

A kalciumszulfát oldhatóságának számítása szikes talajok telítési kivonataiban

DARAB KATALIN, RÉDLY LÁSZLÓNÉ és CSILLAG JULIANNA

*Vizgazdálkodási Tudományos Központ és
MTA Talajtani és Agrokémiái Kutató Intézete, Budapest*

A kalciumszulfát a talajokban különböző mennyiségben és különböző formában fordul elő. Kalciumszulfátot találunk kristályos micéliumok és konkreciók formájában mérsékelt égövi hidromorf talajokban, rendszerint azok mélyebb szintjeiben. Nagyobb mennyiségben, gyakran tömött vagy porózus felhalmozódási szint alakjában fordul elő a sivatagi és félsivatagi talajokban [10, 16].

A természetben a kalciumszulfát több formában fordul elő, melyek egymástól kristályvíz tartalmukban, kristályszerkezetükben és oldhatóságukban különböznek. A kalciumszulfátnak minden formája vízben mérsékelt oldhatósággal rendelkezik. A gipsz oldhatósága szobahőmérsékleten 2,1 g/liter, az anhidrit telített oldatának kalciumszulfát koncentrációja 2,8 g/liter.

Termodinamikai oldhatósági szorzatuk szintén különbözik egymástól [11].

A gipsz jelenléte a talajban többnyire biztosítja a talajoldat viszonylag stabil Ca^{2+} -ion koncentrációját [3]. Szikes talajok esetében abban az esetben, ha az oldat kalciumszulfáttal telített, a talajoldat Na-adszorpciós aránya függ a folyadékfázis összes ion koncentrációjától.

A talajképződési folyamatok modellezésénél a kalciumszulfát oldhatósági szorzata és az oldhatósági szorzatnak az összes ionkoncentrációval való változása figyelembe veendő [13].

A kalciumszulfát felhasználható, mint ismeretes, a szikes talajok javítására is [2, 8]. A javítóanyag hatékonyságának előzetes számításánál segítséget nyújthat az, ha ismerjük a talajoldat kémiai összetételét, és számolni tudjuk az oldat összetételének változását a javítóanyag adagolásának eredményeként.

A kalciumszulfátot talajjavításakor leginkább gipsz formájában viszik be a talajba, technikai okok miatt ritkábban alkalmaznak kalciumszulfát-anhidritet is. A talajjavítás céljából bevitt kalciumszulfát tartalmú anyagok hatása kettős.

A gipsz jelenléte a talajokban semlegesíti a lúgosan hidrolizáló nátrium-sókat, ilyenek a nátriumkarbonát, nátriumbikarbonát, esetlegesen nátriumszilikát. A semlegesítés során nátriumszulfát és vízben rosszul oldódó kalcium vegyület képződik. A kalciumszulfát oldódásakor megváltozik a talajoldat kémiai összetétele, a talajoldatban levő kationok aránya a kalcium ionok javára tolódik el és csökken az oldatban a nátrium, kalcium ionok koncentrációinak aránya.

1.
A vizsgált szikes talajok

(1) Talajszelvény és mintavétel mélysége, cm	pH	(2) Elektromos vezetőképesség mmhos/cm EC 25 °C	Kationok		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
			mgéé/		
Hortobágy II. sz.					
2-8	7,4	10,7	14,51	10,12	110,87
8-17	7,9	10,9	1,96	8,08	119,56
17-32	8,0	11,8	1,80	6,20	139,12
32-42	8,3	11,3	1,57	5,57	123,91
42-63	8,1	7,8	1,80	1,18	89,13
63-79	8,5	4,0	1,57	0,86	43,48
79-90	8,5	3,0	0,53	1,16	35,25
Mezőtúr II. sz.					
0-2	8,3	1,8	5,96	5,72	16,09
2-12	8,7	1,1	1,51	2,19	16,34
12-22	8,7	1,5	3,47	2,48	20,91
22-42	8,4	1,1	1,15	1,03	15,98
42-52	8,8	0,9	0,77	0,69	12,78
52-66	8,8	0,8	0,94	0,39	10,87
66-81	8,7	0,6	1,15	0,94	7,40
81-98	9,0	0,6	0,99	0,99	9,88
98-120	8,9	0,3	1,29	1,29	6,08
120-140	8,8	0,4	1,10	0,86	6,30
Cegléd 16. sz.					
0-9	6,8	1,8	4,02	2,81	15,22
10-19	7,7	1,1	2,23	3,81	15,65
30-40	8,0	9,9	3,02	19,06	61,52
55-65	8,1	8,3	2,21	12,24	50,70
Cegléd 22. sz.					
0-11	7,7	0,9	1,86	2,75	6,78
12-20	8,2	1,0	1,15	0,69	7,83
21-35	8,2	1,3	0,92	0,79	11,30
40-50	8,2	0,7	0,69	0,79	13,04
Mezőtúr 102. sz.					
40-60	7,3	6,9	16,84	33,43	97,83
60-80	7,7	5,1	3,60	8,09	63,04
80-100	6,8	5,3	3,76	8,42	63,04
100-120	7,1	4,1	2,82	4,37	43,48
120-140	7,1	3,4	2,74	3,19	36,96

* = SAR értékekből számítva.

A koncentráció-arányok eltolódásának eredményeképpen megbomlik a talaj szilárd és folyadékfázisa közötti egyensúly. A talaj kolloid diszperz részecskéinek felületén megkötött nátrium egy részét a talajoldat kalcium ionjai kicserélik, csökkentve ezáltal a talaj „szikesedését”. A talajjavítás gyakorlatában a javításhoz szükséges kalciumszulfát mennyiségét többnyire a talaj kicserélhető nátrium ionjainak mennyiségéből számítják, figyelembe véve a javítandó talajréteg vastagságát is.

A szakirodalomban kevés olyan adatot ismerünk, mely a gipszezés várható javító hatásának mértékét a talaj szilárd és folyadékfázisa összetételének

táblázat
telítési kivonatának elemzése

Anionok				I · 10 ³	SAR	ESP ^a
CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻			
1,38	7,12	28,91	110,32	209,8	31,6	31,2
1,38	5,06	21,46	109,44	194,0	53,4	43,7
1,18	3,93	19,50	133,36	223,8	69,6	50,3
1,38	5,75	21,14	117,20	201,1	65,6	48,8
1,38	3,73	17,81	70,64	130,3	73,0	51,6
1,87	5,40	12,89	22,32	57,5	39,5	36,3
2,36	4,47	10,46	30,05	59,2	38,4	35,6
1,57	7,97	6,50	7,84	36,4	6,7	7,9
0,98	6,34	5,12	8,81	27,4	12,0	14,1
1,38	4,67	6,76	13,29	36,8	12,1	14,3
1,18	2,51	5,92	11,76	27,3	15,3	17,6
1,38	4,32	4,49	4,56	18,2	15,0	17,2
1,08	4,82	5,81	3,04	16,2	13,3	15,6
1,57	3,54	4,97	1,06	12,7	7,2	8,6
1,38	4,52	4,44	2,02	14,8	9,9	11,9
1,38	3,04	4,65	1,32	12,2	5,4	6,3
1,38	3,54	5,55	4,24	15,3	6,4	7,5
—	5,92	5,50	14,98	37,2	8,2	9,8
—	6,26	4,90	12,84	33,4	9,0	10,7
—	6,74	13,60	82,63	147,0	18,5	20,7
—	6,97	13,70	65,50	116,8	18,9	21,0
—	4,18	2,00	4,92	16,8	4,5	5,1
—	7,30	1,74	3,21	14,0	8,2	9,8
—	6,23	2,00	5,79	17,9	12,2	14,4
—	9,43	2,00	6,83	21,1	15,2	17,4
—	0,87	14,70	131,60	238,6	19,5	21,6
—	1,71	12,36	63,44	113,7	26,1	27,1
—	0,95	13,80	63,12	114,2	25,6	26,7
—	1,10	12,16	35,44	71,0	22,9	24,6
—	0,67	11,36	30,60	61,0	21,5	23,3

ismeretében adja meg. Ilyen jellegű számítások két lépésben kell hogy történjenek. Ezek közül az első a talajba vitt kalciumsulfát oldódásának, illetve a talajoldat ionkoncentráció változásának számítása. Amennyiben a megváltozott talajoldat összetételét ismerjük, úgy számíthatjuk a talajoldat ionjainak aktivitását és az oldat kationjainak aktivitásából határozzuk meg a megváltozott egyensúlynak megfelelő kicserélhető nátrium és kalcium ionok mennyiségeit.

A fenti folyamatok számításához ismernünk kell a talajba vitt javítóanyag, esetünkben gipsz, vagy gipsz anhidrit oldhatóságát, azokat a tényező-

ket, melyek oldódását befolyásolják. Számítanunk kell a gipszesített talaj oldatának kémiai összetételét ismerve az eredeti oldat összes ionerősségét, valamint az oldatban levő ionok aktivitási koefficiensét. Az ionaktivitások ismeretében alkalmazzuk valamely ismert és gyakorlati célból bevált ioncsere egyenletet.

Azokban az esetekben, amikor a talaj tartalmaz gipszet, valamint vízben jól oldódó nátriumsókat, a számítások célja, hogy jellemezzük, hogy a vízben jól oldódó sók különböző mértékű kilúgzása milyen mértékben befolyásolja a szilárd fázisban jelenlevő kalciumszulfát oldódását s a kilúgzás után a talaj-oldatban milyen lesz az ionkoncentrációk aránya.

A sók oldódása oldhatósági szorzatukkal jellemezhető. Kétféle oldhatósági szorzatot ismerünk. Ezek közül az egyik a sók telített oldatában levő ionok koncentrációinak szorzata. A másik értéket az ionok aktivitásából számoljuk és figyelembe vesszük az ionok ideálistól eltérő és aktivitási koefficiensseikkel jellemzett viselkedését. Ez utóbbi értéket nevezzük termodinamikai oldhatósági szorzatnak. Mind az oldhatósági szorzat, mind a termodinamikai oldhatósági szorzat számolható az ionpár képződési modell figyelmen kívül hagyásával vagy annak alkalmazásával [4, 14, 15].

Az ionpár képződésnek a vízben oldódó sók oldhatóságára gyakorolt hatása kettős:

— Az oldat csökkent ionális koncentrációja növeli az ionok aktivitási koefficiensét, és ezzel csökkenti az illető só oldódását.

— Az ionpár képződés, az oldatban levő szabad töltéssel rendelkező ionok aktivitásának csökkenése növeli a vízben oldódó sók telítési koncentrációját.

Az oldhatósági szorzat és ennek figyelembe vétele az ionegyensúlyok számításánál és a talajok kémiai javításánál lehetővé teszi, hogy rosszul vagy közepesen oldódó sók esetében is, a talajoldat összetételét számításal megadjuk, és a várható talajkémiai változásokat számítsuk.

A talajtani szakirodalomban viszonylag kevés olyan adat található, mely a gipsz, a hemihidrát és anhidrit oldódását talajkivonatokban jellemzi, figyelembe véve annak ionális koncentrációját, az egyes ionok mennyiségét és a különböző töltéssel bíró ionok egymás közötti elektrosztatikai kölcsönhatását [4].

Anyag és módszerek

Az előzőeket figyelembe véve, oldhatósági vizsgálatokat végeztünk különböző jellegű szikes talajok telítési kivonataiban. A vizsgált szikes talajok réti szolonyecok, ezen belül a Mezőtúr II. szelvény a kérges réti szolonyec, a Cegléd 16. szelvény közepes réti szolonyec, a Cegléd 22. szelvény ugyancsak közepes réti szolonyec, a Hortobágy II. szelvény a szolonyos kérges réti szolonyec változatokat képviseli [6, 9]. A vizsgált szelvények eltérnek egymástól a bennük felhalmozódott oldható sók mennyiségében és kémiai összetételében, valamint Na-telítettségben (1. és 2. táblázat). Viszonylag alacsony oldható sókészlettel rendelkeznek a közepes réti szolonyecok, ezek „A” szintje kilúgzott, pH értéke közel semleges, az oldható sók közül a telítési kivonatokban a nátriumsók az uralkodók. Alacsony sótartalom esetén a hidrokarbonátok uralkodnak, a sófelhalmozódás növekedésével előtérbe kerülnek a szulfátok. Na-telítettségük eltérő, a kis sótartalmú, „kilúgzott” szelvény kicserélhető Na^+ -tartalma is kicsi, s a felhalmozódási szintben sem haladja meg a Na-teli-

2. táblázat

A vizsgált talajok egyes kémiai tulajdonságai és adszorpciós viszonyai

(1) Talajszelvény és mintavétel mélysége cm	pH (H ₂ O)	CaCO ₃ %	(2)	(3)	(4)
			Kicsérélhető Na ⁺	Kationkicsérélő kapacitás	Kicsérélhető Na %
			mgeé/100 g		
Hortobágy II.					
2 - 8	5,91	0,25	4,87	16,30	29,9
8 - 17	8,13	1,15	10,37	23,37	44,4
17 - 32	9,14	0,76	15,68	27,80	56,4
32 - 42	9,49	0,56	21,08	27,90	75,6
42 - 63	9,69	17,02	15,34	27,00	56,8
79 - 90	9,58	16,50	7,35	14,81	49,6
Mezőtúr II.					
0 - 2	7,44	1,02	1,78	23,36	7,6
2 - 12	7,37	—	3,79	30,00	12,6
12 - 22	7,29	0,41	6,05	38,69	15,6
22 - 42	8,66	0,41	11,47	40,00	28,7
42 - 52	9,50	7,15	4,78	34,35	13,9
52 - 66	8,29	17,76	5,16	17,72	29,1
66 - 81	7,99	15,52	5,11	23,37	21,9
81 - 98	7,85	13,27	4,59	20,87	21,9
98 - 120	7,35	10,21	3,74	21,74	17,2
120 - 140	7,40	7,55	1,92	20,87	9,2
Cegléd 16					
0 - 9	6,65	0,66	0,25	13,74	1,8
10 - 19	7,75	0,45	3,39	23,34	14,5
30 - 40	8,45	2,93	9,18	28,40	32,3
55 - 65	8,75	22,32	5,94	25,72	23,1
Cegléd 22					
0 - 11	7,55	8,00	1,00	34,01	2,9
12 - 20	8,50	12,70	3,10	31,26	9,9
21 - 35	8,75	30,20	3,65	31,41	11,6
40 - 50	8,95	45,90	2,25	32,68	6,9

teltség a 12%-ot (Cegléd 22. szelvény). A kevésbé kilúgzott szelvényben a kicsérélhető Na⁺-ionok mennyisége az oldható sók mennyiségének növekedésével párhuzamosan nő, s a felhalmozódási szintben a Na-telítettség eléri a 32%-ot (Cegléd 16. szelvény).

A Mezőtúr II. sz. szelvényénél, mely kérges szolgyos réti szolonyec, az oldható sók mennyisége viszonylag alacsony, és a telítési kivonatban a sókoncentráció 8 - 26 mgeé/l között változik. Az oldható sók közül a karbonát-hidrokarbonát és a szulfát-ionok mennyisége közel azonos koncentrációban fordul elő. Ez alól kivétel a felhalmozódási szint, ahol nagyobb mind a Na-, mind a Ca-, mind a Mg-szulfát mennyisége. A talaj Na-telítettsége a felhalmozódási szintben 13 - 30% között változik. A Hortobágy II-vel jelzett szolgyos kérges réti szolonyec talaj oldható sókészlete a legnagyobb, az „A” és „B” szintben eléri a telítési kivonat összes sókoncentrációja a 130 - 150 mgeé/l-t, az oldható sók közül a Na-szulfát dominál. A talaj Na-telítettsége nagy, a „B”-szintben 45 - 75% között változik.

A fent ismertetett talajokból készített kivonatokban vizsgáltuk az analitikai tisztaságú hemihidrát, valamint finom és durva szemcsés ásványi eredetű mechanikailag előkezelt anhidritek oldhatóságát.

3. táblázat

Szulfátos szolonyectalaj telítési kivonatainak a két (1. és 2.) számítási modellel kapott „szabad”, disszociált ionkoncentráció értékei $\text{mól/l} \cdot 10^3$

(1) Mintavétel mély- sége cm	Ca^{2+}		Mg^{2+}		Na^+	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
A) Eredeti kivonatok						
40 – 60	4,43	4,53	8,68	8,51	93,81	92,70
60 – 80	1,03	1,05	2,32	2,25	61,28	60,64
80 – 100	1,08	1,10	2,43	2,36	61,31	60,67
100 – 120	0,90	0,91	1,42	1,36	42,59	42,33
120 – 140	0,90	0,90	1,06	1,01	36,26	36,06

B) Gipsszel telített kivonatok						
40 – 60	6,04	6,17	7,01	6,87	86,88	85,87
60 – 80	6,83	6,99	2,31	2,25	57,51	56,87
80 – 100	6,97	7,13	2,55	2,48	48,35	47,82
100 – 120	7,52	7,64	1,44	1,25	38,48	38,13
120 – 140	7,45	7,56	1,65	1,59	32,51	32,25

(1) Mintavétel mély- sége, cm	HCO_3^-		SO_4^{2-}		Cl^-	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
A) Eredeti kivonatok						
40 – 60	0,80	0,81	49,83	48,57	14,70	14,70
60 – 80	1,65	1,65	27,52	26,82	12,36	12,36
80 – 100	0,92	0,92	27,28	26,69	13,80	13,80
100 – 120	1,07	1,07	15,59	15,28	12,16	12,16
120 – 140	0,65	0,65	13,61	13,36	11,36	11,36

B) Gipsszel telített kivonatok						
40 – 60	1,23	1,24	48,39	47,29	13,80	13,80
60 – 80	1,39	1,40	30,97	30,41	11,40	11,40
80 – 100	2,04	2,05	30,25	29,77	12,70	12,70
100 – 120	1,53	1,53	22,69	22,49	11,20	11,20
120 – 140	1,02	1,02	19,58	19,36	10,70	10,70

Kontrollképpen egy Mezőtúrról származó réti szolonyec talaj telítési kivonatában mértük az analitikai tisztaságú gipsz oldhatóságát is.

Vizsgálatainkat úgy végeztük, hogy a talajmintákból kapott telítési kivonat [5, 18] 100 ml-éhez anyagfajtánként 2–2 g-ot adtunk, 25 °C-ra termosztált vízfürdőn 4 órán át rázattuk, majd rázatás után azonnal szűrtük. A szűrletekből elvégeztük a kémiai komponensek analitikai meghatározását azonos komponensekre és azonos módszerekkel, mint az eredeti telítési kivonatok elemzésénél [5, 17].

Az így kapott analitikai adatokból figyelembe véve az ionok aktivitási koefficienseit, számítottuk az ionkoncentrációk és az ionaktivitások szorzatát Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionokra.

4. táblázat

CaSO₄ oldhatósági szorzata gipsszel telített telítési talajkivonat adataiból számítva

(1) Ionerősség (mól/l) · 10 ³			(2) Oldhatósági szorzat · 10 ⁴ (ionkoncentrációból szá- mítva)			(3) Termodinamikai oldhatósági szorzat · 10 ⁴ (ionaktivitásból számítva)		
a) Összes	b) Redukált*		a) Összes	b) Redukált*		a) Összes	b) Redukált*	
	1.	2.		1.	2.		1.	2.
	modellel szá- mítva			modellel szá- mítva			modellel szá- mítva	
230,5	173,9	170,7	7,33	2,92	2,92	5,81	2,83	2,85
147,6	115,8	114,0	4,78	2,11	2,12	5,19	2,71	2,74
143,9	111,5	109,9	4,80	2,11	2,12	5,31	2,77	2,81
114,5	89,3	88,1	3,69	1,71	1,72	4,76	2,60	2,62
103,5	79,9	78,9	3,10	1,46	1,46	4,28	2,39	2,39
						$\bar{x} = 5,07$	2,66	2,68
						$s = 0,58$	0,18	0,18
						$\bar{s} = 0,26$	0,08	0,08
						CV = 11,40%	6,62%	6,87%

* = redukált ionkoncentráció: $C_1(\text{összes}) - \sum_{j=1}^n C_{ij}(\text{ionpár})$

n = képződő ionpárok száma

C_{ij} = ionpár koncentráció

Az ionerősség, ionkoncentrációk, az ionok számított aktivitási koefficien-
seinek birtokában „szukcesszív approximáció”-val számítottuk a kivonatok
elektrolit „szerkezetét”.

Számításainkat először a korábban már alkalmazott ADAMS-féle számí-
tási modell [1] módosított változatának [7] segítségével végeztük. Az esetek
többségében a módszer konvergens volt, azonban amikor az oldatban a nagy
mennyiségű kalcium ion mellett karbonát ion is jelen volt, divergencia lépett
fel. Tapasztalataink szerint ez általában akkor fordult elő, ha a Ca²⁺ + Mg²⁺
ionkoncentráció nagyobb volt, mint az összes kationok 50%-a. Igen kis meny-
nyiségű karbonát ion is divergenciát okoz az iteratív számításnál. Ezt részben
magyarázza a CaCO₃ és MgCO₃ ionpárok képződésének kis disszociáció állan-
dója, nagymérvű asszociációja, de a divergencia kiküszöbölésének lehetőségeit
tovább kell vizsgálni. A továbbiakban adatainkat a szakirodalomban talált
másik matematikai modell segítségével [12] dolgoztuk fel. E modellnél az
aktivitási koefficienseket a DAVIES-egyenlettel kapjuk, az ionpárképződés
disszociáció állandóit pedig az ionerősség függvényeként számítjuk. A két
módszernél eltér az egyenletrendszer megoldásának módja is. Az újabb mód-
szer (2. modell) minden esetben konvergensenk bizonyult, és az így számított
iterált ionkoncentráció értékek a korábbi módszer (1. modell) konvergens ese-
teinél kapott ionkoncentráció értékekkel jó egyezést mutattak (3. táblázat).
Ugyancsak közel azonosak mindkét modellnél a gipsz ionpárképződést figye-
lembe vevő, redukált ionaktivitás értékekből számított termodinamikai old-
hatósági szorzat értékei is (4. táblázat).

5. táblázat
Különböző CaSO_4 -mintákkal telített talajkivonatok elemzése

(1) Talajszelvény és mintavétel mélysége cm	(2) Analitikai tisztaságú $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ -val telítve				(3) Finomszeméses aktívált ammóniáttal telítve				(4) Durvaszeméses aktívált ammóniáttal telítve						
	pH		mg/é/liter		pH		mg/é/liter		pH		mg/é/liter				
	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}			
Hortobágy II.															
2-8	8,1	42,28	1,57	6,64	129,8	8,3	39,75	2,06	6,54	141,3	8,0	46,92	2,16	6,39	154,6
8-17	8,1	25,88	2,16	4,33	130,5	8,1	29,01	2,16	3,79	139,3	8,1	40,44	2,16	3,84	143,6
17-32	7,9	24,95	0,90	3,66	137,1	8,1	29,68	1,26	3,64	154,7	8,0	34,37	1,18	2,75	161,4
32-42	7,9	28,23	1,18	3,54	135,0	7,9	29,42	1,34	3,52	140,2	7,7	34,02	1,22	2,67	140,3
42-63	7,8	29,80	1,26	3,54	101,5	7,8	30,19	1,18	3,34	100,2	7,7	34,72	0,87	2,18	112,3
63-79	7,9	30,80	0,94	3,29	65,6	7,8	34,42	0,98	1,99	70,9	7,9	40,99	0,94	2,24	66,8
79-90	7,8	26,62	1,67	2,07	49,8	7,8	35,65	0,59	2,21	63,4	7,8	39,20	1,57	1,57	59,9
Mezőtúr II.															
0-2	8,5	37,65	1,67	6,88	51,1	8,1	51,14	1,28	7,12	51,3	8,1	53,49	0,98	6,10	54,3
2-12	8,6	31,10	2,06	3,64	42,2	8,3	39,27	1,08	3,10	50,2	8,2	48,94	1,57	2,90	60,5
12-22	8,5	29,06	1,28	2,65	51,8	8,3	35,00	0,79	1,72	50,2	8,5	49,02	1,18	1,87	63,7
22-42	8,3	30,90	1,18	1,52	51,3	8,4	39,70	1,57	1,13	51,5	8,4	48,64	1,08	1,23	59,6
42-52	8,2	31,91	2,06	2,51	41,8	8,3	45,00	2,26	1,92	52,0	8,1	44,80	1,97	2,21	51,0
52-66	8,0	28,38	1,08	3,34	39,7	8,1	31,59	1,18	2,70	36,1	8,0	37,47	0,88	3,35	41,9
66-81	8,0	31,12	1,28	3,05	34,2	8,1	33,56	1,28	2,46	37,0	8,1	37,84	1,18	2,31	40,8
81-98	8,0	31,68	1,47	2,56	38,8	8,1	33,00	1,67	2,11	36,8	8,2	37,56	1,47	1,82	42,1
98-120	8,0	31,08	1,18	1,77	87,1	8,1	29,89	0,98	1,48	34,3	8,2	40,40	1,18	1,23	44,0
120-140	8,1	30,80	1,08	2,26	30,6	8,1	28,00	0,98	2,07	35,3	8,2	37,12	0,88	2,17	39,0
Cegléd 16.															
0-9						6,7	56,88	—	5,68	62,1		57,28	—	5,78	70,6
10-19						7,7	48,04	—	5,01	58,7		54,47	—	4,69	68,4
30-40						7,9	41,56	—	5,70	125,2		42,41	—	4,91	129,7
55-65						7,8	40,35	—	4,61	104,2		41,21	—	4,61	101,0
Cegléd 22.															
0-11						7,5	67,15	—	4,67	72,1		69,45	—	4,67	71,3
12-20						7,9	66,45	—	6,23	72,0		67,15	—	4,67	68,6
21-35						7,9	67,01	—	4,67	78,0		67,15	—	4,78	75,4
40-50						8,0	65,43	—	5,16	75,8		65,43	—	6,23	75,4

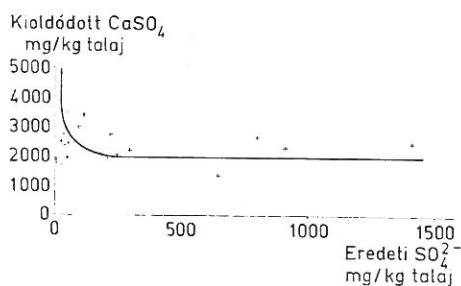
6. táblázat

A vizsgált talajok eredeti (0), valamint analitikai $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ -val (1), finomszemcsés (2) és durvaszemcsés (3) anhidrittel telített kivonatai ionkoncentrációinak átlagértéke

(1) Kezelés	(2) Szelvényszám	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
		mgéél						
Hortobágy II.								
0		3,39	4,74	94,47	1,56	5,07	84,76	18,88
1		29,79	5,71	97,64	1,38	3,87	107,06	19,97
2		32,59	5,30	96,74	1,37	3,58	115,72	19,80
3		38,75	5,48	97,78	1,44	3,09	119,84	19,93
Mezőtúr II.								
0		1,83	1,66	12,26	1,32	4,53	5,79	5,42
1		31,36	3,64	12,80	1,42	3,02	42,46	5,04
2		36,62	2,67	13,08	1,31	2,58	43,48	5,10
3		43,53	1,99	13,23	1,24	2,52	49,69	4,62
Cegléd 16.								
0		2,87	9,47	35,77	—	6,47	43,99	9,43
2		46,71	9,70	36,52	—	5,25	87,54	10,37
3		48,83	9,98	38,81	—	5,00	92,43	10,23
Cegléd 22.								
0		1,15	1,25	9,74	—	6,78	5,19	1,93
2		66,51	1,27	15,21	—	5,18	74,47	2,06
3		67,29	1,29	14,99	—	5,08	72,66	2,12

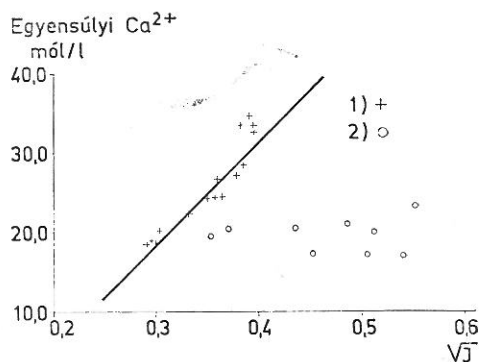
Az adatok értékelése és következtetések

Vizsgálataink szerint a telítési kivonatokban a gipsz oldódása különböző mértékű volt, s végeredményben a gipsszel telített kivonat kalcium koncentrációja minden kivonatban közel azonos (3. táblázat). Az oldatban levő gipsznek mintegy 40%-a CaSO_4^0 ionpár formájában volt jelen. Viszonylag csekély volt a CaHCO_3^+ ionpár koncentrációja. Az oldhatósági szorzatokat az analitikai koncentráció adatokból számolva: a Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionok összes koncentrációinak



1. ábra

A kioldódott durvaszemcsés anhidrit mennyisége a talajkivonat eredeti SO_4^{2-} tartalma függvényében.



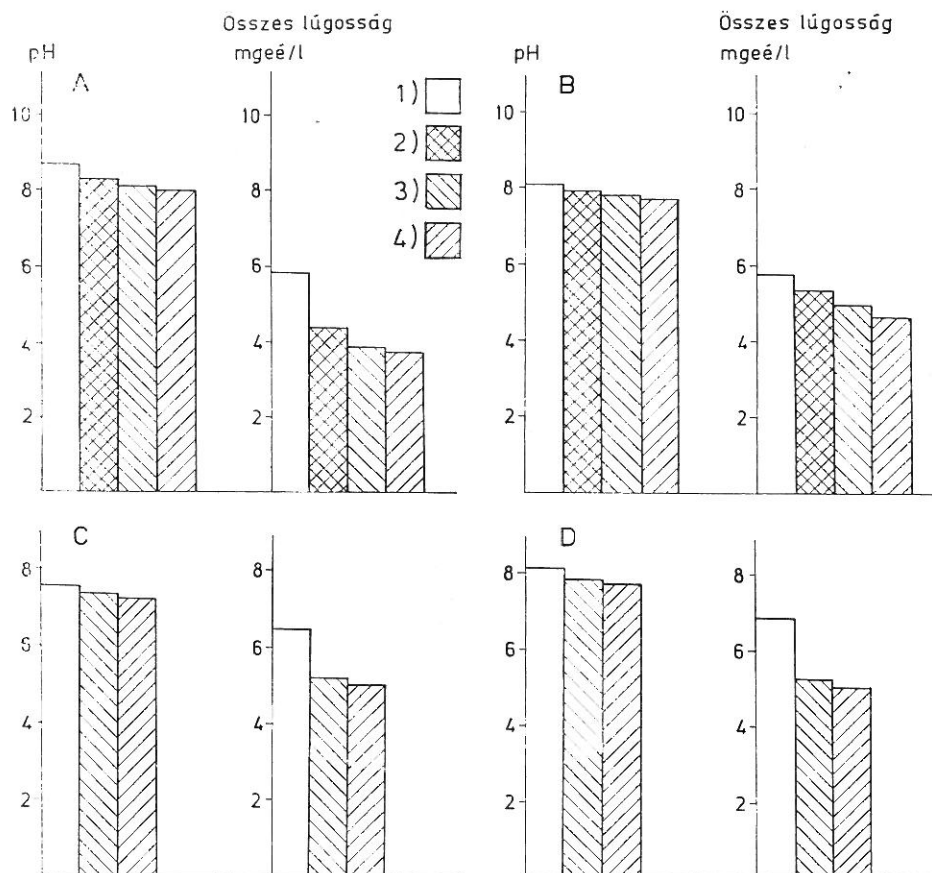
2. ábra

Durvaszemcsés anhidrittel telített talajkivonatok egyensúlyi Ca^{2+} tartalma a kivonat ionerőssége függvényében. 1. Nem szulfátos minták. 2. Szulfátos minták.

7. tábl-

Különböző kalciumszulfát anyagok termodinamikai oldhatósági szorzatainak

(1) Statistikai mutatók	(2) CaSO ₄ × 0,5 H ₂ O		(3) CaSO ₄ finomszemcsés	
	a) Összes	b) Redukált*	a) Összes	b) Redukált*
	ionaktivitásból számítva			
n	17	17	25	25
K _{sp}	5,74 × 10 ⁻⁵	3,03 × 10 ⁻⁵	8,11 × 10 ⁻⁵	4,23 × 10 ⁻⁵
s	1,33 × 10 ⁻⁵	5,36 × 10 ⁻⁶	2,78 × 10 ⁻⁵	1,38 × 10 ⁻⁵
\bar{s}	3,22 × 10 ⁻⁶	1,30 × 10 ⁻⁶	5,55 × 10 ⁻⁶	2,77 × 10 ⁻⁶
CV%	23,11	17,67	34,24	32,69



3. ábra

A pH érték és az összes lúgosság változása különböző CaSO₄ anyagokkal telített telítési kivonatokban. A) Kérges réti szolonyec. B) Szologos kérges réti szolonyec. C) Közepes réti szolonyec. D) Közepes réti szolonyec. 1. Eredeti kivonatban. 2. Analitikai tisztaságú CaSO₄ · 0,5 H₂O-val telített kivonatban. 3. Finomszemcsés anhidrittel telített kivonatban. 4. Durvaszemcsés anhidrittel telített kivonatban

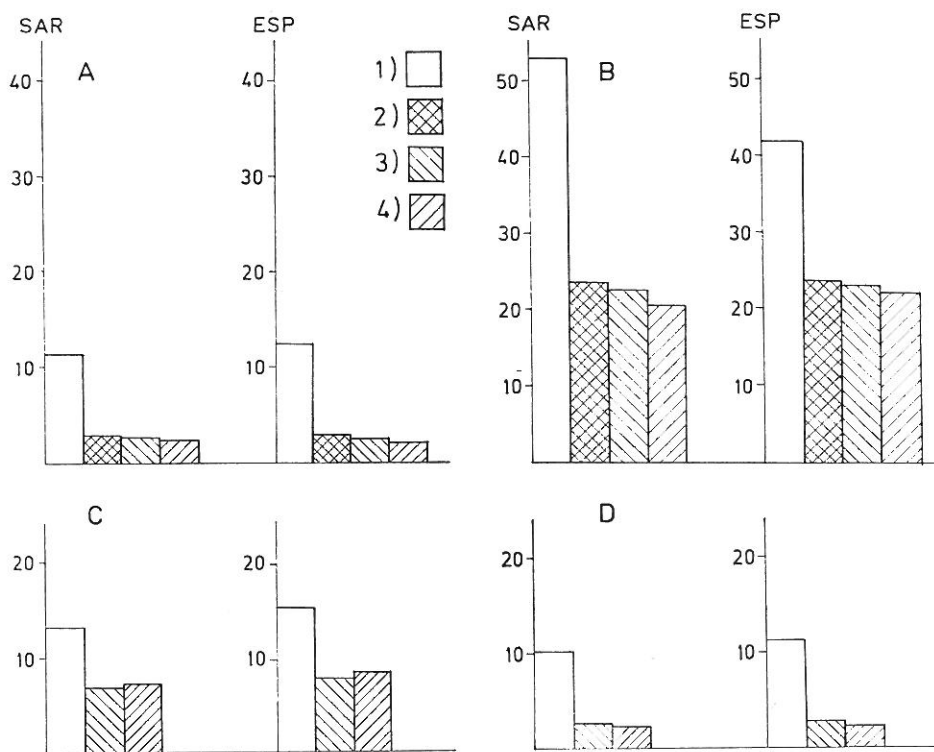
lázat

(\bar{K}_{sp}) átlagértékei és szórásai szolonyectalajok telítési kivonataiban

(1) Statistikai mutatók	(4) CaSO ₄ durvaszemcsés		CaSO ₄ × 2 H ₂ O	
	a) Összes	b) Redukált*	a) Összes	b) Redukált*
	ionaktivitásból számítva			
n	25	25	5	5
\bar{K}_{sp}	$9,21 \times 10^{-5}$	$4,78 \times 10^{-5}$	$5,07 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-5}$
s	$2,35 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$5,78 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-6}$
\bar{s}	$4,69 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-6}$	$8,24 \times 10^{-7}$
CV%	25,47	23,73	11,40	6,87

* = az ionaktivitás a szabad, töltéssel bíró ionokra vonatkozik.

szorzata az oldat ionális koncentrációjának függvénye és értéke annak értékével párhuzamosan csökken. A vizsgált öt kivonat átlagában az oldhatósági szorzat értéke $4,74 \cdot 10^{-4}$. A koncentráció függés megmarad abban az esetben is, ha az oldhatósági szorzat számításánál az ionpár koncentrációkkal redukált



4. ábra

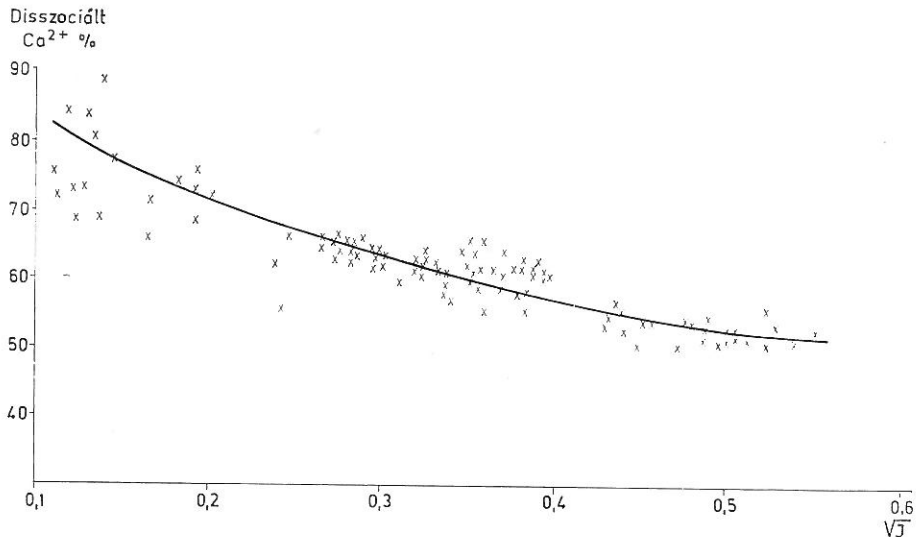
A nátrium adszorpciós arány (SAR) és a nátrium telítettség (ESP) változása CaSO₄-el telített telítési kivonatokban. Jelzéseket lásd a 3. ábrán

ionkoncentrációkból indulunk ki. Szükségszerűen az átlagérték számszerűen kisebb, nagyságrendje azonban az előzővel megegyezik (4. táblázat).

A termodinamikai oldhatósági szorzatok átlagértéke $5,07 \cdot 10^{-5}$, az átlagérték szórása viszonylag alacsony, a variációs koefficiens 11,4%. A számolt értékek, bár kis mértékben, de függenek az oldat összes ionális koncentrációjától. A redukált ionaktivitásokból számolt termodinamikai oldhatósági szorzat átlagértéke (2. modell szerint számítva) $2,68 \cdot 10^{-5}$. Az érték független az oldat ionális koncentrációjától, az átlagérték szórása alacsony, a variációs koefficiens 6,9%.

A továbbiakban a már előzőekben ismertetett koncentrációjú és kémiai összetételű talajkivonatokban egyes, a szikes talajok javítására perspektivikusan is felhasználható CaSO_4 anhidrit nyersanyagok oldhatóságát, az oldódást befolyásoló tényezőket, az oldódásnak a talaj kémiai tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgáltuk. Két szelvény mintáinak esetében megvizsgáltuk kontrollként az analitikai tisztaságú $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ oldódását is. A végzett vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a kezelt telítési talajkivonatokban mért egyensúlyi Ca-ion koncentráció 10–50-szerese az eredeti talajkivonatokban mért koncentrációknak (6. táblázat). A különböző CaSO_4 tartalmú anyagokkal telített talajkivonatok egyensúlyi Ca^{2+} -ion koncentrációja, az összes talajminta átlagából számítva analitikai tisztaságú $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ -nál $30,72 \pm 4,13$ mgeé/l, finomszemcsés anhidrit mintánál $41,89 \pm 13,14$ mgeé/l, durva szemcsés mintánál pedig $46,84 \pm 11,06$ mgeé/l (5. táblázat).

A különböző kalciumszulfát tartalmú anyagokkal telített talajkivonatok az ionpárok koncentrációinak levonása után számított Ca^{2+} és SO_4^{2-} -ionaktivitások szorzatának (termodinamikai oldhatósági szorzat) értékei az ionerősséggel nem változnak, és szórásuk is kisebb (7. táblázat). Átlagos értékük:



5. ábra

A disszociált Ca^{2+} ionok relatív mennyisége az összes kalcium %-ában a kezetlen és a kalciumszulfáttal telített telítési kivonatokban, az ionerősség függvényében

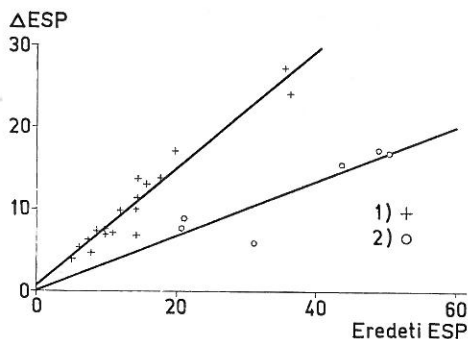
analitikai tisztaságú CaSO_4 0,5 H_2O -nál	$3,03 \cdot 10^{-5}$
finomszemcsés anhidrit mintánál	$4,23 \cdot 10^{-5}$
durva szemcsés anhidritnél	$4,78 \cdot 10^{-5}$

A kioldott CaSO_4 mennyiségét számoltuk az eredeti és CaSO_4 -ra telített talajkivonatok Ca^{2+} -ion koncentrációinak ismeretében.

A kapott kioldódott CaSO_4 mennyiség értéket, a talajkivonat eredeti szulfát koncentrációjának függvényében ábrázolva, kezdetben meredeken csökkenő, később ellaposodó, reciprok jellegű görbét kaptunk, a tiszta oldat rendszerekben megfigyelt összefüggésekhez hasonlóan. A görbe lefutása mindhárom vizsgált anyagra közel azonos, ezért csupán a durvaszemcsés anhidrittel végzett vizsgálataink grafikus ábrázolását adjuk (1. ábra).

Az oldat ionális koncentrációjának növekedésével egyenes arányban nő az egyensúlyi Ca-tartalom. A túlnyomóan szulfátos összetételű mintáknál az ionerősség növekedésével az egyensúlyi Ca^{2+} -ion koncentráció gyakorlatilag nem változik az általunk vizsgált koncentráció tartományban. Ebből a szempontból a különböző vizsgált CaSO_4 minták azonosan viselkednek (2. ábra). A talajkivonatok kalciumszulfáttal történő kezelése hatására a talajok pH-értéke és összes lúgossága csökkent, azonban ez a csökkenés néhány minta kivételével, a mérés hibahatárait nem haladja meg (3. ábra).

A CaSO_4 oldódásának eredményeképpen változott a talajban a nátrium- és kalcium ionok koncentrációjának aránya, ezzel párhuzamosan a talajkivonatokból számított Na-adszorpciós arány (SAR érték [18]). A Na-adszorpciós arány változását lényegében két tényező befolyásolja. Ezek közül az egyik a kalciumszulfát oldódása, a másik az, hogy a kalcium ionok nagyobb mértékben képeznek ionpárt, mint a Na^+ -ionok, és az ionpár képződés mértéke az oldat ionális koncentrációjának növekedésével nő. Ennek megfelelően nő a gipsz oldódása és csökken a Na-adszorpciós arány (4. és 5. ábra). A telítési kivonatokban számolt Na-adszorpciós arányokból, az ismert összefüggéssel [18] számítottuk a talajok Na-telítettségét (ESP értékét), és grafikusán ábrázoltuk a Na-telítettség változását (ΔESP) az eredeti kicserélhető $\text{Na}\%$ (eredeti ESP) függvényében (6. ábra). A grafikus ábrázolás szerint, a görbe lefutása meredekebb akkor, ha a telítési talajkivonat nem szulfátos jellegű, míg szulfátos jellegű telítési kivonatokban a függvény laposabb. A függvény érintőtangense nem szulfátos kivonatokban 0,72, szulfátos talajok telítési kivonatai-



6. ábra

A kicserélhető Na^+ relatív értékének változása (ΔESP) a talaj eredeti ESP értékének függvényében. 1. Nem szulfátos minták. 2. Szulfátos minták

ban 0,36. Ez azt jelenti, hogy a talajhoz adott, és a talaj aktuális nedvességtartalma melletti egyensúlyi talajoldatban telített oldatot képező azonos gipszmennyiség hatékonyabb akkor, ha a talaj oldatában a szulfát ionok viszonylag kis koncentrációkban fordulnak elő.

A vizsgálati adatokból levonható következtetések

A végzett vizsgálatok jól mutatják azt, hogy talajoldatok vagy talajok vizes kivonatának Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionokkal való telítődése függ a talaj eredeti tulajdonságaitól. A kalciumszulfát oldódását meghatározzák: az oldat összes ionális koncentrációja, az oldatban levő ionok milyensége és ezek hajlama az ionpár képződésre. A redukált ionaktivitásokkal számolt termodinamikai oldhatósági szorzat azonos kalciumszulfát-tartalmú anyag esetében az oldat ionális koncentrációjától gyakorlatilag független, az anyagok minőségétől függően változik. Ismerve a telítési kivonat vagy talajoldat eredeti összetételét, a talaj javításhoz felhasználandó kalciumszulfát-tartalmú anyag milyenségét, a talajoldat „gipszezés” utáni várható összetételét, ezen belül a szabad töltéssel rendelkező ionok és a képződő ionpárok koncentrációit számítani tudjuk. Ilyen jellegű számítások alkalmasak arra, hogy kiindulási alapul szolgáljanak az ioncsere egyensúlyok eltolódásának előzetes számításához.

A számítási módszer előnye esetünkben az, hogy a talaj kivonatban mért kémiai adatokból és olyan összefüggések alapján végezhető el a számítás, melynek elvi alapjai ismertek. Alkalmazásának feltételei meghatározhatóak, s kiindulásként a mért adatok mellett olyan termodinamikai mutatók szerepelnek, melyek értéke gyakorlatilag független a rendszer tulajdonságaitól, melyre alkalmazni kívánjuk.

Összefoglalás

Különböző kalciumszulfát-tartalmú anyagok (gipsz, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, finomszemcsés, illetve durvaszemcsés anhidrit) oldhatóságát vizsgáltuk különböző szikes talajok telítési kivonataiban.

Az ismert összetételű telítési kivonatokot a különböző vizsgált anyagokkal (100 ml-ként 2 g-mal) egyensúlyba hoztuk, majd a szűrletből elvégeztük a kémiai komponensek meghatározását az eredeti telítési kivonatok elemzésénél alkalmazott módszerekkel.

A kivonatok ionerőssége, ionkoncentrációja és az ionok számított aktivitási koefficienseinek ismeretében, kétféle matematikai modell alapján successzív approximációval számítottuk a kivonatok elektrolit „szerkezetét”.

Az oldhatósági szorzatokat *a*) analitikai Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -koncentráció adatokból, *b*) az ionpár koncentrációkkal redukált ionkoncentrációkból; a termodinamikai oldhatósági szorzatokat *a*) az összes *b*) a redukált ionaktivitás értékekből számítottuk.

Vizsgálataink alapján megállapítható:

1. Talajoldatok vagy talajok vizes kivonatának Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionokkal való telítődése függ a talaj eredeti tulajdonságaitól. A kalciumszulfát oldódását az oldat ionális koncentrációja, ionösszetétele és az ionok ionpárképzésre való hajlama határozza meg.

2. A Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionok összes (illetve az ionpár koncentrációkkal redukált) koncentrációi szorzatának értéke az oldat ionális koncentrációjával párhuzamosan csökken. A redukált ionaktivitásokkal számolt termodinamikai oldhatósági szorzat értéke azonos kalciumszulfát-tartalmú anyag esetében az oldat ionális koncentrációjától gyakorlatilag független, a kalciumszulfát-tartalmú anyag minőségétől függően változik.

3. A kalciumszulfát oldódásának eredményeképpen a talajkivonatok egyensúlyi Ca^{2+} -ion koncentrációja 10–50-szerese az eredeti talajkivonatokéinak. Csökkent a talajkivonatokból számított Na adszorpciós arány. Az egyensúlyi Ca-tartalom az oldat ionális koncentrációjának növekedésével egyenes arányban nő. A túlnyomórészt szulfátos összetételű mintáknál a fenti érték gyakorlatilag nem változik.

4. A telítési kivonat vagy talajoldat eredeti összetételének és a talajjavításhoz felhasználandó kalciumszulfát-tartalmú anyag milyenségének ismeretében a „gipszezés” utáni talajoldat összetétel számítható.

Ilyen jellegű számítások kiindulási alapként alkalmasak az ionseregyensúlyok eltolódásának előzetes számításához.

Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 420–426. 1971.
- [2] ANTIPOV-KARATAJEV, I. N.: Melioracija szoloncov v Sz.Sz.Sz.R. AN SSSR Moszkva. 1953.
- [3] ANTIPOV-KARATAJEV, I. N. & MAMAEVA, L. JA.: O dostupnüh laboratornüh metodah opredelenija sztepeni szoloncevatoszti pocsv. *Pocsvovedenie*. (8) 61–65. 1955.
- [4] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 288–298. 1972.
- [5] DARAB, K. & FERENZ, K.: Öntözött területek talajterképezése. *Genetikus talajterképek*. Ser. 1. No. 10. OMMI, Budapest. 1969.
- [6] DARAB, K. & RÉDLY, L.-né: Kicsérélhető Ca^{2+} és Na^{+} -ionok meghatározásának izotóphígítási módszere és összehasonlító értékelése. *Agrokémia és Talajtan*. **15**, 453–468. 1966.
- [7] DARAB, K., CSILLAG, J. & PINTÉR, I.: Elektrolitok szerkezetének vizsgálata modell-oldatokban és talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan*. **26**, 219–250. 1977.
- [8] European solonetz soils and their reclamation (Ed. I. SZABOLCS) Akadémiai Kiadó. Budapest. 1971.
- [9] A genetikus üzemi talajterképezés módszerkönyve. (Szerk.: SZABOLCS, I.) *Genetikus talajterképek*. Ser. 1. No. 9. OMMI, Budapest. 1966.
- [10] International Source Book on Irrigation and Drainage of Arid Lands in Relation to Salinity and Alkalinity. FAO/UNESCO Paris. 1967.
- [11] MARSHALL, W. L. & SLUSHER, R.: Solubility to 200 °C of Calcium Sulfate and its Hydrates in Sea Water and Saline Water Concentrates, and Temperature-Concentration Limits. *J. Chem. Eng. Data*. **13**, 83–93. 1968.
- [12] MINKIN, M. B., JENDOVICKIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Asszociacija ionov v pocsvennüh raszovorah. *Pocsvovedenie* (2) 49–58. 1977.
- [13] Modelling of soil salinization and alkalization processes. (Ed: KOVDA, A. V. & SZABOLCS, I.) *Agrokémia és Talajtan*. **28**, Suppl. 1979.
- [14] NAKAYAMA, F. S.: Calcium complexing and enhanced solubility of gypsum in concentrated sodium salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 881–884. 1971.
- [15] NAKAYAMA, F. S. & RASNICK, B. A.: Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Anal. Chem.* **39**, 1022–1023. 1967.
- [16] SZABOLCS, I. (Ed.): Salt affected soils in Europe. *Mart. Nijhoff-The Hague and Res. Inst. Soil Sci. and Agric. Chem. of the Hungarian Acad. Sci.* Budapest. 1974.

- [17] Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. (Szerk.: BALLENEGGER, R. & DI GLÉRIA, J.) Mezőgaz. Kiadó. Budapest. 1962.
 [18] USDA Handbook No 60. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils (Ed: RICHARDS, L. A.) USDA. Washington. 1954.

Érkezett: 1978. november 15.

Calcium-Sulphate Solubility in the Saturation Extracts of Salt-Affected Soils

K. DARAB, M. RÉDLY and J. CSILLAG

Research Institute for Water Resources, and Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The solubilities of chemical amendments containing calcium-sulphate (gypsum, calcium-sulphate hemihydrate and calcium-sulphate anhydrite) were investigated in the saturation extracts of salt-affected soils. The soils differed in the concentration and chemistry of salts soluble in water. They had different degree of sodium saturation in their accumulation horizons (Table 1. and 2.).

The extracts were saturated with the calcium-sulphate of gypsum, hemihydrate and anhydrite. The chemical compositions of equilibrium solutions were determined by the same methods which were applied for the analysis of original soil saturation extracts.

The ionic composition of electrolytes was computed on the basis of two different models, with the method of successive approximation, taking into account the ionic strength of solution, the concentrations and activity coefficients of ions in the soil extracts (Table 3.). The solubility product and the thermodynamic solubility product of calcium-sulphate were calculated from the concentrations and activities of sulphate and calcium ions, without and with the application of the ion-pair formation model. The ion concentrations and activities were indicated after subtracting the concentrations of the ion-pairs as "reduced" concentrations and activities (Table 4. and 7.).

The analytical data proved, that the dissolution of calcium-sulphate in soil solution and soil water extracts depends on the chemistry of the soil. In the saturated solutions the concentrations of calcium and sulphate ions are influenced by the stability of the ion-pairs formed in the solution, and the ionic composition of soil water extracts. The value of the solubility product calculated from the total and reduced concentrations of calcium and sulphate ions, decreases with that of the total ionic concentration of the solution.

The thermodynamic solubility product calculated from the reduced activities of the ions is practically independent of the ionic concentration of the solution, but it depends on the kind of material containing calcium-sulphate.

The equilibrium concentration of calcium in calcium-sulphate saturated soil water extracts may surpass the concentration measured in the original solution in a magnitude. It increases with the increase of the total ionic concentration in solution being poor in sulphate and a relative stable concentration of calcium ion can be assured in a solution dominated by sulphate salts. The sodium adsorption ratio (SAR value) is usually lower in the calcium-sulphate saturated solution than in the original one. The change in the SAR value depends on the chemistry of the original solution.

Determining the total salt concentration and the chemical composition of salts in the original solution, the gypsum-requirement and the composition of soil solution can be calculated after saturating it with calcium-sulphate. These types of calculations are suitable for predicting the changes of ion exchange equilibria due to the soil amelioration.

Table 1. Chemical composition of saturation extracts in the investigated profiles of salt-affected soils. (1) Number of profile and depth of sampling, cm. (2) EC, mmhos/cm.

Table 2. Data of sodium saturation in the investigated profiles. (1) Number of profile and depth of sampling, cm. (2) Exchangeable sodium, meq/100 g soil. (3) CEC. (4) ESP.

Table 3. Concentration of the "free" dissociated ions in saturation extracts calculated by applying two different models of ion-pair formation, mol/l · 10³. (1) Depth of sampling. Saturation extracts (A), before and (B), after saturation with CaSO₄.

Table 4. The solubility product of calcium-sulphate in soil extracts saturated with gypsum. (1) Ionic strength, *a*) Total, *b*) Reduced* (computed with the application of model 1. and 2.). (2) Solubility product $\cdot 10^4$. (3) Thermodynamic solubility product $\cdot 10^3$.

* = reduced ion concentration: $C_{i(\text{total})} - \sum_{j=1}^n C_{ij(\text{ion-pair})}$. n = Number of the formed ion-pairs; C_{ij} : concentration of ion-pair.

Table 5. Chemical composition of soil extracts saturated with the calcium-sulphate of different chemical amendments. (1) Number of profile and depth of sampling, cm. Saturated with (2) Analytical $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. (3) Fine-grained activated CaSO_4 . (4) Coarse-grained activated CaSO_4 .

Table 6. The averages of ion concentrations in the saturation extract of investigated soil profiles. (0) Original equilibrated with, (1) analytical $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, (2) fine-grained activated CaSO_4 , (3) coarse-grained activated CaSO_4 . 1. Treatment. 2. Number of profile.

Table 7. The means of CaSO_4 thermodynamic solubility products and their standard deviations determined in the saturation extracts of solonetz soils. (1) Statistical elements. (2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$: *a*) Total, *b*) Reduced. (3) CaSO_4 fine-grained. (4) CaSO_4 coarse-grained. (5) Gypsum. (2,3,4,5: calculated from ion activities. * = the ion activity related to the concentration of free dissociated ions).

Fig. 1. The amount of CaSO_4 dissolved from the coarse-grained CaSO_4 as a function of the original SO_4^{2-} content in the saturation extract: X = original SO_4^{2-} content, mg/kg; y = dissolved CaSO_4 , mg/kg.

Fig. 2. Equilibrium concentration of calcium ion as a function of ionic strength of soil saturation extracts treated with coarse-grained CaSO_4 . 1. Samples poor in sulphates. 2. Samples rich in sulphates. X = the square root of the ionic strength in the saturation extract, mol/l. Y = Equilibrium concentration of Ca^{2+} , mol/l.

Fig. 3. The changes in pH values and alkalinities of soil saturation extracts after treatment with CaSO_4 containing materials. *A*) Crusty meadow solonetz; *B*) Solodized crusty meadow solonetz; *C*) Meadow solonetz; *D*) Meadow solonetz. In soil saturation extract: (1) Original, treated with (2) analytical $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. (3) Fine-grained CaSO_4 . (4) Coarse-grained CaSO_4 .

Fig. 4. The changes in SAR and ESP values in soil extracts saturated with CaSO_4 .

Fig. 5. The amount of dissociated Ca^{2+} ions in the percentage of total calcium concentration as a function of the ionic strength in the original solutions, and solutions treated with CaSO_4 . X = "I" mol/l; Y = Ca^{2+} dissociated.

Fig. 6. The change of ESP value as a function of the original value of ESP in samples (1) poor in sulphates (2) rich in sulphates.

Löslichkeit von Ca-Sulphaten in den Sättigungsextrakten von Salzböden

K. DARAB, M. RÉDLY und J. CSILLAG

Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft, und Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrilkulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Es wurde die Löslichkeit von chemischen Verbesserungsmitteln, die Ca-Sulfate (Gips, Ca-Sulfat-Haemihydrat und Ca-Sulfat-Anhydrit) enthielten, in den Sättigungsauszügen von Salzböden untersucht. Die Böden unterschieden sich in der Konzentration und der chemischen Zusammensetzung ihres wasserlöslichen Salzgehaltes. Der Sättigungsgrad an Na war in den Akkumulationshorizonten verschieden. (Tab. 1. und 2.).

Die Auszüge waren mit den Ca-Sulfat-Formen Gips, Haemihydrat und Anhydrit gesättigt. Die chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen wurde mittels der gleichen Methode, die bei der Analyse der ursprünglichen Bodensättigungsextrakte verwendet wurde, bestimmt.

Die Ionenzusammensetzung der Elektrolyte wurde aufgrund von zwei verschiedenen Modellen, mittels der Methode der successiven Annäherung berechnet, indem die Ionenstärke der Lösung, die Konzentrationen und die Aktivitätskoeffizienten in Betracht genommen wurden (Tab. 3.). Das Löslichkeitsprodukt und das thermodynamische Lös-

lichkeitsprodukt des Ca-Sulfates wurde aus der Konzentration und der Aktivität der Sulfat- und Kalziumionen berechnet, ohne und mit Anwendung des Modells der Ionenpaarbildung. Die Konzentrationen und Aktivitäten wurden nach Abzug der Ionenpaare als »reduzierte« Konzentrationen und Aktivitäten bezeichnet (Tab. 4. und 7.).

Die analytischen Angaben bewiesen, dass die Lösung von Ca-Sulfat in der Bodenlösung und in Bodenwasserausgüssen von den chemischen Vorgängen im Boden abhängt. Die Konzentration von Ca- und SO_4 -Ionen in den gesättigten Lösungen wird durch die Ionenkonzentrationen und die Ionenzusammensetzung der Wasserextrakte von Böden und durch die Stabilität der Ionenpaare, die sich in der Lösung gebildet hatten, beeinflusst. Der Wert des Löslichkeitsproduktes, berechnet aus den gesamten und reduzierten Konzentrationen der Ca- und SO_4 -Ionen, sinkt mit der Abnahme der gesamten Ionenkonzentration der Lösung.

Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt, berechnet aus den reduzierten Aktivitäten der Ionen, ist praktisch unabhängig von der Ionenkonzentration der Lösung, hängt aber von der Art des Ca-Sulfat enthaltenden Materials ab.

Die Gleichgewichtskonzentration der mit Ca-Sulfat gesättigten Bodenwasserextrakte kann die Konzentration in der ursprünglichen Lösung eine Größenordnung überschreiten. Sie steigt mit der Zunahme der gesamten Ionenkonzentration in der an Sulfaten armen Lösung an. Eine relativ stabile Ca-Ionenkonzentration kann in einer Lösung in der Sulfat-Salze dominieren gesichert werden.

Das Na-Adsorptionsverhältnis (NAV-Wert) ist meist niedriger in der durch Ca-Sulfate gesättigten Lösung als in der ursprünglichen. Der Wechsel im NAV-Wert hängt von den chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Lösung ab.

Wenn die gesamte Salzkonzentration und die chemische Zusammensetzung der Salze in der ursprünglichen Lösung bestimmt sind, kann der Gips-Bedarf und die Zusammensetzung der Bodenlösung nach Sättigung mit Ca-Sulfat berechnet werden. Diese Berechnungsarten sind zur Hervorsage der mit der Bodenverbesserung verbundenen Veränderung in den Ionenaustauschgleichgewichten geeignet.

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung von den Sättigungsextrakten in den untersuchten Profilen von Salzböden. (1) Nummer des Profils und Tiefe der Probenahme, cm. (2) Spezifische Leitfähigkeit, mmhos/cm .

Tab. 2. Angaben über die Na-Sättigung in den untersuchten Profilen. (1) Nummer des Profils und Tiefe der Probenahme, cm. (2) Austauschbares Na, mval/100 g Boden . (3) AK. (4) ANP.

Tab. 3. Konzentration der »frei« dissoziierten Ionen in Sättigungsextrakten berechnet durch Anwendung zweier verschiedener Modelle der Ionenpaarbildung, $\text{mol/l} \cdot 10^3$. (1) Tiefe der Probenahme. Sättigungsextrakte vor (A) und nach (B) einer Sättigung mit CaSO_4 .

Tab. 4. Das Löslichkeitsprodukt von Ca-Sulfat in Bodenextrakten gesättigt mit Gips. (1) Ionenstärke, a) gesamte, b) reduzierte* (berechnet unter Anwendung der Modelle 1. und 2.). (2) Löslichkeitsprodukt $\cdot 10^4$. (3) Thermodynamisches Löslichkeitsprodukt $\cdot 10^5$. * = Reduzierte Ionenkonzentration: $C_{i(\text{gesamte})} - \sum_{j=1}^n C_{ij}(\text{Ionenpaare}) \cdot n$ = Anzahl der

entstandenen Ionenpaare; C_{ij} : Konzentration der Ionenpaare.

Tab. 5. Chemische Zusammensetzung von Bodenextrakten gesättigt mit Ca-Sulfaten von verschiedenen chemischen Meliorationsmitteln. (1) Nummer des Profils und Tiefe der Probenahme, cm. Gesättigt mit (2) analytisch reinem $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$; (3) feinkörnigem, aktiviertem CaSO_4 ; (4) grobkörnigem, aktiviertem CaSO_4 .

Tab. 6. Durchschnittliche Ionenkonzentrationen in den Sättigungsextrakten der untersuchten Bodenprofile. (0) Ursprünglich im Gleichgewicht mit (1) analytisch reinem $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$; (2) feinkörnigem aktiviertem CaSO_4 ; (3) grobkörnigem aktiviertem CaSO_4 . a) Behandlung. b) Nummer des Profils.

Tab. 7. Mittelwerte der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte von CaSO_4 und ihre Streuung, bestimmt in den Sättigungsextrakten von Solonetzböden. (1) Statistische Elemente. (2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$: a) gesamt, b) reduziert. (3) CaSO_4 feinkörnig. (4) CaSO_4 grobkörnig. (5) Gips. (2,3,4,5: berechnet aus Ionenaktivitäten.) * = Ionenaktivität bezogen auf die Konzentration von frei dissoziierten Ionen.

Abb. 1. Menge des CaSO_4 gelöst aus dem grobkörnigem CaSO_4 als Funktion des ursprünglichen SO_4^{2-} -Gehaltes in dem Sättigungsextrakt. X = ursprünglicher SO_4^{2-} -Gehalt, mg/kg ; y = gelöstes CaSO_4 , mg/kg .

Abb. 2. Gleichgewichtskonzentration der Ca-Ionen als Funktion der Quadratwurzel der Ionenstärke der gesättigten Bodenextrakte, behandelt mit grobkörnigem CaSO_4 . 1.

Пробы с низким содержанием сульфата. 2. Пробы с высоким содержанием сульфата. $X = \sqrt{\text{концентрация ионов кальция в насыщенном экстракте, моль/л}}$. $Y = \text{концентрация ионов кальция в исходной пробе, моль/л}$.

Abb. 3. Изменение pH-значения и жесткости насыщенных почвенных экстрактов после обработки с CaSO_4 содержащим материалом. А) Вересковый дерново-подзолистый почвенный тип; В) Солончак, вересковый дерново-подзолистый почвенный тип; С) дерново-подзолистый почвенный тип; D) дерново-подзолистый почвенный тип. В насыщенном почвенном экстракте: (1) первоначально обработано (2) аналитически чистым $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; (3) мелкозернистым CaSO_4 ; (4) крупнозернистым CaSO_4 .

Abb. 4. Изменения значений NAV- и ANP-значений в почвенных экстрактах, насыщенных с CaSO_4 .

Abb. 5. Количество диссоциированных Ca^{2+} -ионов в % от общей концентрации кальция в насыщенном почвенном экстракте как функция жесткости исходной и обработанной CaSO_4 проб. $X = \text{жесткость, моль}$; $Y = \text{жесткость диссоциированных ионов}$.

Abb. 6. Изменение значения ANP как функция исходного значения ANP проб (1) с низким, (2) с высоким содержанием сульфата.

Вычисление растворимости сульфата кальция в насыщенных вытяжках засоленных почв

К. ДАРАБ, М. РЭДЛИ и Ю. ЧИЛЛАГ

Научно-Исследовательский Институт Водного Хозяйства и Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии ВАН, Будапешт

Резюме

Изучали растворимость материалов, содержащих различное количество сульфата кальция (гипс, мелкозернистый или крупнозернистый ангидрит $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) в насыщенных вытяжках различных засоленных почв (Таб. 1, 2).

Зная ионную силу, концентрацию вытяжки и коэффициенты ионной активности, на основании двух математических моделей сукцессивной аппроксимацией вычислили «структуру» электролитов вытяжек (Таб. 3).

Насыщенные вытяжки известного состава привели в равновесие, добавляя различные исследуемые материалы (2 г на каждые 100 мл), затем в фильтрате определили содержание химических компонентов методами, обычно используемыми для анализа насыщенных вытяжек (Таб. 5, 6).

Произведения растворимости рассчитали а) по данным аналитической концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} , б) по ионной концентрации редуцированной концентрацией ионных пар; произведение термодинамической растворимости а) по величинам общей и б) редуцированной ионной активности (Таб. 4, 9).

На основании полученных результатов сделали следующие выводы:

1. Насыщаемость почвенных растворов или водных вытяжек почвы ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} зависит от исходных свойств почвы. Растворимость сульфата кальция определяется ионной концентрацией раствора, ионным составом и склонностью к образованию ионных пар.

2. Величина произведения общей (или редуцированной концентрациями ионных пар) концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (произведение растворимости) снижается параллельно снижению ионной концентрации раствора. Величина произведения термодинамической растворимости, рассчитанная по редуцированной ионной активности, в случае материалов с одинаковой концентрацией сульфата кальция, практически не зависит от ионной концентрации раствора и изменяется от качества материала, содержащего сульфат кальция.

3. В результате растворимости сульфата кальция равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в почвенной вытяжке в 10—50 раз превышает их концентрацию в исходной вытяжке. Снижается адсорбционное соотношение натрия, рассчитанное по результатам анализа насыщенной вытяжки. Содержание равновесного кальция повышается по мере увеличения ионной концентрации раствора, в образцах в основном сульфатного состава вышеуказанная величина практически остается неизменной (Рис. 1, 2, 4).

4. Зная исходный состав насыщенной вытяжки или почвенного раствора и качество материала, содержащего сульфат кальция и используемого для мелиорации почв, можно рассчитать химический состав почвенного раствора после проведения гипсования. Подобного рода расчеты могут составлять основу для предварительного расчета смещения ионнообменного равновесия. (Таб. 6.)

Табл. 1. Анализ насыщенной вытяжки изученных засоленных почв. (1) Почвенный разрез и глубина взятия образцов в см. (2) Электропроводность ммхос/см ЕС 25 С°.

Табл. 2. Некоторые химические свойства изученных почв и условия адсорбции. (1) Почвенный разрез и глубина взятия образцов в см. (2) Ионы обменного натрия мг.экв/100 г почвы. (3) Ёмкость поглощения, мг.экв/100 г. (4) Процент обменного натрия.

Табл. 3. «Свободная» концентрация диссоциированных ионов в насыщенной вытяжке сульфатного солонца, рассчитанная по моделям 1. и 2. (1) Глубина взятия образцов. А) Исходные вытяжки. В) Вытяжки насыщенные гипсом.

Табл. 4. Произведение растворимости гипса, рассчитанное по результатам анализа вытяжки насыщенной гипсом. (1) Ионная сила. (2) Произведение растворимости рассчитанное по ионной концентрации. (3) Произведение термодинамической растворимости рассчитанное по ионной активности. а) Общая, б) Редуцированная, расчитано по программам 1. и 2. $X =$ редуцированная ионная концентрация: C_i (общая) — C_{ij} (ионных пар), $p =$ = число образуемых ионных пар, $C_{ij} =$ концентрация ионных пар.

Табл. 5. Анализ насыщенных почвенных вытяжек обогащенных различными образцами гипса. (1) Почвенный разрез и глубина взятия образцов в см. (2) При насыщении аналитически чистым $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. (3) При насыщении мелкозернистым активированным ангидритом. (4) При насыщении грубозернистым активированным ангидритом.

Табл. 6. Средние концентрации ионов в исходных (0) вытяжках, а также вытяжках насыщенных аналитически чистым $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. (1), мелкозернистым (2) и крупнозернистым (3) ангидритом. (1) Вариант. (2) Номер разреза.

Табл. 7. Средние величины и рассеивание величин произведения термодинамической растворимости (K_{sp}) различных гипсовых материалов в насыщенных вытяжках солонцов. (1) Статистические показатели. (2) $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. (3) Мелкозернистый ангидрит. (4) Грубозернистый ангидрит. (5) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. а) Всего. б) Рассчитано по редуцированной ионной активности. $x =$ ионная активность относится к свободным ионам.

Рис. 1. Количество растворенного грубозернистого ангидрита в зависимости от исходного содержания в вытяжке ионов SO_4 . По горизонтальной оси: исходное содержание SO_4^{2-} по горизонтальной оси: исходное содержание SO_4^{2-} в мг/кг почвы. По вертикальной оси: растворенный $CaSO_4$ мг/кг почвы.

Рис. 2. Равновесная концентрация Ca^{2+} в почвенных вытяжках насыщенных грубозернистым ангидритом в зависимости от ионной силы вытяжки. 1. Несульфатные образцы. 2. Сульфатные образцы. По вертикальной оси: равновесная концентрация Ca^{2+} моль/л.

Рис. 3. Изменение величин рН и общей щелочности в вытяжках насыщенных различными гипсовыми материалами. А) Корковый луговой солонец. В) Осолоделый корковый луговой солонец. С) Средний луговой солонец. D) Средний луговой солонец. 1. В исходной вытяжке. 2. В вытяжке насыщенной аналитически чистым $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. (3) В вытяжке насыщенной мелкозернистым ангидритом. 4. В вытяжке насыщенной грубозернистым ангидритом.

Рис. 4. Адсорбционное соотношение натрия (SAR) и насыщенность натрием (ESF) в вытяжках насыщенных гипсом. Обозначения смотри на рисунке 3.

Рис. 5. Относительное содержание диссоциированных ионов Ca^{2+} в процентах от общей ионной концентрации кальция в необработанных и насыщенных гипсовым материалом вытяжках, в зависимости от ионной силы. По вертикальной оси: диссоциированный Ca^{2+} .

Рис. 6. Относительное изменение содержания ионов обменного натрия (ΔESP) в зависимости от исходной величины ESP. По горизонтальной оси: исходная ESP. 1. Несульфатные образцы. 2. Сульфатные образцы.