

Kalciumszulfát-tartalmú anyagok oldódásának vizsgálata és számítása számítógépes modellel

DARAB KATALIN és CSILLAG JULIANNA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A szikes talajok javításához hosszú idő óta és eredményesen használnak kalciumszulfát-tartalmú javítóanyagokat, elsősorban gipszet, de esetenként gipszanhidritet is. Hatásuk részben talajfizikai, részben talajkémiai, részben fiziológiai. Ezek a hatások a következők:

– Abban az esetben, ha a talajban lúgosan hidrolizáló nátriumsók vannak, azokat a kalcium-szulfát részben, vagy egészben semlegesíti, a talaj pH-értékét csökkenti. Ez jellemző reakció szódás szoloncsákok, szódás szoloncsák szolonyecek, és szódás szoloncsákos szolonyecek javításánál.

– Szolonyec talajok esetén az oldódó kalcium-szulfát a talaj folyadékfázisában az ionok koncentráció-arányát a Ca^{2+} -ionok javára tolja el. Lehetővé teszi ezáltal a talajrészecskék felületén megkötött nátriumionoknak kalciumionokra történő kicserélését. A kicserélhető Na^{+} -ionok abszolút és relatív mennyiségének csökkenésekor mérséklődik a talaj kolloid részecskéinek diszperzitása, csökken duzzadóképesége, s ezáltal a talaj fizikai, vízház-tartási tulajdonságai javulnak.

– A talaj oldatában a kalciumionok arányának növekedése javítja a növények Ca-ellátottságát.

A kalciumszulfát-tartalmú anyagok talajjavító anyagként történő felhasználásánál előnyös, hogy azok a vízben közepesen oldódó anyagok közé tartoznak. A különböző kalciumszulfát-tartalmú javítóanyagok lehetnek ásványi eredetűek, vagy ipari melléktermékek. Ezeket a javítandó talaj felső 10-20 cm-es rétegébe keverik. Száraz éghajlatú helyeken, öntözési viszonyok között esetenként az öntözővízhez keverve, azzal együtt adagolják. Egyes szikes talajoknál a javítandó talaj gipszkészletét hasznosítják. Ez történhet egyszerű kilúgzással, savas anyagok /pl. ipari melléktermékek/ adagolásával, a gipszes réteg és a felette levő szikes talajszint mechanikus összekeverésével, plantázs szántással /ÁBRAHÁM, 1970; ÁBRAHÁM és BOCSKAI, 1971; KANWAR és BHUMBLA, 1969; LOVEDAY, 1985; SZABOLCS, 1971/.

A javítóanyag adagjának meghatározására és számítására többféle eljárás ismert. Ezek közül legáltalánosabb az, mely a talaj kicserélhető Na^{+} -ionjainak mennyiségét, kation adszorpciós kapacitását és a javítandó talajréteg tömegét veszi figyelembe /ANTIPOV-KARATAJEV, 1953; SOIL SURVEY, 1974/. Azoknál a talajoknál, melyek lúgosan hidrolizáló Na-sókat tartalmaznak, a kicserélhető Na⁺-ionok és a Na_2CO_3 - NaHCO_3 mennyiségét együttesen veszik figyelembe a

javítóanyag mennyiségének számításánál /ABROL et al., 1975; ÁBRAHÁM és BOCSKAI, 1971; CHAUHAN és CHAUHAN, 1984; HERKE, 1957; SOIL SURVEY, 1974/.

Ismertek bizonyos közelítő eljárások is. Ilyen például:

- A javítandó talaj bemért néhány grammos mennyiségét a javítóanyag /gipsz/ telített vizes oldatával kezelik, s az oldat Ca^{2+} + Mg^{2+} -ion-koncentrációjának csökkenéséből számítják a javítóanyag dózisát /In: RICHARDS, 1954/.

- Az ülepítési eljárásnál a javítandó talaj néhány grammos mennyiségéhez a javítóanyag ismert töménységű, rendszerint telített vizes oldatát adják növekvő térfogatban. A javítóanyag mennyiségét a pH-érték 8,2-re való csökkentéséhez, ill. a vizes talajszuszpenzió kitisztulásához szükséges oldat térfogatából és koncentrációjából számítják /cit. in: BALLENEGGER és DI GLÉRIA, 1962/.

A javítóanyag adagjának számításánál, várható hatékonyságának előzetes becslésénél többnyire figyelmen kívül hagyják, hogy a szervesetlen ásványi sók oldódását vizes elektrolitoldatban befolyásolja az oldat ionkoncentrációja és az oldatban levő sók kémiai összetétele /RÉDLYI et al., 1980/. A talajoldat összes koncentrációjának növekedésével nő a talajban levő, vagy javítóanyagként a talajba vitt kalcium-szulfát oldhatósága, a telített oldat abszolút és relatív Ca^{2+} -ion-koncentrációja. Az oldat összes ionkoncentrációjának növekedése ellenére csökken a szervesetlen disszociálódó sók oldódása, ha az elektrolitoldat már tartalmazza az oldódó só kationját, vagy anionját.

A közös és idegen ionok hatását a gipsz oldhatóságára vizes sóoldatokban, talajoldatban, vizes talajkivonatokban több közlemény tárgyalja /BENNETT és ADAMS, 1972; DARAB et al., 1979; DENMAN, 1961; DUITT és DONEEN, 1963; MARSHALL et al., 1964; MURATOVA et al., 1980; NAKAYAMA, 1971a, 1971b; SZABOLCS és DARAB, 1980; TANJI, 1968, 1969; YEATTS és MARSHALL, 1969/.

Számítógépes modelleket is kifejlesztettek a gipsz oldódásának vizsgálatára többkomponensű elektrolitoldatokban /In: CSILLAG, 1979/. A vizes sóoldatokban oldódó gipsz mennyiségét számítják MARSHALL és SLUSHER /1968/, NAKAYAMA /1971b/, valamint TANJI /1968, 1969/, s a sóoldatokban a szulfát komponensű ionpárok képződését is figyelembe veszik. PONIZOVSKIJ és PACSEPSZKIJ /1979/ ötkomponensű vizes sóoldatokban a Harned-féle empirikus összefüggést alkalmazó, és nem a Bjerrum-elméleten alapuló, ionpárképződést figyelembe vevő modellel számítja a gipsz oldódását.

Talajoldatban és vizes talajkivonatokban DUITT és DONEEN /1963/, MIRONENKO és munkatársai /1981/, MURATOVA és munkatársai /1980/, OSTER és MCNEAL /1971/, TANJI és munkatársai /1967, 1972/ számították a gipsz oldódását. OSTER és MCNEAL /1971/, SOKOLENKO /1986/, valamint TANJI és munkatársai /1967/ a talaj nedvességtartalma és a gipsz oldódása közötti összefüggést vizsgálták számítógépes modelljükkel.

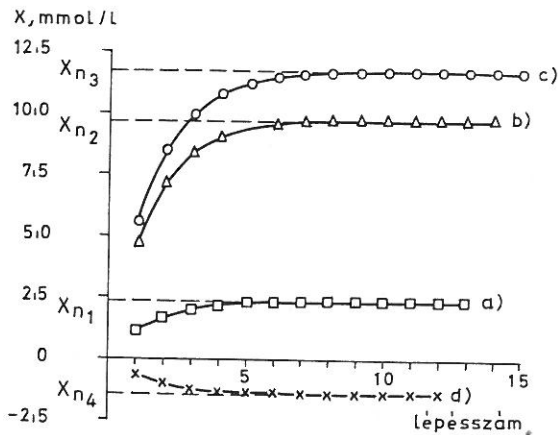
Vizsgálataink során kísérletekkel és számításokkal kívántuk igazolni, hogy a kalciumszulfát-tartalmú javítóanyagok adagjának számításánál és hatékonyságának becslésénél nem elegendő a talaj nátrium-telítettségének csökkenését és az ehhez szükséges kalcium-szulfát mennyiségét megadni, hanem figyelembe kell venni a talaj oldható sókészletének mennyiségét és milyenségét is. Számítógépes modellt fejlesztettünk ki ezért a gipsz, a hemihidrát és a különböző anhidrit anyagok vizes sóoldatokban, talajoldatban, ill. vizes talajkivonatokban történő oldódásának számítására, az oldatban levő ionok elektrosztatikai kölcsönhatásai, ill. a közös és idegen ionok oldásra gyakorolt hatásának vizsgálatára. A számított értékeket összehasonlítottuk a kísérletek során mért adatokkal.

Anyag és módszerek

Réti szolonyec talajok /réti szolonyec: Mezőtúr-102; közepes réti szolonyec: Cegléd-16, Cegléd-22; kerges réti szolonyec: Mezőtúr-II és szolgyos kerges réti szolonyec: Hortobágy-II/ genetikai szintjeiből vett minták szokásos módon készített telítési kivonataiban /RICHARDS, 1954/ mértük az analitikai tisztaságú gipsz és hemihidrát, valamint finom- és durvaszemcsés ásványi eredetű, mechanikailag előkezelt anhidritek oldódását. Kísérleteink során 100 ml telítési kivonatot minden esetben 2-2 g kalcium-szulfáttal kezeltünk, és mértük a kezelés után leszűrt oldatok Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -koncentrációit. A talajok jellemzését, a kísérlet részletes leírását és az elemzési adatokat korábbi közleményünkben adtuk meg /DARAB et al., 1979/.

A kalcium-szulfátnak a talajkivonatokban telítés után mért koncentrációit összehasonlítottuk a számítógépes modellünkkel kapott megfelelő értékekkel. A modell figyelembe veszi az oldódás és ionpároképződés egyensúlyainak fizikai-kémiai törvényszerűségeit. /A programot PL/1, PASCAL és BASIC programnyelven írtuk ESZR-40, IBM PC és ZX SPECTRUM számítógépre PINTÉR ISTVÁN számítástechnikai munkatárs segítségével, melyért ezúton is köszönetünket fejezzük ki./

A modell kiinduló adatai az eredeti /kalcium-szulfáttal nem kezelt/ oldat Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} és Cl^- ionkoncentrációi, melyeket a szokásos kémiai módszerekkel határoztunk meg /RICHARDS, 1954/. Az oldat telítési koncentrációját az oldódó só termodinamikai oldhatósági szorzata segítségével fokozatos közelítéssel számoljuk /1. ábra/. Minden iterációs ciklus tartalmazza az oldat tényleges elektrolit-összetételét számító /az oldatban levő ionok elektrosztatikai kölcsönhatásait figyelembe vevő/ szubrutint is /CSILLAG és DARAB, 1985/.



1. ábra

Az oldódó, illetve kicsapódó kalcium-szulfát mennyiségének $|X|$ növekedése az iterációs lépések során négy talajkivonat esetében. *Oldódás:* Mezőtúr-102. szelvény: a/ szintmélység 40-60 cm; b/ 80-100 cm; c/ 120-140 cm. *Kicsapódás:* d/ Talajoszlop modellkísérlet /RÉDLY és DARAB, 1981/ talajoldat adatából. X_n : az oldat telítéséhez szükséges kalcium-szulfát mennyisége /az oldódó, ill. kicsapódó javítóanyag mennyisége a program n-edik lépésében/. n: lépésszám

A számítógépes modell bemenő adatai:

1. A talajkivonatok mért ionkoncentrációi;
2. A kalcium-szulfát termodinamikai oldhatósági szorzata /pl. gipsz esetén $K_{sp} = 2,55 \cdot 10^{-5}$ /;
3. A képződő ionasszociátumok termodinamikai disszociációállandóit jellemző pK_d -értékek /SILLÉN és MARTELL, 1964/:
 CaHCO_3^+ : 1,26; MgHCO_3^+ : 1,16; NaHCO_3^0 : -0,25;
 CaSO_4^0 : 2,31; MgSO_4^0 : 2,36; NaSO_4^- : 0,72;
4. Az ionok aktivitási koeficiensei.

Eredmény adatok:

1. Az oldódó kalcium-szulfát mennyisége; az oldat Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -koncentrációjának növekedése;
2. A kalcium-szulfáttal telített oldat összetétele:
a/ az ionasszociátumok koncentrációja;
b/ a szabad /ionpárban nem kötött, hidratált/ ionok koncentrációja és aktivitása.

Gipsszel kezelt szikes talajjal végzett oszlop modellkísérletben /RÉDLY és DARAB, 1981/ a számítási modellel egyes esetekben kalcium-szulfát kicsapódását is tudtuk számítani /l. ábra/.

A kalcium-szulfát oldódását számító egyenlet levezetése

A kalcium-szulfáttal telített oldatot a vegyület termodinamikai oldhatósági szorzatával jellemezzük:

$$K_{sp, \text{CaSO}_4} = (\text{Ca}^{2+})_{f,g} \cdot (\text{SO}_4^{2-})_{f,g} = [\text{Ca}^{2+}]_{f,g} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{f,g} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad /1/$$

ahol: () : ionaktivitást,
[] : ionkoncentrációt jelöl, mol/l-ben;
 γ : az adott ion aktivitási koeficiense;
g : indexként használva a kalcium-szulfáttal való kezelés utáni értéket jelöli;
f : index a szabad ionok koncentráció, ill. aktivitás-értékeit jelöli /CSILLAG és DARAB, 1985/.

A kalcium-szulfáttal telített oldatban a szabad Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionkoncentráció értékeit a kalcium- és szulfáttartalmú ionpároknak a mért /összes vagy "totál"/ ionkoncentrációkból való levonásával nyerjük:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{f,g} &= [\text{Ca}^{2+}]_{t,g} - \Sigma c_{ip, \text{Ca},g} \\ [\text{SO}_4^{2-}]_{f,g} &= [\text{SO}_4^{2-}]_{t,g} - \Sigma c_{ip, \text{SO}_4,g} \end{aligned} \quad /2/$$

ahol: a t, g index a kalcium-szulfáttal kezelt oldat összes, "totál", /az ionpár-koncentrációkat is tartalmazó/ kalcium- és szulfát-koncentrációit jelöli. Ez utóbbiakat az eredeti oldatban oldódó kalcium-szulfát /X; mol/l/ segítségével számítjuk:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{t,g} &= [\text{Ca}^{2+}]_{t,o} + X \\ [\text{SO}_4^{2-}]_{t,g} &= [\text{SO}_4^{2-}]_{t,o} + X \end{aligned} \quad /3/$$

ahol: a t, o index a kezeletlen, eredeti oldat összes kalcium- és szulfát-koncentrációit jelöli.

A /2/ és /3/ egyenletet az /1/ egyenletbe helyettesítve, kapjuk:

$$\begin{aligned} K_{\text{spCaSO}_4} &= \{[\text{Ca}^{2+}]_{t,g} - \Sigma c_{\text{ipCa},g}\} \cdot \{[\text{SO}_4^{2-}]_{t,g} - \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g}\} \cdot \\ &\cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}{}_{f,g} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}{}_{f,g} = \{[\text{Ca}^{2+}]_{t,o} + X - \Sigma c_{\text{ipCa},g}\} \cdot \\ &\cdot \{[\text{SO}_4^{2-}]_{t,o} + X - \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g}\} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}{}_{f,g} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}{}_{f,g} \end{aligned} \quad /4/$$

Az oldódó kalcium-szulfát mennyisége kifejezhető a /4/ egyenletből. A /4/ egyenlet tényezőinek megfelelő tagjait összeszorozva, X-re másodfokú egyenlethez jutunk, mely átrendezve $ax^2 + bx + c = 0$ formájú, 0-ra redukált egyenletté alakítható. Ennek paraméterei:

$$\begin{aligned} a &= \gamma_{\text{Ca}^{2+}}{}_{f,g} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}{}_{f,g} \\ b &= \{[\text{Ca}^{2+}]_{t,o} + [\text{SO}_4^{2-}]_{t,o} - \Sigma c_{\text{ipCa},g} - \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g}\} \cdot a \\ c &= \{[\text{Ca}^{2+}]_{t,o} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{t,o} - [\text{Ca}^{2+}]_{t,o} \cdot \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g} - \\ &- [\text{SO}_4^{2-}]_{t,o} \cdot \Sigma c_{\text{ipCa},g} + \Sigma c_{\text{ipCa},g} \cdot \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g}\} \cdot a - K_{\text{spCaSO}_4} \end{aligned} \quad /5/$$

A másodfokú egyenletben szereplő mennyiségek egy része $[\text{Ca}^{2+}]_{t,o}$; $[\text{SO}_4^{2-}]_{t,o}$; K_{spCaSO_4} / ismert, másokat pedig az iteráció első lépéseként a kezeletlen, eredeti oldat megfelelő értékeivel helyettesítjük. Az első ciklusban tehát:

$$\begin{aligned} \Sigma c_{\text{ipCa},g} &= \Sigma c_{\text{ipCa},o}; & \Sigma c_{\text{ipSO}_4,g} &= \Sigma c_{\text{ipSO}_4,o} \\ \gamma_{\text{Ca}^{2+}}{}_{f,g} &= \gamma_{\text{Ca}^{2+}}{}_{f,o}; & \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}{}_{f,g} &= \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}{}_{f,o} \end{aligned}$$

és így a másodfokú egyenlet megoldható.

Az utóbbi mennyiségek, valamint a számított X-érték az iteráció során lépésenként változnak, és a modellel az eddig mért adatainkat feldolgozva, viszonylag kevés /max. 20/ lépés után egy-egy határozott értékhez jól konvergálnak /1. ábra/. Ezek az értékek a kalcium-szulfáttal telített oldat összetételére jellemzőek.

Az előbbiekből az is következik, hogy az egyes lépésekben az elektrolit-összetétel változása kizárólag a Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionok összes koncentrációja növekedésének következménye, a többi ion összkoncentrációja megegyezik a kezeltlen oldatban mért értékekkel.

Az algoritmus leírása

A kalcium-szulfát oldódását számító modell blokk-diagramját a 2. ábrán adjuk meg.

A korábban kidolgozott program, mint szubrutin segítségével /CSILLAG és DARAB, 1985/ először az eredeti, kezeltlen oldat elektrolit-összetételét /szabad ionok koncentrációit, aktivitásait és az ionpár-koncentrációkat/ számítjuk.

Az így számított kalcium- és szulfáttartalmú ionpárok koncentrációinak / $\Sigma c_{ip, \text{Ca}, \text{o}} = [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaSO}_4^0]$; $\Sigma c_{ip, \text{SO}_4, \text{o}} = [\text{CaSO}_4^0] + [\text{MgSO}_4] + [\text{NaSO}_4]$ /,

valamint a Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionok aktivitási koefficienseinek / $\gamma_{\text{Ca}^{2+}, \text{f}, \text{o}}$,

$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}, \text{f}, \text{o}}$ / felhasználásával megoldjuk a másodfokú egyenletet, és így egy kiinduló X-értéket kapunk.

Ezt tekintve az oldódó kalciumszulfát-mennyiségnek, hozzáadjuk az eredeti, kezeltlen oldat mért /összes/ Ca^{2+} , ill. SO_4^{2-} koncentrációjához a /3/ egyenlet szerint, ily módon közelítve ezek koncentrációit a telített oldatnak megfelelő értékekhez /1. ábra első lépése/.

Az így megnövelt $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{t}, \text{g}}$, illetve $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{t}, \text{g}}$ -értéket vesszük a következő lépésben a szubrutin kiinduló értékének és megismételjük az elektrolit-összetétel számítását. Ebben a lépésben tehát úgy számoljuk az oldat elektrolit-összetételét, mintha abban bizonyos mennyiségű kalcium-szulfát már oldódott volna. A kapott adatokkal ismét megoldjuk a másodfokú egyenletet és újabb X-értéket kapunk /1. ábra második lépése/. Ezzel növelve az eredeti oldat Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -koncentrációit, ismét számítjuk az oldat elektrolit-összetételét.

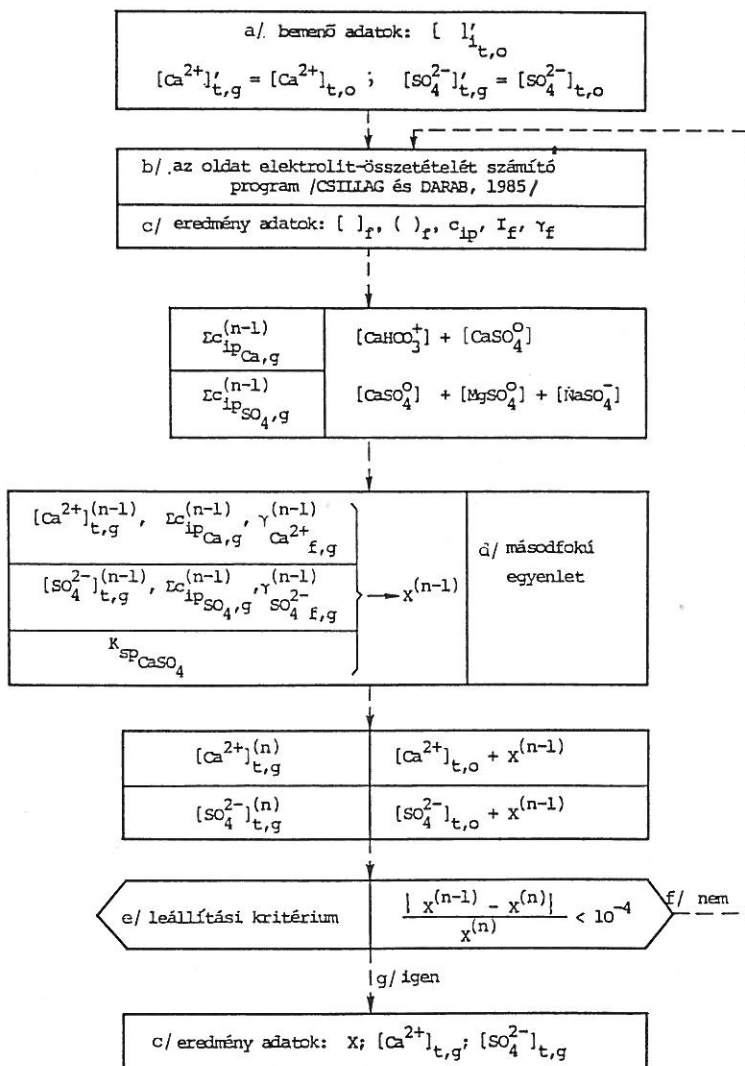
A modell minden lépésben több, de egyre kisebb mértékben növekvő oldott kalciumszulfát-mennyiséggel számol, mindaddig, amíg elérjük a termodinamikai oldhatósági szorzat által meghatározott, a telítésnek megfelelő X_n értéket.

Az eljárást addig folytatjuk, míg az X-érték növekedése megáll, illetve elhanyagolhatóvá válik /1. ábra/. A pontosságot az alábbi egyenlet fejezi ki:

$$\frac{|X_{n-1} - X_n|}{X_n} < 10^{-4} \quad /6/$$

ahol a számláló a két utolsó lépésben számított X-érték különbsége. A számítás akkor fejeződik be, ha ezek eltérése a legutolsó lépésben számított X-érték tizezred / 10^{-4} / részénél kisebb.

Ebben az esetben számítással elérjük a telítésnek megfelelő értékeket, melyet az bizonyít, hogy az utolsó lépésben kapott szabad Ca^{2+} és SO_4^{2-} ion-aktivitás-értékek szorzata megegyezik az eljárásban szereplő termodinamikai oldhatósági szorzattal.



2. ábra

A kalcium-szulfát talajoldatban való oldódását számító program blokk-diagramja.
 Jelmagyarázat: X: oldódó kalcium-szulfát, mol/l; o: eredeti, kezeltlen oldat; g: kalcium-szulfáttal kezelt oldat; K_{SP} : a kalcium-szulfát termodinamikai oldhatósági szorzata; $[]_t$: mért, "totál" vagy összes ionkoncentráció, mol/l; $[]'$: ionkoncentráció a 0-dik ciklusban; i: i-edik ion; $[]_f$, ill. $()_f$: a "szabad" ionok koncentrációja, ill. aktivitása, mol/l; c_{ip} : ionpár-koncentrációk, mol/l; I_f : ionerősség /"szabad" ionok és töltéssel rendelkező ionpárok koncentrációjából számítva, mol/l; γ : ionaktivitási koefficiens; n: ciklusszám /technikai okokból felső indexként szerepel/

Az eredmények értékelése

A kalcium-szulfát oldódását a talaj folyadékfázisának sókoncentrációja és a sók kémiai összetétele befolyásolja. Közel azonos relatív kicserélhető nátriumtartalmú talajok esetén, eltérő kémiai összetételű oldatban az oldott kalcium-szulfát mennyisége egy nagyságrenddel is változhat. Például az 1. számú talajminta nagy SO_4^{2-} -koncentrációjú telítési kivonatában alig oldódik a kalcium-szulfát /a növekedés csak 3 mmol/l/ /1. táblázat/. Ennek megfele-

1. táblázat

Az SAR- és ESP-értékek változása kalcium-szulfát oldódásának hatására a telítési vizes talajkivonatok eredeti SO_4^{2-} -koncentrációjának függvényében

/1/ Talajminta számozási helye és a szintmélység, cm	$[\text{SO}_4^{2-}]_{t,o}$ mol/l · 10 ³	$\Delta[\text{Ca}^{2+}]_t$	/2/ Oldott kalcium-szulfát, t/ha	SAR _o	SAR _g	ESP _o	ESP _g
1. Mezőtúr-102. 40-60 cm /CaSO ₄ ·2H ₂ O/	65,80	3,05	0,47	19,5	18,1	21,6	20,3
2. Mezőtúr-102. 120-140 cm /CaSO ₄ ·2H ₂ O/	15,30	10,65	1,65	21,5	8,7	23,3	10,4
3. Cegléd-22. 40-50 cm /CaSO ₄ D/	3,41	32,27	3,97	15,2	3,6	17,4	3,9

[]_t: mért, "totál" ionkoncentráció; o: eredeti, kezeletlen talajkivonat; g: kalcium-szulfáttal kezelt talajkivonat; ESP: az oldat SAR-értékéből származó /RICHARDS, 1954/; D: ürvaszemcsés anhidrit; Δ: a Ca²⁺-koncentráció növekedése a kalcium-szulfát oldódása következtében /mért adatokból/

lően az oldat nátrium adszorpciós aránya /SAR/ és a szilárd fázis nátriumtelítettsége /ESP/ alig csökken. Ugyanakkor a kis SO_4^{2-} -tartalmú 3. számú talajkivonatban 32 mmol a Ca²⁺-ion-koncentráció növekedése. Ez azt jelenti, hogy a talajban 30 cm³/100 g nedvességtartalmat és átlagos térfogattömeget /1,2-1,3 g/cm³/ feltételezve, egy hektáron a 20 cm-es talajréteg folyadékfázisában közel 4 t az oldódott kalcium-szulfát mennyisége. A talajszelvényben befolyásolják ezt az értéket az oldódással szoros kölcsönhatásban levő egyéb folyamatok: elsősorban a kationcsere és az oldatmozgás. Az SAR-és az ESP-értékeknek a gipszes kezelés hatására történő változása illusztrálja, hogy a kalcium-szulfátra telített oldattal egyensúlyt tartó talajokban különböző mértékben csökken a talaj eredeti Na⁺-telítettsége attól függően, hogy a talaj oldható sókészlete szulfátos, vagy nem szulfátos kémiai összetételű volt.

A kationcserében a szabad, pozitív töltéssel rendelkező részecskék /"species"-ek/ vesznek részt, ezért az oldatban az ionok elektrosztatikai

kölcsönhatása csökkenti a kalcium-szulfáttal telített talajoldat és a talaj ioncsere egyensúlyának eltolódását a kalciumionok javára. Ezt tükrözi a szabad /ionpárban nem kötött/ hidratált ionok aktivitásaiból és ugyanezen ionok összes koncentrációiból számított nátrium adszorpciós arányok értékeinek összehasonlítása /2. táblázat/. Vizsgálataink szerint az ionok összes koncentrációiból számolt SAR-érték a kezelés után az eredetinek 29 %-ára /azaz 71 %-kal/ csökkent, szemben az aktivitásokból számolt érték 66 %-os csökkenésével,

2. táblázat

A telítési talajkivonatok kalcium-szulfáttal történő kezelés után mért SAR-értékei, a kivonatok eredeti SAR-értékei %-ában /átlagértékek/

$[SO_4^{2-}]_{t,o}$ me/l	n	$\frac{[SAR]_{t,g}}{[SAR]_{t,o}} \cdot 100^*$	$\frac{\{SAR\}_{f,g}}{\{SAR\}_{f,o}} \cdot 100^{**}$
< 30	45	29	34
> 60	22	54	54

Az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak * figyelembevétele nélkül, ** figyelembevételeivel; $[]_{t, o, g}$: lásd 1. táblázat; $\{SAR\}_{t, g}$: a mért "totál" ionkoncentrációból; $\{SAR\}_{f, g}$: a "szabad" ionok aktivitásából számított érték; n = 45: a Mezőtúr-II, Hortobágy-II, Cegléd-16 és Cegléd-22 talajszelvény hemihidráttal, valamint finom- és durvaszemcsés anhidrit anyagokkal kezelt telítési kivonatai /DARAB et al., 1979/; n = 22: a Hortobágy-II és Cegléd-16 talajszelvény hemihidráttal, valamint finom- és durvaszemcsés anhidrit anyagokkal kezelt telítési talajkivonatai /DARAB et al., 1979/.

abban az esetben, ha a telítési kivonat SO_4^{2-} -koncentrációja 30 me/l-nél kevesebb volt. Azoknak a mintáknak a telítési kivonataiban, ahol a szulfátionok koncentrációja már eredetileg is 60 me/l felett volt, az oldat $CaSO_4$ -gyel történő telítése a koncentrációkból és aktivitásokból számított SAR-értékeket azonos arányban csökkentette.

Az oldat összes koncentrációjának és kémiai összetételének közvetlen hatását a kalciumszulfát-tartalmú anyagok oldódására korábbi vizsgálati adataink jól tükrözik /3. táblázat/. Mind a gipsz, mind a gipszanhidrit oldódása csökkent a telítési kivonat szulfát-koncentrációjának növekedésével. Azokban a kivonatokban, melyek szulfát-koncentrációja kicsi volt, mind a finom-, mind a durvaszemcsés gipszanhidritből több oldódott, mint a szulfátot nagyobb koncentrációkban tartalmazó kivonatokban. A finom- és durvaszemcsés gipszanhidritből oldatba ment kalciumionok mennyisége között ilyen szempontból különbség nem volt.

Az általunk készített modell ellenőrzésére felhasználtunk olyan irodalmi adatokat, ahol az eredeti és gipsszel telített oldat ionkoncentrációinak értékei rendelkezésre álltak. A vizes sóoldatok / $MgCl_2$, KCl , $NaCl$, $MgSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$ és elegyeik/ a gipszes kezelés előtt idegen, illetve közös ionoké, vagy idegen és közös ionokat egyaránt tartalmaztak. A közölt

3. táblázat

Szikes talajok telítési kivonatai ionerősségének /I/ és kémiai összetételének /DARAB et al., 1979/ hatása a kalcium-szulfát oldódására

/1/ Talajszelvény száma és a mintavétel mélysége, cm	Ca ²⁺ SO ₄ ²⁻		I mmol/l	Δ Ca ²⁺ , me/l *		
	me/l			/2/ Gipsz	/3/ Anhidrit	
					/4/ Finom-	/5/ Durva-
					szemcsés	szemcsés
Mezőtúr-102.						
40- 60	16,84	131,60	238,6	6,10	-	-
60- 80	3,60	63,44	113,7	20,52	-	-
80-100	3,76	63,12	114,2	20,92	-	-
100-120	2,82	35,44	71,0	22,22	-	-
120-140	2,74	30,60	61,0	21,30	-	-
Cegléd-16.						
0- 9	4,02	14,98	37,2	-	52,86	53,26
10- 19	2,23	12,84	33,4	-	45,81	52,24
30- 40	3,02	82,63	147,0	-	38,54	39,39
55- 65	2,21	65,50	116,8	-	38,14	39,00
Cegléd-22.						
0- 11	1,86	4,92	16,8	-	65,29	67,59
12- 20	1,15	3,21	14,0	-	65,30	66,00
21- 35	0,92	5,79	17,9	-	66,09	66,23
40- 50	0,69	6,83	21,1	-	64,74	64,74

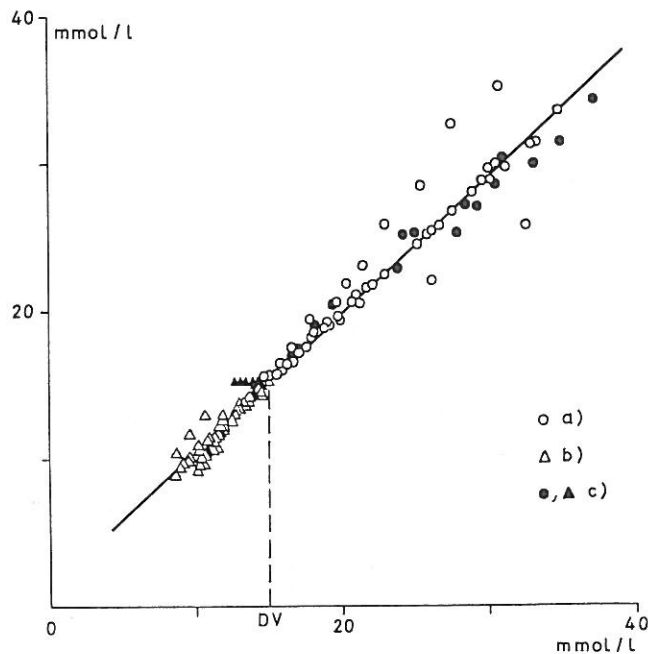
* a Ca²⁺-koncentráció növekedése a gipsz, valamint a finom- és durvaszemcsés anhidrit oldódása következtében

adatokból számítottuk az oldatok telítéséig oldódott gipsz mennyiségét. Az irodalomban közölt mért és az általunk számított értékek jó egyezést mutattak, középértékek között szignifikáns eltérés nem volt. A számított értéket a mért érték függvényében ábrázolva /3. ábra/, az egyenes iránytangense 0,931 ± 0,024, az r² értéke 0,968 és az összefüggés 0,1 %-os szinten szignifikáns.

A mérési pontok elhelyezkedését vizsgálva az is egyértelmű, hogy a közös ionokat nem tartalmazó oldatokban a gipsz oldódása nagyobb, mint azokban az oldatokban, melyek már eredetileg is tartalmaztak kalcium- és szulfátionokat. Idegen ionokat tartalmazó oldatokban a kalcium-szulfát oldódását mind az idegen ionoknak a kalcium- és szulfátionokkal történő ionpárképzése /MgSO₄, NaSO₄, CaHCO₃/, mind az oldat összes koncentrációjának növekedése, s ezzel a kalcium- és szulfátionok aktivitási koeficienseinek csökkenése elősegíti. Közös iont tartalmazó oldatoknál az aktivitási koeficiensek csökkenéséből adódó oldhatóságnövekedés rendszerint kisebb, mint amennyire az oldat eredeti Ca²⁺- és SO₄²⁻-ion-koncentrációja a gipsz oldódását csökkenti.

A saját kísérleteinkből vett példák is bizonyítják, hogy a talaj folyadékfázisában oldódó kalcium-szulfát mennyiségének számítására készített modellünk alkalmas arra, hogy olyan sok-komponensű elektrolitoldatban, mint a

talajoldat, figyelembe vegye a közös és idegen ionok hatását, valamint a kalcium-szulfát közepes oldhatóságát /4. táblázat/. A telítési talajkivonatok gipszes telítése után mért, és az oldat eredeti összetételéből kiindulva, a modellel számított telítési Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -koncentrációk átlagértékei



3. ábra

Vizes sóoldatokban, a szakirodalom által megadott mért és a modellel számított oldódott gipsz mennyiségek összehasonlítása. Irodalmi források: BENNETT és ADAMS /1972/; DENMAN /1961/; MARSHALL et al. /1964/; NAKAYAMA /1971b/; SEIDELL és LINKE /1958/; TANJI /1968/; YEATTS és MARSHALL /1969/ közleményei. a/ idegen ion; b/ közös ion; c/ idegen és közös iont egyaránt tartalmazó oldatokban mért és számított oldhatóság. DV: desztillált vízben. Független tengely: számított oldódott gipsz. Yízszintes tengely: mért oldódott gipsz.
 $y = 0,001 + 0,931x$; $r^2 = 0,968^{***}$; $n = 200$

között szignifikáns eltérés nincsen. A számításnál hét ion koncentrációját és hat ionpár képződését vettük figyelembe. A gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatának értékét $2,55 \cdot 10^{-5}$ -nek vettük, ami megfelel mind az irodalmi, mind az általunk korábban mért értékeknek.

A gipszanhidrittel kezelt mintáknál figyelembe kellett vennünk, hogy a természetes eredetű anyag kevés vízben oldódó magnézium-vegyületet is tartalmaz /5. táblázat/. Számításainknál ezért a modell bemenő adataiként a telítési kivonatok magnéziumion-koncentrációinak a gipszanhidrittel telített desztillált vizes oldat Mg^{2+} -koncentrációival megnövelt értékeit használtuk. A különböző szemcseátmérőjű anhidritőrlemények telített oldatait összehason-

4. táblázat

A kalcium-szulfát oldódását jellemző mért \bar{Y}_m / és számított \bar{Y}_{SZ} / értékek szignifikancia vizsgálata

/1/ Talaj- szelvény	/2/ Javítóanyag	$K_{sp} \cdot 10^5$	/3/ Jellemző értékek	n	\bar{Y}_m	\bar{Y}_{SZ}	$\bar{Y}_m - \bar{Y}_{SZ}$	/4/ SzD _{5%}
					mol/l · 10 ³			
Mezőtúr-102.	CaSO ₄ · 2H ₂ O	2,55	[Ca ²⁺] _{t,g}	5	12,08	12,05	0,03	1,03
			[SO ₄ ²⁻] _{t,g}	5	39,55	41,50	1,95	2,02
Cegléd-16 és Cegléd-22.	CaSO ₄ D	5,74	[Ca ²⁺] _{t,g}	8	29,03	29,34	0,31	2,85
			[SO ₄ ²⁻] _{t,g}	8	41,28	40,63	0,65	3,05
Cegléd-16 és Cegléd-22.	CaSO ₄ F	5,59	[Ca ²⁺] _{t,g}	8	28,30	28,64	0,34	3,22
			[SO ₄ ²⁻] _{t,g}	8	40,50	39,93	0,57	4,12
Cegléd-16 és Cegléd-22.	CaSO ₄ *	4,2	[Ca ²⁺] _{t,g}	8	CaSO ₄ F 28,30	CaSO ₄ ** 22,44	5,86	3,30
			[SO ₄ ²⁻] _{t,g}	8	40,50	33,73	6,78	4,18

** Oldhatóság értékek a * STUMM és MORGAN /1981/ által az anhidritre közölt termodinamikai oldhatósági szorzat alapján számítva. K_{sp} : oldhatósági szorzat; \bar{Y} : átlagérték; n: adatok száma; F és D: finom- és durvaszemcsés anhidrit; []_{t,g}: a kalcium-szulfáttal telített oldat összes Ca²⁺- és SO₄²⁻-koncentráció értékei.

lítva /5. táblázat/ látható, hogy a finomszemcsés készítményből oldódott kalcium-szulfát mennyisége kb. megegyezett az irodalomban közölt oldhatósági értékkel /2,8 g/l; cit. in DARAB et al., 1979/. A durvaszemcsés gipszanhidritből az előbbinél mintegy 20 %-kal több, 3,6 g/l kalcium-szulfát ment oldatba. Ennek megfelelően ionaktivitási szorzataik is eltérőek voltak.

Az irodalomban gipszanhidritre közölt oldhatósági és ionaktivitási szorzat értékek a finomszemcsés készítménnyel kapott oldat értékeinek feleltek meg. /A korábban általunk mintegy 25 db finomszemcsés anhidrittel telített telítési kivonatanban kapott oldhatósági szorzat átlagértéke $4,23 \cdot 10^{-5}$ volt /DARAB et al., 1979//. Az irodalomban megadott $4,2 \cdot 10^{-5}$ ionaktivitási szorzattal számított, és két szolonyec talaj telítési kivonataiban a finomszemcsés gipszanhidritből oldódott mért kalcium- és szulfátion-koncentrációk átlagértékei SzD_{5%}-os szinten szignifikánsan különböztek /4. táblázat/. A

mért értékekből számított ionaktivitás szorzatok átlaga a két ceglédi talajszelvénynél durvaszemcsés készítmény esetén $5,74 \cdot 10^{-5}$, a finomszemcsés örlemény esetében pedig $5,59 \cdot 10^{-5}$ volt. Az ionaktivitási szorzatok változó és a

5. táblázat

Anhidrit minták oldhatósága desztillált vízben 25 °C-on

/1/ Anhidrit minta	pH _{H₂O}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CaSO ₄ g/l	(IAP) _f · 10 ⁵
		me/l				
a/ Finom- szemcsés	6,48	46,03	0,96	43,67	3,05	3,99
b/ Durva- szemcsés	6,40	55,69	1,28	51,02	3,63	4,92

(IAP)_f: A Ca²⁺ és SO₄²⁻ "szabad" ionok aktivitásértékeinek szorzata anhidrittel telített desztillált vízben /a mért koncentrációkból kiindulva, CSILLAG és DARAB /1985/ által közölt modellel számítva/

termodinamikai oldhatósági szorzattól eltérő értékei arra utalnak, hogy az a feltételezés, mely szerint a szilárd fázis aktivitása eggyel egyenlő, természetes eredetű és esetlegesen előkezelt anyagok esetén nem reális. Számolni kell olyan mellékreakciókkal a sok-komponensű talajoldatokban, melyek a gyengén és közepesen oldódó szeretlen vegyületek, köztük a kalciumszulfát-tartalmú javítóanyagok oldódási egyensúlyát eltolják.

Mindezek ellenére a mért és számított kalcium-koncentrációk egyezése úgy a gipsszel, mint a gipszanhidrittel telített oldatok esetében azt mutatja, hogy az általunk felállított modell jelen formájában is alkalmas arra, hogy a kalcium-szulfát telítési koncentrációját becsüljük a talajoldat összetételének ismeretében.

Összefoglalás

Az oldódási egyensúlyok fizikai-kémiai törvényszerűségein alapuló számítógépes modellt dolgoztunk ki. A modell lehetővé teszi a talajoldat, ill. vizes talajkivonatok kémiai összetételének ismeretében a bennük oldódó kalcium-szulfát mennyiségének számítását, a talajjavító anyagok oldódásának, a javítóanyag-szükséglet előzetes becslését.

A számításoknál bemenő adatként a talajoldatokban leggyakrabban előforduló hét ion /Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻/ koncentrációit, hat ionpár /CaSO₄⁰, MgSO₄⁰, NaSO₄⁻, NaHCO₃⁺, CaHCO₃⁺, MgHCO₃⁺/ disszociációállandóit, valamint a gipsz, ill. gipszanhidrit termodinamikai oldhatósági szorzatainak értékeit használtuk. A számítógépes modell helytállóságát a számított és gipsszel telített vizes sóoldatok, valamint telítési talajkivonatok megfelelő mért értékeinek jó egyezése bizonyítja.

Mechanikailag előkezelt finomszemcsés gipszanhidrittel mért és a megfelelő termodinamikai oldhatósági szorzattal számolt kalcium- és szulfát-koncentrációk különbsége SzD_{5%}-os szinten szignifikáns volt. A mért értékekből számolt ionaktivitási szorzatok eltértek a termodinamikai oldhatósági szorzat értékétől. Ez arra utal, hogy ebben az esetben a szilárd fázis aktivitása

egyttől eltérő változó érték, amelyet a további számításoknál figyelembe kell venni. A modell jelen formájában is alkalmas arra, hogy a kalcium-szulfát oldódó mennyiségét a talajoldat összetételének ismeretében becsüljük.

Irodalom

- ABROL, I. P., DAHIYA, I. S. and BHUMBLA, D. R., 1975. On the method of determining gypsum requirement of soils. *Soil Sci.* 120. 30-36.
- ANTIPOV-KARATAJEV, I. N., 1953. Melioracija szoloncov v SzSzsZR. AN. SzSzsZR. Moszkva.
- ÁBRAHÁM L., 1970. A gipsz mint talajjavító anyag. *Agrokémia és Talajtan.* 19. 173-192.
- ÁBRAHÁM L. és BOCSKAI J., 1971. Szikes talajaink hasznosítása és javítása. ÖMMI. Budapest.
- BALLENEGGER R. és DI GLÉRIA J. /Szerk./, 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BENNETT, A. C. and ADAMS, F., 1972. Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36. 288-291.
- CHAUHAN, C. P. S. and CHAUHAN, R. P. S., 1984. Contribution of soluble carbonate plus bicarbonate to the gypsum requirement of soil. *Soil Sci.* 137. 149-151.
- CSILLAG J., 1979. A kalciumszulfát oldhatósága számításának elvi alapjai a kémiai és talajkémiai szakirodalomban. *Agrokémia és Talajtan.* 28. 289-294.
- CSILLAG J. és DARAB K., 1985. Számítógépes modell az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak tanulmányozására telítési talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan.* 34. 27-52.
- DARAB K., RÉDLY L-né és CSILLAG J., 1979. A kalciumszulfát oldhatóságának számítása szikes talajok telítési kivonataiban. *Agrokémia és Talajtan.* 28. 45-64.
- DENMAN, W. L., 1961. Maximum re-use of cooling water, based on gypsum content and solubility. *Ind. and Eng. Chem.* 53. 817-822.
- DUTT, G. R. and DONEEN, L. D., 1963. Predicting the solute composition of the saturation extract from soil undergoing salinization. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27. 627-631.
- HERKE S., 1957. A Duna-völgy szikeseinek javítása és hasznosítása. MTA Agrártud. Oszt. Közlem. 11. 307-323.
- KANWAR, J. S. and BHUMBLA, D. R., 1969. Physico-chemical characteristics of sodic soils of the Punjab and Haryana and their amelioration by the use of gypsum. *Agrokémia és Talajtan.* 18. Suppl. 315-320.
- LOVEDAY, J., 1985. Sós és alkáli talajok Ausztráliában. *Agrokémia és Talajtan.* 34. 179-184.
- MARSHALL, W. L. and SLUSHER, R., 1968. Aqueous systems at high temperature. 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.
- MARSHALL, W. L., SLUSHER, R. and JONES, E. V., 1964. Aqueous systems at high temperature. XIV. Solubility and thermodynamic relationships for CaSO₄ in NaCl-H₂O solutions from 40 °C to 200 °C., 0 to 4 molal NaCl. *J. Chem. Eng. Data.* 9. 187-191.
- MIRONENKO, Je. V., PACSEPSZKIJ, Ja. A. i PONIZOVSKIJ, A. A., 1981. Modelirovanie maszszoobmena faz povsv na osznove termodinamiczeszkih uravnenij fiziko-himiczeszkih ravoveszij /Materialü po matematiczeszkomu obeszpecseniju EVM. Ekmodel'./ 5. Pucscino.

- MURATOVA, V. Sz., PACSEPSZKIJ, Ja. A. i PONIZOVSKIJ, A. A., 1980. O rásztorvosmoszti gipsza v pocsvennüh rásztorvorah i vodnüh vütjazskah iz gipszosnosznüh gorizontov pocsv. Pocsvovedenie. /5/ 91-101.
- NAKAYAMA, F. S., 1971a. Problems associated with the determination and application of the solubility product constant. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35. 442-445.
- NAKAYAMA, F. S., 1971b. Calcium complexing and the enhanced solubility of gypsum in concentrated sodium-salt solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35. 881-883.
- OSTER, J. D. and MCNEAL, B. L., 1971. Computation of soil solution composition variation with water content for desaturated soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35. 436-442.
- PONIZOVSKIJ, A. A. i PACSEPSZKIJ, Ja. A., 1979. Opređenje rásztorvosmoszti gipsza v ppatikomponentnoj vodnoszolevoj szisztème Ca, Mg, Na, Cl, SO₄-H₂O pri 25 °C rászcsotnüm metodom. Zsurn. Neorg. Himii. 24. 161-167.
- RÉDLY, M. and DARAB, K., 1981. The evaluation of physico-chemical processes from the point of view of alkali soil amelioration. Agroķémia és Talajtan. 30. Suppl. 178-188.
- RÉDLY, M., DARAB, K. and CSILLAG J., 1980. Solubility and ameliorative effect of gypsum in alkali soils. Intern. Symp. on Salt-Affected Soils, Karnal. 313-321. CSSRI, Karnal.
- RICHARDS, L. A. /Ed./, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Handbook No. 60. Washington, D. C.
- SEIDELL, A. and LINKE, W. F., 1958. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. 4th Ed. 1. ACS. Washington, D. C.
- SILLÉN, L. G. and MARTELL, A.E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. I. The Chem. Soc. London.
- SOIL SURVEY IN IRRIGATION INVESTIGATIONS, 1974. Soils Bulletin Draft, FAO, Rome. Reclamation of saline and sodic soils. 71-77.
- SOKOLENKO, E'. A. /Ed./, 1986. Water and salt regimes of soils. Modeling and management. Russian translations series. 13. A.A. Balkema. Rotterdam.
- STUMM, W. and MORGAN, J. J., 1981. Aquatic chemistry. J. Wiley and Sons. New York.
- SZABOLCS, I. /Ed./, 1971. European solonetz soils and their reclamation. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- SZABOLCS I. és DARAB K., 1980. Szulfátvegyületek szerepe a szikes talajok képződésében és tulajdonságaiban. Agroķémia és Talajtan. 29. 113-134.
- TANJI, K. K., 1968. Hydrochemistry and computer programming. I. Electrolytic conductance, sulfate ion association, cationic activity, and solubility of gypsum in aqueous solutions. Water Science and Engineering Papers. 4006. Dept. Water Sci. and Eng. Univ. of California. Davis.
- TANJI, K. K., 1969. Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0,15M and at 25 °C. Environm. Sci. and Technol. 3. 656-661.
- TANKI, K. K. et al., 1967. Quality of percolating waters. II. A computer method for predicting salt concentrations in soils at variable moisture contents. Hilgardia. 38. 307-318.
- TANJI, K. K. et al., 1972. Computer simulation analysis on reclamation of salt-affected soils in San Joaquin Valley, California. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36. 127-133.
- YEATIS, L. B. and MARSHALL, W. I., 1969. Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system CaSO₄-Na₂SO₄-NaNO₃-H₂O to the critical temperature of water. Association equilibria. J. Phys. Chem. 73. 81-90.

Prediction of the Dissolution of Calcium Sulphate Containing
Soil Amendments by a Computer Model

K. DARAB and J. CSILLAG

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

Summary

In soils with an approximately same degree of sodium saturation but differing in the chemistry of their salinization, the quantities of dissolved calcium sulphate may vary to a great extent. Therefore, when predicting the amendment dose, the chemical composition of the soil solution cannot be neglected.

A model - based on the physico-chemical laws of the solubility equilibria of calcium sulphate - has been developed to compute the quantity of calcium sulphate dissolved in soil solutions or soil aqueous extracts, taking into account the influence of common and non-common ions on the solubility of amendments. The model contributes to the calculation of the chemical amendment dose to be applied to ameliorate sodic soils. In this model the soil solution is treated as a mixed electrolyte solution.

The input data of the model are the concentrations of the dominant ions in the liquid phase of salt affected soils / Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- /, the dissociation constants of the most important ion-pairs present / CaSO_4 , MgSO_4 , NaSO_4 , NaHCO_3 , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ /, and the thermodynamic solubility product of gypsum or anhydrite. The quantity of dissolved calcium sulphate is computed with a quadratic equation using the method of successive approximation. Every step involves a subroutine computing the electrostatic interactions of ions: the short-range interactions /ion-pair formation/ and the long-range ones /characterized by ion activity coefficients/. The computation ends when Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations corresponding to the thermodynamic solubility product are reached, that is, when the solution becomes saturated with the amendment. The validity of the computerized model was proved by the good agreement between the computed and measured data obtained in aqueous salt solutions and soil saturation extracts saturated with gypsum.

A significant difference /on 5% level/ was found between the calcium and sulphate ion concentrations measured in soil saturation extracts saturated with activated fine-grain anhydrite and the ones computed by the model when the thermodynamic solubility product of anhydrite published in the literature was applied. The ion activity products of fine- and coarse-grain anhydrite obtained from the measured values also differ from the thermodynamic solubility product of anhydrite. This means that the activity of the solid phase is probably not a constant value and is not equal to one. This fact should be taken into consideration in the evaluation of the solubility equilibria of anhydrite. Nevertheless, the model is suitable, even in its present state, to predict the solubility of calcium sulphate containing soil chemical amendments and the saturation concentration of the soil solution, with the knowledge of the original chemical composition of the liquid phase.

Table 1. The decrease of SAR and ESP values with the dissolution of calcium sulphate in the function of the original SO_4^{2-} concentrations of soil saturation extracts. /1/ No. of profile and depth of sampling, cm. /2/ Dissolved calcium sulphate, t/ha. $[]_t$: measured "total" ion concentration; o: before; g: after application of calcium sulphate; ESP: calculated from

the SAR value of the solution /RICHARDS, 1954/; D: coarse-grain anhydrite; Δ : the increase of Ca^{2+} concentration due to the dissolution of calcium sulphate /from measured data/.

Table 2. SAR values in soil saturation extracts saturated with calcium sulphate in the percentage of the SAR values of the original soil extracts /before application of calcium sulphate/ /mean values/. * without; ** taking into account the electrostatic interactions of ions; []_t, o, g: See Table 1. SAR values calculated from: measured "total" ion concentrations / $[\text{SAR}]_t$ / and "free" ion activities / $(\text{SAR})_f$ /; n = 45: soil saturation extracts with sulphate concentration < 30 me/l before saturation with hemihydrate, fine- and coarse-grain anhydrite materials /DARAB et al., 1979/; n = 22: saturation extracts with sulphate concentration > 60 me/l before saturation with hemihydrate, fine- and coarse-grain anhydrite materials /DARAB et al., 1979/.

Table 3. The effect of the ionic strength /I/ and chemical composition of the saturation extracts of salt affected soils /DARAB et al., 1979/ on the dissolution of calcium sulphate. /1/ Profile No. and depth of sampling, cm. /2/ Gypsum. /3/ Anhydrite. /4/ Fine-grain; /5/ Coarse-grain. * the increase of Ca^{2+} concentration due to the dissolution of gypsum, fine- and coarse-grain anhydrites.

Table 4. Comparison of the measured \bar{y}_m / and computed \bar{y}_{sz} / values characterizing the dissolution of calcium sulphate. /1/ Soil profile. /2/ Soil chemical amendment. /3/ Characteristic values. /4/ Significant difference. ** Solubility values computed with * the thermodynamic solubility product of anhydrite / $4.2 \cdot 10^{-5}$ / published by STUMM and MORGAN /1981/; K_{sp} : solubility product; F and D: fine- and coarse-grain anhydrite, respectively. []_t, g: total Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations of the solution saturated with calcium sulphate; n: number of data; \bar{y} : mean value.

Table 5. Solubility of the applied anhydrites in distilled water at 25 °C. /1/ Anhydrite sample. a/ fine-grain; b/ coarse-grain. $(\text{IAP})_f$: the product of "free" Ca^{2+} and SO_4^{2-} activities in distilled water saturated with anhydrite. /"Free" ion activities are computed from the measured "total" ion concentrations with a model published by CSILLAG and DARAB /1985//.

Fig. 1. The increase of the computed quantities /X/ of dissolved or precipitated calcium sulphate during the successive approximation procedure. *Dissolution:* Profile: Mezötur-102. a/ 40-60 cm; b/ 80-100 cm; c/ 120-140 cm depth. *Precipitation:* d/ Soil solution data from a soil column model experiment /RÉDLY and DARAB, 1981/. X_n : the quantity of dissolved or precipitated calcium sulphate in the nth step of the computation. Horizontal axis: number of steps of computation.

Fig. 2. Flow-chart of the model computing the dissolution of calcium sulphate in the soil solution. X: the quantity of dissolved calcium sulphate, mol/l; []_t in mol/l; o, g: See Table 1; K_{sp} : thermodynamic solubility product of calcium sulphate; []': ion concentration in the 0th cycle; i: ith ion; []_f and ()_f: the concentrations and activities of "free" ions, resp., mol/l; c_i : ion-pair concentrations, mol/l; I_f : ionic strength /calculated from "free" ion concentrations and charged ion-pair concentrations/, mol/l; γ : ion activity coefficient; n: See Fig. 1 /upper index due to technical reasons/. a/ input data; b/ subroutine computing the actual electrolyte composition of the solution /CSILLAG and DARAB, 1985/; c/ output data; d/ quadratic equation; e/ stop condition; f/ no; g/ yes.

Fig. 3. Comparison of the quantities of dissolved gypsum computed by the model and measured in aqueous salt solutions / MgCl_2 , KCl , NaCl , MgSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 and their mixtures, published in the literature: BENNETT and ADAMS /1972/; DENMAN /1961/; MARSHALL et al. /1964/; NAKAYAMA

/1971b/; SEIDELL and LINKE /1958/; TANJI /1968/; YEATTS and MARSHALL /1969//. Measured and computed solubility of gypsum in solutions containing a/ non-common ions; b/ common ions; c/ both non-common and common ions. DV: solubility in distilled water. Vertical axis: computed dissolved gypsum quantity. Horizontal axis: measured dissolved gypsum quantity. $y = 0.001 + 0.931x$; $r^2 = 0.968$ ~~xxx~~; $n = 200$.