

LANTANOIDIDE TOIMEST SUVITERAVILJADELE

M. Järvan, H. Meripõld, H. Lõiveke, T. Valgus

Lantanoidid on keemiliste elementide perioodilisussüsteemi III rühma 6. perioodi 15 keemilist elementi, mille järjekorranumbrid on 57–71. Kõigi lantanoidide füüsikalise-keemilised omadused on väga sarnased, see tuleneb nende elementide aatomite kahe välimise elektronikihi peaaegu ühesugusest ehitusest. Lantanoidide nimetatakse ka haruldasteks muldmetallideks ja nende oksiidide haruldasteks muldadeks (sks. *Seltenerde*, ingl. *rare earths*). Haruldasi muldmetalle võib jagada kergeteks, keskmisteks ja rasketeks. Kergete gruppi (*light earths*) kuuluvad lantaan, tseerium, praseodüüm, neodüüm, promeetium, samaarium (Seltenerde ..., 1971; Brown jt., 1990).

Haruldased muldmetallid ei ole sugugi nii haruldased, kui nime järgi võiks eeldada. Nende rühm on maakoore tähtsamate komponentide seas 15. kohal. Haruldaste muldmetallide sisaldus maakoore kivimites on keskmiselt 154 mg/kg. Kõige rohkem leidub maakoores Ce (46 mg/kg), see on umbes sama palju kui Sn. Nd ja La esinevad umbes Co ja Pb-ga võrdses suurusjärgus ning Pr umbes As-ga võrdselt (Brown jt., 1990). Haruldased muldmetallid esinevad alati kooslusena, s.t. ühes ja samas mineraalis, enamasti fosfaatide või silikaatidena. Haruldasi muldmetalle saadakse põhiliselt kõrvalproduktina tooriumi tootmisel monatsiitliivast, kuigi nad selles koguseliselt moodustavad peamise osa. Muldmetallide elementide eraldamine üksteisest oli nende suure sarnasuse tõttu varem väga raske ja aeganõudev, kaasaegse tehnoloogiaga on see oluliselt lihtsustunud (Seltenerde ..., 1971). Vähemusosistena leidub haruldasi muldmetalle ka paljudes kaltsiumi mineraalides, näiteks apatiidis (Brown jt., 1990).

Haruldaste muldmetallide suurimad uuritud varud (alanevas järjekorras – *M.J.*) asuvad järgmistes maades: Hiina, Ameerika Ühendriigid, India, end. Nõukogude Liit, Lõuna-Aafrika Vabariik, Austraalia, Kanada, varusid on ka Skandinaaviamaades (Brown jt., 1990).

Haruldaste muldmetallide e. lantanoidide mõju selgitamine taimedele algas 1933. aastal. Uurimistööd tehti Rumeenias, Bulgaarias ja Nõukogude Liidus. Selgus, et kasutades lantanoidide oli võimalik mõjutada taimede produktiivsust ja keemilist koostist. Need uurimused olid aga juhuslikku laadi ning tehtud peamiselt mitte põllumajandusteaduse valdkonnas. Lantanoidide põllumajandusliku kasutamise süsteemikindel uurimine algas Hiinas 1979. aastal. On selgitatud nende mõju taimede füsioloogilistele protsessidele, nende toksikoloogiat ja keskkonnanähtudele, põllumajandusliku kasutamise tehnoloogiat jm. On välja töötatud spetsiaalne väetis, mis sisaldab peamise komponendina lahustuvaid haruldaste muldmetallide ühendeid, ning tehtud sellega hulgaliselt katseid. Väetist kasutatakse peamiselt seemnete töötlemiseks ja kasvuajal lehekaudselt. Lantanoidide kasutamine on suurendanud saake olenevalt kultuurist 6–20% ning on parandanud ka mõningaid saagi kvaliteedi näitajaid (Guo, 1985). Haruldaste muldmetallide kasutamine Hiina põllumajanduses laieneb üha kiireneva tempoga.

Queenslandi Ülikooli professor Asher (1991) märgib, et kuigi Hiina põllumajandus kasutab haruldasi muldmetalle väetisena suures ulatuses ning neid peetakse efektiivseteks, on nende elementide toimemehhanismide selgitamiseks edaspidi vaja teha hästi kontrollitud ja dokumenteeritud eksperimente.

Kui haruldasi muldmetalle hakati kasutama väetisena, hakati kohe muret tundma ka nende võimaliku toksilisuse üle. Vastavaid uurimusi on tehtud paljudes maades. Pekingi Tööstushügieeni ja Kutsehaiguste Instituudis uuriti klassikaliste meditsiiniliste testidega haruldaste muldmetallide nitraatide toimet mitmesugustele katseloomadele. Selgus, et need ühendid on soojaverelistele vähetoksilised ning nende kasutamine põllumajanduses üsna ohutu (Ji jt., 1985). Arkansase Meditsiiniteaduste Ülikooli professori Thomas Haley (1985) andmeil on lantanoidide seeria elementide akuutne toksilisus madal – oraalset manustamisel on nende LD₅₀ olenevalt elemendist 315–585 mg/kg.

Materjal ja meetodika

Eesti Maaviljeluse Instituudis korraldati aastail 1997–1998 suviteraviljadega kolm põldkatset, uurimaks võimalusi kasutada AS Silmetis haruldaste muldmetallide tootmisel tekkivaid ja praegu jäätmena käideldavaid lahuseid taimekasvatuses väetisena. Katsetati kahesuguseid lahuseid. Metallide tootmisprotsessis järelejäävas kõrgekonsentratsioonilises ammooniumsalpeetri lahuses oli ammoonium- ja nitraatlämmastiku summa 1997. aasta partiiis 188 g/l ja 1998. aasta partiiis 173 g/l. Need lahused sisaldasid ka haruldasi muldmetalle (ΣR_2O_3 , g/l): 1997 – 0,28 ja 1998 – 1,75. Teiste elementide sisaldus ammooniumsalpeetri lahuses oli väga väike (Mg, Ca, Na, Fe oksiididena ja Cl <0,1 g/l), katsetulemusi need tõenäoliselt ei mõjuta. Teine AS Silmetis järelejääv lahus, mida kasutasime enamikus katsevariantides, oli kõrgekonsentratsiooniline haruldaste muldmetallide nitraadilahus. Lantanoidide sisaldus selles, väljendatuna oksiidides (ΣR_2O_3) oli 215 ja 221 g/l. Põhiosa moodustas lantaan (La): 81–91%. Tseeriumi (Ce) sisaldus oli 4–5%, praseodüümi (Pr) oli 4–7%, neodüümi (Nd)

kuni 6% ja samaariumi (Sm) kuni 0,26%. Radioaktiivsuse poolest ei ole need lahused ohtlikud. Taimse Materjali Kontrolli Keskuses tehtud analüüside järgi oli lahuste summaarne β -eriaktiivsus 0,03 ja 0,11 Bq/kg.

Katsete läbiviimisel lahjendati Silmeti lahuseid vastavalt katsevariandile. Meetodika katsete läbiviimiseks koostas Malle Järvan. Põldkatsed alates selle rajamisest kuni saagi koristamiseni teostasid kamar-karbonaatmuldadel Sakus Heino Lõiveke (1997. aastal tootmiskatse suvinisuga 'Satu') ja Heli Meripõld (1998. aastal katse odraga 'Elo') ning kamarleetmullal Olustveres Taavet Valgus ja Matti Zirk (1998. aastal katse suvinisuga 'Munk').

Silmas pidades seda, et taimekasvatuse praktikas on majanduslikult otstarbekas ühendada mitu tööoperatsiooni, otsustati 1997. aasta katses lantanoididega väetamine teha üheaegselt lehekaudse lämmastikväetamisega. Lämmastikunormiks oli 20 kg N/ha ehk 2 g N/m². Andes sellise lämmastikunormi Silmeti ammooniumsalpeetrilahusega, sai suvinisu 'Satu' ühtlasi ka 3 mg ΣR_2O_3 iga ruutmeetri kohta. Kuna oletati, et ammooniumsalpeetrilahusega pritsimine võib põhjustada nisul lehtede põletusi tugevamini kui karbamiid, siis võeti katsesse veel ekvivalentse lämmastikuhulgaga variandid karbamiidiga. Karbamiidi variantide puhul lisati pritsimislahusele vastavas koguses Silmeti kõrgekonsentratsioonilist lantanoidide lahust (ΣR_2O_3 215 g/l) arvestusega, et nisu pinna ruutmeetri kohta tuleks 3 mg ja 30 mg ΣR_2O_3 . Katse korraldati tootmispõllul kerge liivsavi lõimise mullal. Katselapi suurus oli 75 m². Katsevariante oli viis (vt. tabel 1). Kontrollvariandi taimi pritsiti veega. Nisu oli kõrsumise faasis. Pritsimise ajal ja sellele järgnevatel päevadel oli õhutemperatuur väga kõrge, >25 kraadi varjus. Kuum ja päikseline oli 1997. aasta suve kogu teine pool.

1998. aasta katsetes Olustveres suvinisuga ja Sakus odraga olid katsevariandid ühesugused (vt. tabelites 2 ja 3). Katsetati AS Silmeti ammooniumsalpeetri lahust, mida vastavalt lahjendades anti hektari kohta 17 kg N ja 175 g ΣR_2O_3 (3. katsevariant). Selle variandi kontrolliks (2. variant) oli tavalise ammooniumsalpeetri lahust (N 17 kg/ha). Silmeti teist, kõrgekonsentratsioonilist haruldaste muldmetallide lahust vastavalt lahjendades anti taimedele pritsimislahustega 110, 220 ja 440 g/ha ΣR_2O_3 (4.–6. variant). Veekulu pritsimisel oli 400 l/ha. Suvinisu pritsiti võrsumise faasis ja otra kõrsumise faasis. Katselapi suurus oli 25 m², kordusi 4. 1998. aasta äärmiselt vihmane ja päikesevaene vegetatsiooniperiood oli teraviljakultuuridele ebasoodne. Terade valmimine oli takistatud, koristamine hilines, liigsete sademete tõttu võis väetamise efektiivsus jääda tavalisest madalamaks.

Katsetulemused ja arutelu

1997. aasta kuuma ja päikesepaistelise suve tingimustes põhjustas kõrsumise lõppfaasis oleva suvinisu pritsimine lämmastikväetiste lahustega taimedel lehepõletusi. Pritsitud katselappidel püsis põletusest põhjustatud kollakaspruun värvus paar nädalat. Kahjustatud oli peaalune leht kuni pooles ulatuses, alumised lehed ja viljapead olid kahjustuseta. Võib oletada, et lehepõletus teatud määral pidurdas terasaagi moodustumist kontrollvariandiga võrreldes ning lämmastiku ja lantanoidide efektiivsus jäi mõnevõrra madalamaks. Pikaajalise põua tõttu jäi suvinisu saagikus üldiselt madalaks (tabel 1).

Tabel 1. Lämmastikväetiste ja lantanoidide lahustega pritsimise mõju suvinisu 'Satu' saagile
Table 1. Effect of spraying with nitrogen fertilizers and rare earths on the yield of wheat

Katsevariant <i>Treatment</i>	Ruutmeetri kohta / per square metre		Saak / Yield	
	N, g	ΣR_2O_3 , mg	kg/ha	%
1. Kontroll, pritsitud veega <i>Control, sprayed with water</i>	0	0	3047	100
2. Silmeti ammooniumsalpeetri lahust <i>Ammonium salpêtre with rare earths</i>	2	3	3373	110,7
3. Karbamiid <i>Urea</i>	2	0	3153	103,5
4. Karbamiid + lantanoidid <i>Urea + rare earths</i>	2	3	3540	116,2
5. Karbamiid + lantanoidid <i>Urea + rare earths</i>	2	30	3433	112,7

AS Silmetis jäätmena tekkiva ammooniumsalpeetri lahuse toimet, mida lehekaudselt anti arvestusega N 2 g/m² ehk 20 kg/ha, suurenes nisusaak 326 kg/ha ehk 10,7%. Et selles katses puudus võrdlusvariant lantanoidilisandita ammooniumsalpeetrilahuse näol, siis ei ole võimalik öelda, milline osa saagi juurdekasvust tulenes lämmastiku ja milline osa lantanoidide toimest. Lehekaudsel pritsimisel karbamiidile lisatud lantanoidid suurendasid suvinisu terasaaki aga märkimisväärselt. Katsetega vajab väljaselgitamist lantanoidide optimaalne kasutuskonsentratsioon. Näib, et nende suuremad kontsentratsioonid võivad hakata saagikust vähendama.

1998. aastal Olustveres korraldatud katses, kus suvinisu 'Munk' taimi pritsiti lantanoidide ja lämmastikväetiste lahustega võrsumise faasis, ei täheldatud katsevariantide vahel kogu kasvuperioodi jooksul mingeid silmaga nähtavaid erinevusi. Koristamisel siiski selgus, et ebasoodsatele ilmastikutingimustele vaatamata mõjus lantanoidilahustega pritsimine saagile positiivselt (tabel 2), saagi juurdekasvud on statistiliselt usutavad.

Tabel 2. Lantanoidide ja ammooniumsalpeetriga pritsimise mõju suvinisule 'Munk'
Table 2. Effect of spraying with rare earths and ammonium salpetre on wheat

Katsevariant <i>Treatment</i>	Saak / <i>Yield</i>		1000 tera mass <i>Weight of 1000 grains</i>	Toorproteiin <i>Crude protein</i>
	kg/ha	%	g	%
1. Kontroll, pritsitud veega <i>Control, sprayed with water</i>	3703	100	38,3	10,6
2. Ammooniumsalpeeter, N 17 kg/ha <i>Ammonium salpetre</i>	3921	105,9	37,8	11,0
3. N 17 kg/ha + ΣR ₂ O ₃ 175 g/ha (ammooniumsalpeeter, Silmet)	4039	109,1	37,5	11,1
4. ΣR ₂ O ₃ 110 g/ha	4240	114,5	40,1	10,7
5. ΣR ₂ O ₃ 220 g/ha	4214	113,8	38,9	10,7
6. ΣR ₂ O ₃ 440 g/ha	4220	114,0	37,3	10,6
PD _{0,95}	332	9,0	1,65	

Tabel 3. Lantanoidide ja ammooniumsalpeetriga pritsimise mõju odrale 'Elo'
Table 3. Effect of spraying with rare earths and ammonium salpetre on barley

Katsevariant <i>Treatment</i>	Saak / <i>Yield</i>		1000 tera mass <i>Weight of 1000 grains</i>	Toorproteiin <i>Crude protein</i>
	kg/ha	%	g	%
1. Kontroll, pritsitud veega <i>Control, sprayed with water</i>	3169	100	34,4	9,53
2. Ammooniumsalpeeter, N 17 kg/ha <i>Ammonium salpetre</i>	3294	104,0	34,7	9,93
3. N 17 kg/ha + ΣR ₂ O ₃ 175 g/ha (ammooniumsalpeeter, Silmet)	3543	111,8	35,0	10,06
4. ΣR ₂ O ₃ 110 g/ha	3339	105,4	35,2	9,76
5. ΣR ₂ O ₃ 220 g/ha	3493	110,2	34,8	10,04
6. ΣR ₂ O ₃ 440 g/ha	3105	98,0	34,2	10,03
PD _{0,95}	354	11,2	–	0,38

Lantanoidide sisaldava ammooniumsalpeetrilahuse toimel suurenes nisusaak 336 kg/ha ehk 9,1%, suurenes ka terade proteiinisaldus. Lantanoidid koguses ΣR₂O₃ 110 kuni 440 g/ha suurendasid terasaaki 13,8–14,5%. Edasiste katsetega tuleks nisule optimaalseid lantanoidinorme otsida tõenäoliselt nende koguste piires. ΣR₂O₃ 110 g/ha suurendas usutavalt ka nisu 1000 tera massi.

Katses odraga 'Elo' oli objektiivsetel põhjustel võimalik taimi pritsida alles kõrsumise faasis. Varasemas kasvufaasis oleks lantanoididega pritsimine olnud tõenäoliselt efektiivsem. Seda kinnitavad kirjandusallikad (Guo, 1985; Brown jt., 1990). Silmeti lantanoidide sisaldava ammooniumsalpeetrilahuse toimel suurenes odrasaak 374 kg/ha ehk 11,8% (tabel 3). Lahjendatud lantanoidilahustega pritsimisel osutus odrale 1998. aasta tingimustes efektiivseks üksnes kasutusnorm ΣR₂O₃ 220 g/ha, terasaak suurenes 10,2%. Lämmastiku- ja lantanoidilahustega

pritsimine ei mõjutanud odra 1000 tera massi, kuid suurendas usutavalt (välja arvatud variant ΣR_2O_3 110 g/ha) terade proteiinisaldust. Kirjanduse (Yang jt., 1988; Zhong jt., 1996) andmeil on lantanoidide toimel suurenenud nisu proteiinisaldus.

Kirjandus

- Asher C. J. Beneficial Elements, Functional Nutrients, and Possible New Essential Elements. – In: Micronutrients in Agriculture, Second Edition (J. J. Mortvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman and R. M. Welch, eds.), p. 703...723, 1991.
- Brown P. H., Rathjen A. H., Graham R. D., Tribe D. E. Rare Earth Elements in Biological Systems. – In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 13 (K. A. Gschneider Jr. and L. Eyring, eds.), p. 423...452, 1990.
- Guo Baisheng. Present and future situation of rare earth research in Chinese agronomy. – In: New frontiers in rare earth science and application (Xu Guangxian and Xiao Jimei, eds.), p. 1522...1526, 1985.
- Haley T. J. Toxicity of rare earths. – In: New frontiers in rare earth science and application (Xu Guangxian and Xiao Jimei, eds.), p. 679...683, 1985.
- Ji Yunjing, Cui Mingzhen, Wang Yijia, Zhang Xiqiao. Toxicological studies on safety evaluation of rare earths used in agriculture. – In: New frontiers in rare earth science and application (Xu Guangxian and Xiao Jimei, eds.), p. 700...704, 1985.
- Seltenerde, Seltenerdmetalle. – Brockhaus ABC Chemie, Band 2. Leipzig, S. 1278...1280, 1971.
- Zhong X. B., Zhang Z. Y., Li D. Y. The effects of rare earth elements on crop product quality and the environment. – Journal of Henan Agric. Sciences, 1996, N 8, 19...20.
- Yang J. P., Li C., Zhang S. Y. Effects of rare earth fertilizers on grain yield, quality and physiological activities in winter wheat. – Shanxi Agricultural Science, 1988, N 11, 4...6.

Effect of Rare Earths on Spring Cereals

M. Järvan, H. Meripõld, H. Lõiveke, T. Valgus

Summary

In 1997...1998 three field trials with spring wheat and barley for investigation the possibilities to use the waste solutions of rare earth elements production as fertilizers in crop cultivation were carried out. Two different solutions were tested. Ammonium nitrate solution contained 173...188 g nitrogen and 0.28...1.75 g rare earths (ΣR_2O_3) per litre. High concentrated solution of rare earths contained 215...221 g ΣR_2O_3 per litre. These solutions were suitably diluted and applied on spring cereals as a foliar spray.

Spraying with ammonium nitrate solutions containing rare earths (applying rates 20 and 17 kg N per hectare) increased the yield of wheat by 10.7 and 9.1% and of barley by 11.8%. If rare earths were added to spraying solution with urea (N 20 kg/ha) the yield of wheat increased by 8.9 and 12.3%. Spraying with diluted solutions of rare earth elements increased the yield of wheat by 13.8...14.5% and of barley by 5.4...10.2%. Higher concentrations of rare earths may decrease a productivity of cereals. The experiment will be continued, the aim is determine the optimum applying rates and times for fertilization with rare earths.