minerallerinin kolloid boyutlu parçacıkları asla izoelektrik değildirler ve şiddetli elektronegatif kolloidler gibi düşünölmeleri zorunludur. Toprak kolloidleri, SiO₂/R₂O₃ oranına tâbi olarak, muhtelif izoelektrik noktaları vardır ki bu da onların birçok ahvalde amfoterik olduğunu gösterir¹⁴. Toprak kolloidlerinin amfoterik tabiatı, kristalin nüveyi kaplıyan demir, alüminyum ve manganez gel- lerinin varlığıyla iştirak halindedir.

Toprak kolloid kil fraksiyonu ister tamamiyle kristalin olarak nazarı itibare alınsın, isterse merkezi kristalin çekirdeğın belirsiz bileşimdeki amorf çökeleklerle çevrildiğı düşünölsün, önemi yoktur. Bazı hallerde kristalin fraksiyonun adsorbsiyon, fiksasyon ve katyonları serbest bırakma gibi özellikler nazarı itibara alındığında, çökeleklerin rollerini gölgelediğine dair inandırıcı sebepler mevcuttur.

Kristalin kil minerallerinin büyük önemi ve izole edilmiş toprak kil fraksiyonunun katyon mübadele kapasitesinin tayininde amorf izoelektrik çökeleklerin ufak rolü cetvel 4 de gösterilmiştir.

CETVEL : 4

Amorf materyalin toprak kolloidlerinden ayrılmasının katyon mübadele kapasitesine tesiri

Toprak serileri ⁽¹⁾	Katyon mübadele kapasitesi (me./100 g)	
	İzole edilmiş kolloid	Temizlenmiş artık (bakiye)
Cecil	10,7	10,6
Colts Neck	28,8	20,5
Norton	22,5	20,2
Sassafras	20,6	20,8

(1) Listede verilmiş olan seride Cecil'in istisnasiyle dominant kil minerali illit'tir.

Gerçi bu malumat hernekadar gaye itibariyle oldukça sınırlı ise de muayene edilmiş toprak kolloidlerinde katyon mübadele kuvvetlerinin esas kısmının kristalin kil minerallerinde toplandığını göstermeğe meyillidir.

Gerçi ekseri ahvalde toprak kolloidlerinin mübadele kapasitesi, muhtemel olarak toprak kil mineralleri, amorf materyalin kolloidlerden ayrılmasından büyük oranda etkilenmez. Belirli değişikliklere anyon-

ların tutulmasında rastlanır. PO_4 iyonlarının iki toprak kolloidi tarafından tutuluşları cetvel 5 de gösterilmiştir.

CETVEL : 5

İki toprak kolloidinde fosfat iyonlarının tutuluşu

Toprak serileri ve muamele	Adsorbe edilmiş PO_4 (me./10 g. muamele edilmiş kolloid)
Colts Neck	
Muamele edilmemiş	3,9
Bakiye	1,3
Norton	
Muamele edilmemiş	2,3
Bakiye	0,9

Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları ihtiva eden sistemlerde amorf materyalin geniş mikyasta bertaraf edilmiş olduğu toprak kolloidlerindeki pıhtılaş-tırma çalışmaları ve elektrokinetik ölçmelerde fosfat iyonlarının adsorbsiyonundaki belirgin azalmayı göstermektedir (19, 20).

Dünyanın büyük kısmında, bitkilerin yetişmesi için uygun olan ortamın tesisi kireçli materyal, yahut sun'î gübre veya her ikisini birden ister. Bu maddelerin ilâvesi, mübadele adsorbsiyon olayına etkisinden dolayı, toprağın kil fraksiyonunun muayyen kolloidal özelliklerini değiştirir. Çeşitli katyonlar, boyutlarından, yüklerinden ve hidratlanmalarından dolayı toprak killeri tarafından farklı şekilde adsorbe edilirler. Toprak kil minerallerinin katyonları adsorbsiyonu ilgili kil mineralinin tipine ve mübadelede sorumlu olan kuvvetlere bağlıdır. Kaolinit ve halloysit minerallerindeki silis-alumin ünitelerinin köşelerindeki kırılmış bağların (broken bonds) meydana çıkmış (exposed) hidroksil gruplarının hidrojenlerinin mübadelede geniş ölçüde rol oynadıklarını; illit ve kloritte her ne kadar kafesteki sübstütüsyonlar mübadeleye dahil olmuş iseler de kırılmış bağların mübadelede aynı derecede büyük öneme sahip olduklarını; montmorillonit, vermikülit ve muhtemelen karışık tabakalı minerallerde (mixed layer) kırılmış bağların öneminin azaldığını, mübadelenin önemli kısmının kafesteki sübstütüsyonlarla ilgili olduklarını, adsorbsiyonun sebepleri hakkındaki kanaat ve müta-laalalar ortaya koymaktadır⁷.

KATYONLARIN ADSORBSİYON MÜBADELESİ

Kil minerallerinin kolloid parçacıkları ve toprak kolloidleri mutad olarak elektronegatif yüklüdürler (zeta potansiyeli). Yük anyonların fazlasının adsorbsiyonundan, veya kristal kafesindeki atomik yüklerin dengelenmemesinden meydana gelebilir. Parçacık, negatif yükü dengelemek için katyonları (= counterion = zıt, aksi işaretli iyonlar) adsorbe etmeğe meyleder. Bu aksi işaretli iyonlar (counterion) bitki besin maddesi elementlerinin asıl kaynağı olma hizmetini görürler.

Zıt (aksi) işaretli iyonların (counterion) adsorbsiyonu birçok faktörlerin etkisi altındadır: Bu faktörlerin en önemlileri katyonların tipi, iyon konsantrasyonu, katyonlara refakat eden anyonların tabiatı ve kolloidal parçacığın tabiatıdır.

Katyon tipinin etkisi, katyonu yeniden eski yerine yerleştirme kabiliyeti (Replaceability) açısından araştırılmıştır. Kullanılan sistem, kil yüzeylerindeki iyon popülasyonlarına yer değiştirmede kullanılan çözeltilere göre aynı (homoionic) olmadan çok iyonlu (multi-ionic) olmaya kadar değişir. İyonların valansları ne kadar büyük olursa onların yer değiştirme güçleri o kadar fazla olur ve onların kil yüzeyinden değiştirme yoluyla çıkarılmaları o kadar güç olur. Hidrojen iyonları iki veya üç valanslı iyonlar gibi davranmağa meylederler. Bundan başka, aynı valanslı olanlarda yer değiştirme kuvveti iyonun boyutuyla artmağa meyleder. Valans'ın etkisi yeni değildir, o sadece iyi bilinen Schulze-Hardy kaidesinin bir modifikasyonudur. Benzer şekilde, iyonların hidratlanma kürelerinin katyon mübadelesine etkisi birçok araştırmacıların büyük ölçüde dikkatini çekmiştir. Eşit valanslı iyonlardan en az hidratlananlar en büyük bir yer değiştirme kuvvetine sahiptirler ve bunlar kil yüzeyinde mevcut oldukları taktirde mübadele edilme-leri en güç olanlardır. Katyon yer değiştirmesine ait birçok sıra literatürde (2, 7, 10, 13) verilmiştir. Tipik sıra $Li > Na > K$ dır. Bu sıralar kilin tabiatına göre değişirler. Bir «ideal toprak» da katyon popülasyonunun % 65 Ca, % 10 Mg, % 5 K ve % 20 H den ibaret olduğuna işaret etmek ilgi çekicidir.

Katyonların yer değiştirmesinde iyon konsantrasyonunun etkisi kitlelerin tesiri kanuna göre hükümlendirilir, zira mübadele adsorbsiyonu tabiaten stokiometrik (stoichiometric)¹ gibi düşünülür. Yer de-

1) Kimyasal reaksiyonlara giren veya reaksiyonlar sonucu teşekkül eden kimyasal maddelerin kütleleri bu reaksiyonlar tarafından adsorblanan veya açığa çıkarılan ısı enerjisinin miktarı ile hesaplamalar stochiometric hesaplamalar adını alır.

CETVEL : 6

Katyonun tabiatı ve zeta potansiyeli arasındaki ilişki

Katyon	Zeta potansiyel (mv.)	Katyon	Zeta potansiyel (mv.)
Li	58,8	H	48,4
Na	57,6	Mg	53,9
K	56,4	Ca	52,6
NH ₄	56,0	Sr	51,8
Rb	54,9	Ba	50,8
Cs	51,2		

azalmağa meylettigini sonuçlar göstermiştir. Bu aynı iyonlu (homoinic) killerin KCI ile pıhtılaşması zeta potansiyeli artırdıkça daha fazla elektrolite ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Bir katyonun zeta potansiyeli üzerine etkisini tayin eden faktörler, iyona refakat eden yük, iyonun hidratlanması ve konsantrasyonudur.

Muhtelif kil mineralleri için fark gösteren ve hatta ayırt edici (distinctive) zeta potansiyel değerleri imkânı, Bergna (4) tarafından tertip edilmiştir (Cetvel 7). Standart killer, kaolinit, illit ve montmorillonit H formu halinde hazırlandılar ve onların zeta potansiyelleri pH değerlerinin artan kademelerine göre ölçülmüştür.

CETVEL : 3.7

Çeşitli pH değerlerinde üç kil mineralinin zeta potansiyeli değerleri

pH	Zeta potansiyeli (mv.)		
	Kaolinit	İllit	Montmorillonit
4	23	30	—
5	29	32	32
6	34	35	45
7	38	44	49
8	42	52	51
9	46	59	53
10	49	51	43
11	47	46	33
12	44	42	21

Bu değerlerin hali hazırdaki önemi malum değildir; hakikaten killerin hidrojenle doymuş olmalarından çok Al ile doymuş gibi kabul edilip edilemeyecekleri sorusu mevcuttur.

ğiştirme çözeltisinde iyon konsantrasyonunun artması ilgili katyonlarda katyon mübadelesini artıracığı ümit edilebilir. Bu Kelley¹³ ve diğerlerinin (3, 17) çalışmalarıyla doğrulanmıştır. Toprak killerinde hem katyonun tabiatı ve valansı ve hem de iyon konsantrasyonu, katyonun yer değiştirme kabiliyeti gibi diğer faktörler de önemli rol oynadığı gösterilmiştir.

Katyona refakat eden anyonun tabiatı da bariz etki gösterir. Paneth-Fajans-Hahn'ın koydukları kristal kafesinin yaptığı adsorpsiyon kuralından bekleneceği üzere, kil tarafından şiddetle adsorbe edilen anyon kullanıldığı zaman katyon adsorpsiyonu azalacaktır. Bu olayın topraklarda meydana geldiği gösterilmiştir ve kil belirli bir katyonun çeşitli nötr tuzlarıyla yıkandığı zaman, katyon mübadelesi kapasitesi değerlerinde görülen değişmelerle ortaya konmuştur.

Katyon mübadelesi ve adsorpsiyonunun bir tartışması, muayyen bitki besini katyonların toprak killeri veya mineralleri tarafından tespit edilmesi ve fiksasyonu tayin eden faktörlerin kısa bir münakaşası yapılmadan tamamlanamaz. Katyonların fiksasyonu, mübadele formundaki katyonların mübadele edilemez hale döndürülmesi şeklinde tarif edilebilir. Montmorillonitin illitten daha az miktarda potasyum tespit ettiğine dair kanıtlar mevcut ise de, topraktaki potasyum fiksasyonu, esas itibarıyla illitik minerallerin etkisine bağlıdır. Amonyum fiksasyonunda gösterilmiştir ve ilgili mekanizma potasyum için işaret edilenlerin benzeridir. Magnezyum fiksasyonunun, klorit tipi strüktürün meydana gelişine yol açtığına dair işaretler mevcuttur.

Kil minerallerinin pıhtılaşmasına (flocculation) ve elektrokinetik davranışlarına katyonların etkileri birçok araştırmacı tarafından oldukça intansif şekilde araştırılmıştır. Kil minerallerinin elektrokinetik davranışları araştırmaları, pul köşelerinin yarıma yüzeylerinde bağların kopmasından meydana gelen doymamış valanslardan ve kristalin levha (plate) veya pulların (flakes) düz yüzeylerinde iyonların dissosiyasyonundan müteessir olur. Bu kavram Mattson tarafından ileri sürülenlerle de tezat halindedir. Mattson zeta potansiyelindeki değişimleri, killerin bileşimindeki farklılara atfeder.

Zeta potansiyeline iyonların etkisi, aşıkarak, iyonun yüküne (Charge) ve hidratlanma boyutuna bağlıdır. Bu husus cetvel 6 da gösterilmiştir.

Araştırmada kullanılan kil Putnam kili idi ve muhtelif katyonlarla eşit derecede (60 me./100 g) doyurulmuştu. Eşit boyuttaki iyonlarda zeta potansiyeli değeri, katyona refakat eden yükün artması halinde

ANYONLARIN ADSORBSİYON VE MÜBADELESİ

Anyonların toprak killeri tarafından adsorbsiyonuna ait ilk çalışmalar, adsorbsiyonun büyüklüğü ile $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ oranı arasında bir ilişkinin bulunduğunu gösterdi (14). Oran küçüldükçe anyon adsorbsiyonu artmaktadır. Bu münasebeti gösteren tipik malumat cetvel 8 de verilmiştir.

Anyonların toprak killeri tarafından adsorbsiyonuyla ilgili mekanizma açık değildir. PO_4 hakkında, diğer anyonlara oranla önemli derecede fazla bilgi toplanmıştır. Toprak killerin anyon adsorbe edici (adsorptive) kuvvetlerinin Fe ve Al bileşiklerinin mevcudiyetine bağlı olduğunu ve muhtelif metodlarla bu elementlerin bertaraf edilmesi halinde anyon adsorbsiyonun ya tamamıyla tahrip edildiğine veya aşikâr derecede azaldığına dair işaretler mevcuttur¹⁹. Saf kil mineralleri tarafından anyon adsorpsiyonu için teklif edilen mekanizma, kil mineralleri yüzeylerinde ve özellikle pulların köşelerindeki OH ile yer değiştirmesi ve bazal plân yüzeyleri boyunca mevcut anyon mübadelesi yerlerindeki adsorbsiyonu kapsar.

CETVEL : 8

Çeşitli $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ oranlarında toprak kolloidleri tarafından PO_4 , SO_4 , Cl iyonlarının adsorbsiyonu

Kolloid	$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	PO_4	SO_4	Cl
Fallon	3,82	0,52	—	—
Marshall	2,82	0,93	0,04	—
Sassafras	1,89	1,15	0,15	0,03
Aragon	0,55	1,60	0,27	0,04

Adsorbe edilmiş anyonların adsorbe edilmemiş anyonlarla kimyasal adsorbsiyon (chemisorption) yoluyla yer değiştirmesi değişik pH'larda kolayca gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyon, mevcut alüminyum ve demir bileşiklerinin etkisiz hale konma (deactivation) teorisini destekler. Kaolinitte adsorbe edilmiş PO_4 iyonlarının yerine klor iyonlarının geçtiğine dair muayyen kanıtlar da takdim edilmiştir (cetvel 8).

Toprak ve kil minerallerinde fosfat fiksasyonu üzerine yapılan çalışmalar, tutulmanın serbest Fe ve Al oksitler arasındaki reaksiyonun bir sonucu olduğunu, hem Fe, Al veya Ca ile çözünmez tuzlar teşkil ettiğini, hem de kil mineralleri tarafından fikse edildiğini göstermek-

tedir. Bununla beraber, kil mineralleri tarafından yapılan fiksasyon oldukça azdır, her gram kil için 0,03 - 0,07 milimol PO_4 arasında değişir. Fikse edilmiş PO_4 iyonları toprak killерinden, divalan arsenat, silikat, sitrat, okzalat, hidroksil ve florid iyonlarının yerine geçmesi ile değiştirilebilir veya serbest hale getirilebilir. Sitrat ve okzalat iyonlarının demir bileşiklerini çözerek etkide bulunduğu, hidroksilin kili ayrıştırarak etkide bulunduğu ve sadece arsenat ve silikatın mübadele reaksiyonlarına sebebiyet verdikleri sanılmaktadır (7, 10).

KİL MİNERALLERİNDE VE TOPRAKTA KATYON AKTİVİTESİ

Toprakta bitki köklerinin mevcut olduğu iyonik çevre (ortam) büyük ölçüde toprak kolloidlerinden dissosiyeye olmuş iyonlarla belirlenir; iyonların dissosiyasyonu mübadele kompleksinin katyon statüsü ve kil minerallerinin tabiatıyla ilgilidir. İyon aktivitesini tayin için mineral zarların (mineral membrances) kullanılmasından evvel, mevcut yegâne usul bitkilerin büyümesinden evvel ve sonra toprağın katyon statüsünü ve bitki dokularını analiz etmektir. Monovalan katyonların (K gibi) bitkiler tarafından vaki yüksek adsorbsiyon değerlerini bu katyonun mübadele kompleksindeki nispeten düşük saturasyon derecesiyle münasebete getirmek son derece güç idi. Marshall (13) ın geliştirdiği şekilde mineral zarların kullanılması katyon aktivitesinin anlaşılmasında ve onların bitkilerin katyon adsorbsiyonu ile münasebetinde belirli derecede sorumluluğu üzerine almıştır.

Bu çalışmalarda kullanılan tekniğin açıklanması başka yerde uygun şekilde tartışılmıştır. Burada sadece muhtelif iyonların faaliyetleri ile ilgili çeşitli mineral zarları kullanan uygun malumat taktim edilecektir.

Aynı iyonlu (homoionic) kil süspansiyonlarında, ekivalan katyon muhtevalarında, kil minerali tiplerine göre alkali iyonların aktiviteleri verilen sıraya göre azalır: Kaolinit > İllit > Montmorillonit. Bu olaylar sadece kil mineralleri eşdeğer (equivalence) noktada ise korunabilirler. Herhangi özel bir kil minerali ile, Na, K ve NH_4 iyonlarının eşdeğer noktadaki aktivitelerindeki fark kaolinit ve montmorillonit için müşahade edilmiştir, $\text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4$; illit için $\text{K} > \text{NH}_4 > \text{Na}$ bulunmuştur. Belirli katyonla doyumluk derecesi % 70 den büyük olduğu zaman muayene edilmiş kil minerali tiplerinde Ca'nın iyonizasyonu Mg den büyüktür. % 70 den az doyumlukta kaolinit ve montmorillonitte Ca, Mg den daha büyük derecede iyonize olur, halbuki illit'te bu iki toprak alkalisi katyon takriben eşit derecede iyonize olurlar¹⁷.

İki iyon ihtiva eden killerde katyonların iyonizasyonları mütalâa edilirken, montmorillonitte kalsiyum H in yerine geçmesi halinde K aktivitesinin belirgin şekilde arttığına işaret edilmiştir. Diğer taraftan potasyum H nin yerine geçtiği zaman, özellikle Ca doygunluk derecesi düşük olursa, kalsiyum aktivitesi azalır. İllitte, potasyum hidrojeninin yerine geçerse, Ca aktivitesi artar. Kaolinit için olan bulgular montmorillonit için bulunanlara benzer. İyon aktivitesinin tayinindeki diğer teklifler, iyonların dağılışıyla ilgili Donnan (14) teorisinin uygulanışını kapsar.

Kolloid (kil minerali) in tabiatının bitkilerin iyonlardan istifade edebilme derecesine tesiri, Mehlich ve arkadaşları (17) tarafından dikkatle araştırılmıştır. Genellikle, Ca dan yararlanma derecesi 1 : 1 tipi kil minerali ihtiva eden topraklarda 2 : 1 tipi kil minerali ihtiva edenlerden daha yüksek olmuştur. Bu araştırmalarda çıkarılan mana, 2 : 1 tipi kil minerali kafesi ihtiva eden topraklar 1 : 1 tipi kil minerali ihtiva edenlere nazaran Ca ca yüksek derecede doygunluğa erişmelerinin daha sınırlı olmalarındandır. Muhtelif kristal kafesi tipi ihtiva eden topraklarda potasyumdan yararlanma problemi o kadar vazih değildir.

ORGANİK KOLLOİDAL MATERYALİN VE PROTEİNLERİN ADSORBSİYONU

Toprakların, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikleri, toprak organik maddesinden etkilenir. Bu sebepten dolayı toprağın organik ve inorganik kolloidal fraksiyonları arasındaki münasebet önemi haizdir. Toprak organik maddesinin muhtelif karakteristikleri vardır ki bu karakteristiklerin toprakta inorganik kolloidlerle kombinasyonu sonunda ortaya çıktığı kabul edilebilir. Kil topraklarında hareketsiz (immobile) dir, oksidasyona dayanır ve kimyasal ekstraksiyon çözeltileriyle (extractants) güçlükle bertaraf edilebilir. Zira proteinler, bitki artıkları ve ahır gübresi şeklinde toprağa ilâve edilmiş olan organik bileşiklerin en önemli gruplarından birisini teşkil ederler; çalışmaların çoğu bu materyal grubu ile ilgilidir.

Demolon (5) ve arkadaşları humus ve kilin belirli bileşikler meydana getirdiklerini ve bu bileşiklerin tabiatının birbirlerine karşılık etkide bulunan komplekslerin konsantrasyonuna ve ortamda hakim pH şartlarına tâbi olduğunu göstermiştir. Organik ve inorganik sistemleri karıştırarak kolloidal özelliklerde meydana gelmiş olan değişiklikler Meyers, Mattson ve Waksman (18, 14, 22) tarafından araştı-

rıldı ve bu araştırmalara viskozitede, katyon mübadele kapasitesinde, izoelektrik ve nihai pH değerlerinde vaki değişmeler dahil edildi. Topraktaki organomineral gel komplekslerinin mevcudiyeti Tyulin (21) in çalışmalarında gösterildi. Organik madde ve killer arasındaki reaksiyon mekanizmaları polar adsorbsiyona ve amfoterik izoelektrik bileşiklerin teşekkülüne atfedildi (14).

Muhtelif organik bileşiklerle kil mineralleri üzerindeki çalışmalar oldukça geniş tutuldu. Gieseking (6) piperiden (piperidene), metilen mavisi (methylene blue), anilin (aniline), brusin (brucine), naftalamin (naphthalamine) ve jelatin (gelatin) de olduğu gibi amonyum iyonlarının geniş şekilde Ca ve H iyonlarının yerini alması montmorillonit-beidellit - nontronit tipi kil minerallerinde daha büyük (001) mesafesi (spacing) meydana getirir ki bu suretle (001) yüzeylerinden (planes) kırılan ışınların intansitesi, ilâve edilmiş olan kompleks iyonların artmasıyla artar. Bu katyonların bir kısmının muhtelif boşluklarda absorbe edilmiş olduğunu gösterir. Bununla beraber elde edilen boşluklar, ilâve edilmiş katyonun serbest haldeki boyutlarına her zaman tâbi değildirler. Proteinlerin montmorillonit tarafından adsorbsiyonu, suspansiyonların pH değerlerinin düşmesiyle azaldığı tespit edilmiştir. Proteinlerin amfoterik davranışlarından dolayı bu ümit edilmekte idi. Asit ilâvesi amino gruplarının iyonizasyonunu artırır, karboksil gruplarının iyonizasyonlarını azaltır ve protein bir katyon gibi davranır. Nitrit asidi (HNO₂) (nitrous acid) muamelesiyle amino gruplarının bertaraf edilmesi katyon mübadele kapasitesine etkide bulunmayan materyalin meydana getirilmesine sebep olur. Kil mineralleri tarafından proteinlerin tutulmasında dahil bulunan kuvvetler hem Van der Waals ve hem de Coulombic tarafından tanımlanmıştır. Organik maddelerin, özellikle proteinlerin veya proteinlerden türevlenmiş materyalin toprakların inorganik bölümü ile kombinasyonu toprak organik kaynaklarının muhafazasında bir faktör olabilir (18). Bu bilhassa 2 : 1 tipi kil mineralleri ihtiva eden topraklarda gerçek gibi görünmektedir. Bu davranış 1 : 1 tipi kil minerali ihtiva eden topraklara çok miktarda lignin veya diğer mukavim tip organik madde ilâvelerinin yüksek proteinli bitki artıkları ilâvesiden daha çok arzuya şayan olabileceği neticesini çıkarmağa bizi yöneltir.

TOPRAK ORGANİK MADDESİNİN KOLLOİDAL ÖZELLİKLERİ

Topraklardaki organik fazın önemi, miktarı toprağın total kütlelerinin % 2 - 3 ü olsa bile, bu fazın bertaraf edilmesiyle, katyon müba-

dele kapasitesinin % 20 - 50 oranında azalması olayında kendisini gösterir. Humus olarak bildirilen organik faz, toprağa ilâve edilen bitki ve hayvan artıklarının ayrışmasından meydana gelen geniş bileşim gruplarının ayrışmasıyla olunur. Humusun kimyasal bileşiminin organik artıkların tipine ve ayrışmanın meydana geldiği ortama geniş mikroya tâbi olduğunu deliller göstermiştir.

Her ne kadar toprağın bu fazı 75 yıldan fazla bir zamandan beri devamlı olarak araştırılıyorsa da onun ayrışması ve kolloidal davranışına gelince çok az kesin bilgi toplanmıştır. Halen temel bileşiminin lignin olduğu ve azotlu mikrobiyel artıklar ve buna ilâveten poli üronitlerin (polyuronides) kompleksin esas kısmını teşkil ettiği genel olarak kabul edilmiştir. Toprağın kolloidal özellikleri üzerine humusun etkisini araştırmak üzere üç genel metod oldukça geniş şekilde kullanılmıştır: (a) organik fazın uygun usullerle bertaraf edilmesinden sonra kolloidal davranışlardaki değişikliğin tespiti; (b) organik fazın kimyasal ekstraksiyonlarla ayrılması ve bunu takiben humusun muayenesi; (c) sentetik humus tiplerinin hazırlanması.

Kolloidal humus bileşiklerine refakat eden en önemli yüzey olayı onun kation mübadele kapasitesidir (15, 16).

Bu hassası için verilen değerlerin, ayrılmış bileşiklere ait olduğunu bu noktada tekrar ısrarla belirtmek zaruridir. Bildirilmiş olan değer 100 gram için 250-400 m. arasındadır. Kısmen ayrışma kademesi ve «humik bileşikler» in izole edilmiş olduğu kaynakla ilgili olmasından dolayı bu özellikler için belirli bir değer verilmemektedir. Mübadele yerlerinin çoğunun muhtemelen karboksil, fenolik (phenolic) ve enolik (enolic) hidroksil gruplarından dolayı lignin fraksiyonu ile ilgili olduğunu kanıtlar. Lignin amino asitlerle «ligno-protein» i meydana getirmek üzere reaksiyona girer ve bu komplekste mübadele yerleri üronik karboksil (uronic carboxyl) gruplar olabilir. Standart durumdaki (H-OH) «humik bileşikleri» in pH değerleri 2, 3 - 3, 7 arasındadır.

Birçok araştırmacılar tarafından çeşitli «humik bileşiği» ve kation sistemlerinde özgül iletkenlik (specific conductivity) ve migrasyon hızları (migration velocity) araştırılmıştır. Baver (3) topraktan ekstrakte ettiği kolloidal «humik bileşikleri» ni araştırdı. Bu araştırmalar sonunda migrasyon hızları ve zeta potansiyellerindeki değişmelerin bu bileşiklere refakat eden kationların tabiatı değişikçe meydana geldiğini buldu (Cetvel 9).

CETVEL : 9

Kolloidal humus sistemlerinin özgül iletkenliği (specific conductivity) ve migrasyon hızı

Kasyon	Özgül iletkenlik (10^{-4} mhos)	Migrasyon hızı (μ /saniye/volt/cm.)
H	2,35	10,4
Li	8,14	14,2
Na	10,74	14,2
K	17,33	13,3
Ca	3,19	6,6
Ba	3,14	4,4

Azalan iletkenliğe göre kation sırasının aşağıdaki şekilde olduğu $K > Na > Li > Ca > Ba > H$ bulunmuştur.

McGeorge (16) tarafından araştırılmış olan «ligno-humat» sistemleri için sıra

$K > Na > H > Ca > Ba$ şeklindedir.

Baver sisteminde azalan migrasyon hızları için sıra

$Li = Na > K > H > Ca > Ba$ dır.

Bu malumat (Cetvel 7), Baver'in «humik bileşikler» den izole ettiği alkali metal tuzları kationları, toprak alkalisi metallere daha çok dissosiyasyonu göstermektedir. «humik bileşikler» in pıhtılaşması (flocculation) ve viskoziteleri ayrıntılarıyla araştırılmıştır. Bu bileşiklerin solları inorganik sollarla aynı tarzda pıhtılaştırılabilirler. Sadece inorganik solların daha hidrofillik (hydrophylic) olanlar pıhtılaşması için yüksek konsantrasyonda elektrolit talep ederler. Oden turbadan izole ettiği «humik bileşikler» kullandı; monovalan kationların divalen kationlardan daha az aktif olduklarını ve polivalan kationların bu toprakların pıhtılaşmasında en aktif olduklarını buldu. Sol'u pıhtılaştırmada azalan kabilyet sırasına göre tertiplenen kation serileri aşağıdadır :

$La^{+++}, H^+, Ca^{++}, Sr^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+ = Li^+$

Mg^{++} iyonu pıhtılaştırma hususunda aşağı yukarı monovalan bir kation gibi tesir ettiği halde H^+ iyonu divalen bir kation gibi davran-

dığına işaret etmek ilginçtir. «Humik bileşikler» i viskoziteleri sudan çok fark göstermez ve kabili mübadele katyonun tabiatına bağlı olarak 1,10 - 1,18 puaz (poise) ¹ arasında değişir. Katyonların simetri konsantrasyonlarında (symmetry cocentrations), azalan viskoziteye göre katyon sırasını Baver (3) aşağıdaki gibi bulmuştur:



Bütün katyon muhtevaları simetri konsantrasyonundan büyük olursa, «humik bileşikler» in divalan tuzlarının viskoziteleri, pıhtılaştırma ve pıhtılar arasında kalan suyun dahil edilmesiyle artar. Monovalan katyonlarda katyon muhtevaları, simetri konsantrasyonundan büyük olduğu zaman viskoziteler, katyonların iyonizasyonlarının azalmasından ve onun sonucu olarak su kitlesinin azalmasından dolayı artar. «Humik bileşiklerin» ve onların tuzlarının hidratlanmaları Mark ve Meyer denklemini kullanarak viskozite ölçmelerinden hesaplanabilir.

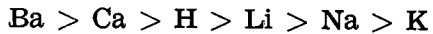
$$\frac{N_s}{N_0} = 1 + (2,5 X) \frac{\phi}{V - \phi}$$

ϕ : Disperzleştirilmiş fazın etkin (effective) hacmi

V : Toprağın total hacmi

N_s/N_0 : Toprağın rölatif viskozitesi

Hesaplanan değerler her gram toprak için ml. su olarak ifade edilir ve pıhtılaştırılmış sistemlerde pıhtılar arasındaki hapsedilmiş su dahil edilecektir. Viskozite ölçmelerinden hesaplanan değerler, çeşitli katyonla doyurulmuş «humik bileşiği» sol'unun aşağıdaki gibi olduğunu gösterir.



«Humik Bileşimi» sollerinin nisbi adsorbsiyon ve serbest bırakma (release) güçleri cetvel 10 da gösterilen bilgilere göre değişir. Genellikle H⁺ iyonu serbest bırakma sırası polivalan divalan monovalan katyonlardır.

1) Poise, viskozite birimidir. 1 dinlik bir kuvvet ($f=1$ din), birbirinden 1 cm. uzaklıkta ($l=1$ cm) ve 1 cm² yüzeyinde ($S=1$ cm²) birbirine nazaran hareket edebilen bir düzlemi 1 cm/saniye ($v=1$ cm/saniye) hızla hareket ettirilirse iki yüzey arasındaki akışkanın viskozite katsayısı 1 Poise'dır denir ($n=1$)

$$f = n \frac{\omega \cdot S}{L}$$

Humik asit sistemlerinde katyonların serbest bırakılması (release)

Sistem	İlave edilen elektrolit	Katyonların iyonik çapları A°	İlave edilmiş katyonun simetri konsantrasyonunda serbest bırakılan % de katyon
H	LiCl	0,78	11,0
H	NaCl	0,98	11,3
H	KCl	1,33	13,3
H	MgCl ₂	0,78	21,4
H	CaCl ₂	1,02	22,1
H	SrCl ₂	1,28	19,0
H	BaCl ₂	1,43	23,6
H	La(NO ₃) ₂	1,22	65,4
H	ThCl ₄	—	98,2
Li	HCl	—	84,7
Na	HCl	—	79,1
K	HCl	—	79,4
Ca	HCl	—	80,4
B	HCl	—	76,0

Başlıca katyonları H⁺ ile ters yönde serbest bırakma (reverse release) oldukça intizamsız (erratic) dir, fakat genellikle monovalan katyon bu mübadelede serbest bırakılmağa meyleder.

«Humik bileşimleri» nin çok önemli diğer bir özelliği dehidratasyonu üzerinde histerzis etkisi (hysteresis effect) ¹ göstermesidir. «Humus bileşiklerinin» kalsiyum tuzundan su bertaraf edilince, siyah elastiki olmıyan bir gelin teşekkül ettiği bir noktaya erişilir. Bu noktanın ötesinde kurutmağa devam edilince siyah, gevrek bir katı meydana gelir ki bu katı madde su ilâvesiyle tekrar tamamen gel haline geriye dönmez. Kalsiyum tuzu 50°C de kurutulunca orjinal materyalin sadece takriben % 23 ü disperzleştirildi. Bu davranışın izahı şöyledir: «humik bileşikleri» nin birinden diğerine göre oriyantasyonu meydana gelir, histerzis olayından sorumlu olan bu oriyantasyondur.

1) Hysteresis: Bir cismin üzerinde etkin olan kuvvetler değişince, viskozite veya dahili sürtünme neticesi imiş gibi o cismin tepkisinin değişmesi.

TOPRAK KOLLOİDLERİNİN AMFOTERİK TABİATI

Toprak kolloidal fazının üzerinde yapılan tartışma bu noktaya kadar birinci derecede kil minerallerinin ve organik maddenin tabiati ve özellikleriyle sınırlı idi. Hidrogellerden (hydrous gels) ve onların, anyonların adsorbsiyon ve tutulmalarındaki (retention) rollerinden bahsedildi. Bununla beraber, malesef, toprakların kolloidal kimyası alanında saf kil mineralleriyle kurulan sistemler üzerine yapılan çalışmaların toprak profili içerisindeki migrasyon ve yer değiştirmeler (translocation) için ihtiyaç duyulan bilgiyi vereceğine, yahut gübre anyonlarının adsorbsiyon ve tutulmalarının (retention), bu süreç içerisinde, tamamen saf kil minerallerine bağlı sistemlerin rolü ile meydana geldiğine inanmanın son derece güç olduğu belli oldu. Bundan mada, araştırmalar (20, 21), toprak kolloidlerinden serbest Fe ve Al oksitlerin bertaraf edilmelerinin, tabii şekilde meydana gelen toprak-kil sollarının tabiatını genellikle reğıştirdiğini ortaya koydu.

Bütün bu bilgiler demir ve alüminyumun ve muhtemelen man-ganezin hidratlanmış komplekslerinin toprak kolloidlerinin davranış ve diğer özellikleri üzerine olan rollerini düşünmeğe sevkeder. Bu alanda her ne kadar araştırmalara (21) teşebbüs edilmiş ise de hidrogellerin yerinde araştırılmaları, son derece güçtür. Bu tip araştırmalar için değişik bir usul, laboratuvarında sentetik gel ve kompleksler hazırlamak, onların özelliklerini değerlendirmek ve bu suretle elde edilen bulguları toprak kolloid sistemlerine tatbik etmektir (14).

Bir seri yayınlarından Mattson (14) Fe ve Al kombinasyonu sollarla silikatlar ve humatlarla ilgili çalışmalarını bildirir. Toprak çözeltisinde meydana gelmesi muhtemel şartarı taklit etmek için solları hazırlamakta seyreltik çözelti kullandı. Demir ve alüminyumun «bazoid» (basoid) veya «amfilotoid» (amphylotoid) oldukları; silikat, fosfat ve humatların «asidoid» (acidoid) oldukları düşünüldü. Amfilotoid ve asidoidler arasındaki reaksiyon, çeşitli kolloid bileşimindeki solları hasil eder. Bu solların elektrokinetik eğilimleri, anyon ve katyon adsorbsiyonunu bileşime bağlı olarak değiştirir ve diğer fiziko şimik özelliklerin asidoid/amfilotoid oranlarıyla ilgili oldukları bulunmuştur. Mattson (14) amfilotoid/asidoid oranını, solları hazırlama metodunu tadil ederek, amflotoid'e refakat eden anyonun tabiatını değiştirerek veya asidoid'in (silikat) disperziyon halini tebdil ederek değiştirmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmalardan bazı genel kaideler kısa zamanda ortaya çıktı, bunlar:

1 — Alüminyum solları demir sollarından daha yüksek bir izoelektirik noktasına sahiptirler. Bu metaller, silikat, fosfat ve humat asidoidleri ile reaksiyona girdikleri vakit bile doğrudur.

2 — Azalan izoelektirik noktaları (pH) hesabıyla üç asidoid'in sırası silikat, fosfat ve humat şeklindedir.

3 — Soller (çökemiş ve kurumuş) tarafından yapılan katyon ve anyon adsorbsiyonu asidoid - amfilotoid oranına bağlıdır. Bu oran küçülünce katyon adsorbsiyonu azalır ve anyon adsorbsiyonu artar. Bununla beraber bütün sollarde münasebet doğrusal değildir.

4 — Demir solları, birleşmiş oldukları asidoid'in her molünde, alüminyum sollarından daha yüksek bir katyon mübadele kapasitesine sahiptirler.

Bu olayın toprak kolloid sistemlerine uygulanması, şayet toprak kolloidlerinde mevcut bütün silis, demir ve alüminyumun birleşmiş halde buldukları düşünülürse, kolloidlerin katyon mübadele kapasitelerinin SiO_2/R_2O_3 oranıyla ilgili olduğunu gösterir. Bu cetvel 11 de verilmiş olan malumatla ortaya konmuştur.

Mattson (14) un tamamlayıcı çalışmaları toprak kolloid sistemlerinin bozulup (degraded) yenilenebildiğini (regenerated) göstermiştir. Meselâ, toprak kolloidleri kolayca yer değiştirebilir (replacable) iyonlarla muamele edilince reaksiyon tersinir (reversible) dir. Diğer taraftan eğer sistem yer değiştirmesi güç veya toprak kolloidleriyle «birleşmiş» (associate) (kemosorbsiyon) = (chemosorption) iyonlarla muamele edilmişlerse, reaksiyon ekseriya *tersinir olmayan* (irreversible) bir reaksiyondur.

CETVEL : 11

Toprak kolloidlerinin SiO_2/R_2O_3 ve katyon mübadele kapasiteleri arasındaki ilişki

Kolloid	SiO_2/R_2O_3	Katyon mübadele kapasitesi (me./g)
Fallon	3,82	0,947
Sharkey	3,18	0,796
Marshall	2,82	0,671
Sassafras	1,89	0,331
Norfolk	1,63	0,207
Aragon	0,55	0,164

Son şartlar altında, pH, kation mübadele kapasitesi ve diğerleri gibi toprak kolloidleri özellikleri, bariz şekilde değişir. Kuvvetle birleşen (strongly associating) anyonlar fosfatlar, silikatlar ve humatlar ve güçlükle yer değiştirebilen (displaceable) kationlar ise demir alüminyum, manganez ve magnezyumdurlar.

CETVEL : 12

Birleşmiş anyonların bir Colts Neck kolloidinin özellikleri üzerine etkisi

Anyon	Adsorbe edilmiş anyon (me./g)	Kation mübadele kapasitesi (me./g)	İzoelektrik pH
Yok	Yok	0,33	4,90
Fosfat	0,58	0,73	3,90
Silikat	0,40	0,51	4,75
Humat	297 mg/g	1,23	4,04

Birleşmiş anyonların (associating anions) kolloidlerin özelliklerine olan etkilerini göstermek için gerekli malumat cetvel 12 de verilmiştir. Bu malumat Colts Neck toprağından ekstrakte edilen kolloidlerden elde edilmiştir. Kolloidin ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$) oranı 0,81 idi.

Bu malumat (Cetvel 12) toprak kolloidleri ile şiddetle birleşmiş anyonların adsorbsiyonu, kation mübadele kapasitesini ve izoelektrik pH değerlerini sarıh şekilde değiştirdiğini gösterir. Hakikaten meydana gelen olay, asidoitlerin adsorbsiyonu ile asidoit/amfilotoid oranının artmış olmasıdır.

Benzer tarzda, toprak kolloidlerine yani amfilotoid dahil etmekle asidoit/amfilotoid oranını azaltmak mümkündür. Bu olay Cetvel 13 de verilen malumatla gösterilmiştir. Toprak kolloidleri Sharkey ve Sassafras idi.

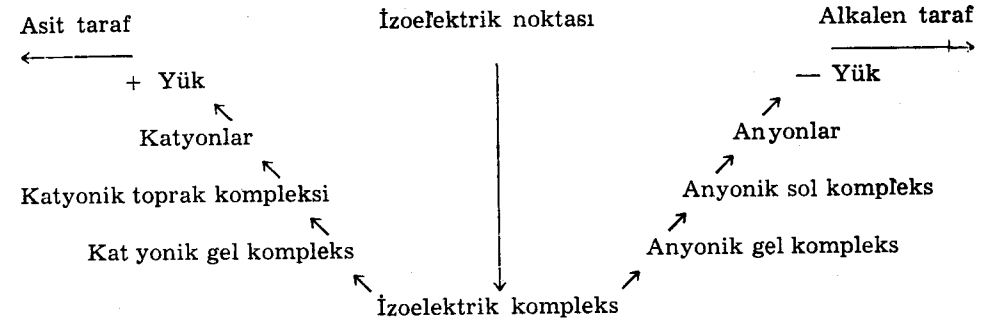
CETVEL : 13

Kolloidlerin kolloidal özellikleri üzerine amfilotoid ilavesinin etkisi

Kolloid	Amfilotoid (Amphylotoid)	Kation mübadele kapasitesi (me./g)	pH (İzoelektrik)
Sharkey	Al	0,37	5,8
Sassafras	Al	0,14	6,6
Sharkey	Yok	0,74	3,2
Sassafras	Yok	0,30	4,0
Sharkey	Mn	0,61	Tayin edilmedi
Sassafras	Mn	0,61	Tayin edilmedi

Toprak kolloidlerinin amfoterik teorisi, izoelektrik noktasının üstünde ve altındaki pH kademelerinde kompleksin bozulmasının (degradasyon) ortaya çıkışı olayını kuvvetlendirir. İzoelektrik noktasının asit tarafında evvelâ amfilotoid grupları disperzleşir, müteakiben çözünürleşirler ve nihayet iyonlar veya organik kompleksler halinde taşınırlar. (H_2SiO_3 teşekkülünden dolayı silis etkin olmıyan (inert) hale dönebilir. İzoelektrik noktasının alkale tarafından asidoitler harekete geçerler. Humat yüksek derecede disperzleşir, silikat iyonize olur ve amfilotoidler (Fe, Al, Mn) birikirler. Bu şartların hepsi birlikte kation mübadele kapasitesinin azalması, izoelektrik pH'nın değişmesi ve diğer özellikler için müsaittir. Amfoterik toprak kolloidleri izoelektrik noktasının her iki tarafından yürüyen (ilerleyen) bir agregasyon serileri halinde gösterilebilir.

Bu aşağıdaki gibi açıklanabilir.



Toprak kolloidlerinin ve onların davranışlarının amfoterik teorisindeki son derece ilginç gelişme «toprak noktaları» (soil points) veya «toprak kolloidal konsantırları» (soil colloidal constants) deyimlerinin kullanılabilmesidir. Bunlar toprak profilinin muhtelif kısımlarında kolloidal fraksiyonu ayırmadan veya toprak profilinin çeşitli horizonlarından alınan örneklerin, detaylı kimyasal analize tâbi tutulmadan, toprak kolloidal kompleksinin özelliklerini değerlendirmede yararlıdır. Toprağın kalitatif kolloidal kimyası, eğer bu son terime cevaz var ise, birinci derecede elektrodialize edilmiş topraklara veya belirli tuz çözeltisi şartlarında hazırlanmış H-toprağı serilerine istinat eder.

Elektrodialize uğramış maddenin (electrodialyate) difüzyona olanaklı (diffusible) asit - baz dengesinin titrasyonu münasebetiyle elbetteki faydalı malumat elde edilebilir ve mineral ve organik asit-

ler arasında daha fazla ayırma yapmak mümkündür. Elektrodialize uğramış toprağın nihai pH'sı, kompleksin baz-tutma (base-holding) kuvvetlerine atfen tamamlayıcı bilgiler verir. Birleşme kapasitesi (combining capacity) veya (H-topraklarının bazlarla nötürleştirilmesi, total katyon mübadelesi ve toprak asidoitlerinin tabiatıyla ilgili genel bir malumat verir.

Bununla beraber, değişik pH daki tuz çözeltilerinde H-topraklarının reaksiyonları, toprak kompleksinin tabiatı hakkında münakaşa edilmiş olan diğer usullerden daha fazla köklü malumat verir. pH ya tâbi olarak, mübadele asitliği veya alkalenliği (exchange acidity or alkalinity) gelişecektir. O halde kompleksteki OH^- ile tuz çözeltisindeki anyonlarla yer değiştirmesi H^+ in tuz çözeltisindeki katyonla yer değiştirmesini tam dengeler. Bu şart yerine getirilince tuz çözeltisinin pH sı kolloidden etkilenmez; bu toprak noktası evvelâ «mübadele nötürlüğü pH sı» (pH of exchange neutrality), bilahare «eş iyonik nokta» (equi-ionic point) olarak adlandırıldı (14). Genellikle eş-iyonik nokta, oldukça geniş bir kademede toprak kolloid miktarından bağımsızdır. Asidoid ne merteye kuvvetli olursa eş-iyonik, nihai (ultimate) ve izoelektrik noktalar o merteye düşük olur. Değişik sonuçlar ve kanaatlerle bu toprak konstantları toprakçıklar tarafından kullanıldı.

TOPRAK KOLLOİDLERİNİN DİNAMİK KAVRAMI

Toprak kolloidlerinin bileşim, tabiat ve davranışları ile ilgili malumatın bu noktaya kadar verilmesi esas itibarıyla, kil minerallerinin ve toprak kolloidlerinin amfoterik teorisinin baskısı altında idi. Toprak kolloidlerinin «temizlenmiş artıkları» (cleaned residue) nın kolloidal davranışları ve sol'lerin taşınması bilgisi açısından, kil minerali kavramını tamamiyle kabullenmek biraz güç olmaktadır. Toprak killerinden izole edilmiş «temizlenmiş artıklar» ın iyonik adsorbsiyon, pıhtılaşma ve elektrokinetik davranışlarındaki değişimleri ve aynı zamanda diğer özellikleri bu farkları kuvvetlendirir. Bundan başka üzerine organik artıklar ilâve edilmiş toprakların kolloidal davranışlarından meydana gelen hızlı değişimler bazı şüpheler hasil eder. Aynı zamanda amfoterik kavramın da, özellikle içlerinde kristalin kil minerallerinin teşhis edilmelerinden dolayı, toprak kolloidal davranışı uygun şekilde izah edeceği ihtimal dahilindedir.

Toprak kolloidlerinin kolloidal davranışlarını yerinde uygun şekilde tanımlamak için ya kil minerali veya amfoterik teorisinin nasıl

tadil edilmesi veya değiştirilmesi lâzım geldiği ortaya çıkan sorudur. Geçen yıllarda bunu gerçekleştirmek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Genellikle bu yaklaşımlar toprak kolloidal parçacığının ana kütleyle teşkil eden kristalin nüve (core) den (kil minerali) ; belirli olmayan bileşimdeki gele-benzer (gel-like) silikatlardan ve Fe ve Al ile birleşmiş humus maddesinden oluştuğunu tasavvur eder. Son iki safha silikat nüvenin yüzeyine hem fiziksel ve kimyasal manada yaklaşır ve kil parçacığının dinamik tabiatından sorumlu olan ve «yüzey kompleks» (surfaca complex) olarak işaret edilen bu üç fazın kombinasyonudur. Çevre şartlarındaki değişikliklere tâbi olarak, hakim olan pH şartlarına uymak için yüzey kompleksin bileşimi değişecektir. Evvelce gösterilmiş olduğu gibi, bu modifikasyonlar parçacığının kolloidal özelliğini değiştirecektir.

L İ T E R A T Ü R

1. Alexander, L.T., Hendriks, S.B. and Nelson, R.A.: Soil Sci. 48:173-279 (1939).
2. Anderson, M.S. and Byers, H.G.: U.S. Dept. Agr. Tech. Bull., 377 (1939).
3. Bayer, L.D. and Hall, N.S.: Missouri Agr. Expt. Sta. Research Bull. 267 (1937).
4. Bergna, H.E.: Trans. Intern. Congr. Soil Sci. 4th Congr. 3:75-80 (1950).
5. Demolon, A. and Barbier, G.: Compt. rend. 188:656 (1939).
6. Ensminger, L.E. and Giesekeing J.E.: Soil Sci. 48:467-473 (1939).
7. Grim, R.: «Clay Mineralogy», New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1953).
8. Hendriks, S.B., J. Geol. 50:276-290 (1942).
9. Jackson, M.L. and Hellman, N.N.: Soil Sci. Am. Proc. 6:133-145 (1942).
10. Jenry, H. and Reitemeier, R.F.: J. Phys. Chem. 39:593-601 (1934).
11. Kardos, L.T. and Bowsby, C.C.: Soil Sci. 52:335-350 (1941).
12. Kelley, W.P.: «Cation Exchange in Soil», New York, Reinhold Publishing Corp., (1948).
13. Marshall, C.E.: «The Colloide Chemistry of the Silicate Minerals» New York, Academic Press Inc., (1948).
14. Mattson, S.: Soil Sci. 28-44 (1929-1937).
15. McGeorge, W.T.: Arizona Agr. Expt. Sta. Tech. Bull. 30 (1930).
16. McGeorge, W.T.: Arizona Agr. Expt. Sta. Tech. Bull. 31 (1931).
17. Mehlich, A.: Soil Sci. 62:373-405 (1946).
18. Mayers, H.E.: Soil Sci. 44:331-359 (1937).
19. Toth, S.J.: Soil Sci. 44:331-359 (1937).
20. Toth, S.J.: Soil Sci. 53:265-272, (1942).
21. Tyulin, A.T.: Soil Sci. 34:1-10, (1938).
22. Waksman, S.A.: «Humus», 2nd ed., Baltimore, The Williams and Wilkins Co., (1938).