



www.emu.ee

Eesti Maaülikool
Estonian University of Life Sciences

Hinnang põlevkivituha ümbertöötlemisel tekkiva kõrvalsaaduse sobivusest lubiväetiseks

Aruande koostajad:

Alar Astover, Henn Raave, Tõnu Tõnutare

Eesti Maaülikool, põllumajandus- ja
keskkonnainstituut, mullateaduse õppetool

Tartu, 2024

Sisukord

1. Eesmärk	3
2. Materjal ja metoodika	4
3. Tulemused ja arutelu	6
3.1. Hinnatava materjali keemilised omadused	6
3.2. Inkubatsioonikatse tulemused	9
3.3. Materjali kasutamise mõju saagile ja mullale taimkatsetes	10
4. Kokkuvõte ja järeldused	14

1. Eesmärk

Töö eesmärk oli laborianalüüsidele ning inkubatsiooni- ja taimkatsetele tuginedes koostada eksperthinnang põlevkivituha ümbertöötlemisel tekkiva kõrvalsaaduse (edaspidi „materjal“ ROSA – *recycled oil shale ash*) sobivusest lubiväetiseks. Töö väljundiks on eksperthinnang, kus (1) hinnatakse materjali sobivust lubiväetiseks; (2) hinnatakse, kas potentsiaalne väetis omab soodsat mõju mulla happesuse vähendamisele ning omab soodsat mõju taimele ja taimekasvatussaadusele; (3) määratakse potentsiaalse väetise saasteainete sisaldus ning hinnatakse nende ohutust; (4) tehakse ettepanekud väetise nõuete sätestamiseks tuginedes maaeluministri 10.08.2022. a. määruse nr 46 „Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa“¹ lisale 9 (edaspidi *määrus nr 46*). Töö viidi läbi Regionaal- ja Põllumajandusministeeriumi tellimusel. Hinnatav materjal analüüsideks ja katseteks tarniti R-S OSA Service OÜ poolt. Eksperthinnangu järeldused tuginevad laboranalüüsidele ning 2023. ja 2024. aastal läbi viidud katsetele.

¹ <https://www.riigiteataja.ee/akt/127072023002>

2. Materjal ja metoodika

Laboranalüüsid

Hinnatava materjali omaduste laboranalüüsid telliti Eesti Maaelu Teadmuskeskuse laborist (analüüsiprotokoll nr PR-22-3431-1). Määrati P, K, Ca, Mg, Zn, Cu üldsisaldused (meetod EVS-EN 16170, ICP-OES), raskmetallidest As, Cd, Hg, Pb, Cr ja Ni üldsisaldused (EVS-EN 16171, ICP-MS), neutraliseerimisvõime (EVS EN 12945:2014+A1:2016), reaktiivsus (EVS-EN 13971:2020).

Eesti Maaülikooli mullateaduse õppetooli laboris tehti mulla ja taimse materjali analüüsid. C ja N sisaldused määrati Dumas kuivpõletusmeetodil elementanalüsaatoril (Skalar). Taimsest materjalist määrati P, K, Ca ja Mg üldsisaldused. Mullast määrati ekstraheeruva (taimedele omastatava) P, K, Ca ja Mg sisaldused ammoonium-laktaat (AL)-meetodil. Mulla pH määrati KCl leotisest.

Inkubatsioonikatse

Inkubatsioonikatse² käigus koostati erinevad muld-väetissegude kombinatsioonid ja mulla omaduste muutust monitooriti 24 nädala vältel looduslikule mulla niiskusele lähedastes tingimustes. Mulla pH ja toitelementide sisalduse määramine toimus neljanädalase intervalliga kogu katse kestel. Esimene proovide võtmine teostati kaks nädalat peale ROSA materjali lisamist. Eksperiment teostati nõukatsena Eesti Maaülikooli mullateaduse õppetooli laboris 2023. aastal. Katses oli kolm erineva pH-ga mulda: pH_{KCl} 4,2, $\text{pH}_{\text{KCl}}=5,3$ ja $\text{pH}_{\text{KCl}}=6,6$. Hindamaks muldade lubjatarvet määrati hüdrolüütiline happesus Kappeni meetodil ($\text{H}_{8,2}$) ning arvutati selle põhjal lubiväetise vajadus t CaCO_3 ha kohta. Kahe happelisema mulla lubjatarbed olid küllaltki sarnased, 5,8 ja 5,6 t CaCO_3 ha⁻¹. Neutraalsema mulla lubjatarve oli väiksem (1,5 t CaCO_3 ha⁻¹). Mullateaduse õppetooli laboris määrati katses kasutatud materjali neutraliseerimisvõime, mis oli 36,6% CaCO_3 -na. Katses kasutati plastrumaid, millest igaühete kaaluti 200 g mulda, millesse oli eelnevalt segatud kindel kogus uuritavat materjali. Kahe happelisema mulla puhul kasutati kahte lubiväetusnormi: 100% ja ~50% arvutuslikust lubjatarbest.

2023. aastal rajatud taimkatse

Katse rajati 15. mail 2023 aastal, Eesti Maaülikooli Rõhu katsejaama, minilüsimetritele. Ühe lüsimetri (edaspidi ka katsenõu) pindala oli 706 cm² ja sügavus 30 cm. Katses oli kokku kolm varianti: kontroll mineraalväetise foonil (N 80 kg ha⁻¹, P 25 kg ha⁻¹ ja K 100 kg ha⁻¹) ning samal mineraalväetise kasutamise tasemel uuritava ROSA materjali variandid kasutusnormidega 2 t ha⁻¹ ning 4 t ha⁻¹. Kõik katsevariandid olid neljas korduses. Katses kasutati saviliiva lõimisega näivleeturunud põllumulda, mille algne pH_{KCl} oli 5,2 (Tabel 1). Tegemist oli mõõdukalt happelise mullaga (Tabel 1), mis vajab põllumullana lupjamist (lubjatarve CaCO_3 -na 4,5 t ha⁻¹). Enne katse algust muld sõeluti, mille käigus eemaldati seal kivid taimede juured ja muud sinna mitte kuuluvad

² Inkubatsioonikatse eesmärk oli labortingimustes saada esmane hinnang materjali mõjust mulla omadustele ning selle alusel planeerida kasutusnorme taimkatseteks.

osised. Seejärel kaaluti iga lüsimetri tarvis välja eraldi mulla ja tuha kogus. Need segati kokku ja saadud segu valati katsenõusse. Katsenõudel kasvatati suviotra (sort 'Anni'), mis nisu järel on kasvupinna suuruselt teine teravili Eestis. Pärast külvi ja vihmavaesel perioodil taimi kasteti. Selle tarvis oli lüsimetritele paigaldatud tilkkastmisseade. Kõik kastmised tehti AS Tartu Veevärk joogiveega, mille pH on 7,2–8,0 ja üldkaredus on 1,7-4,5 mmol l⁻¹ ning omab seetõttu mulla happesusel mõnevõrra neutraliseerivat mõju.³

2024. aastal toimus samadel katsenõudel ROSA materjali esimese aasta järelmõju hindamine. Selleks külvati 14. mail katsenõudele punase ristiku sort „Jõgeva 433“ normiga 15 kg ha⁻¹. Punane ristik valiti katsekultuuriks, sest tegemist on mullahappesuse suhtes tundliku liigiga. Järelmõju aastal ühelegi katsevariandile väetiseid ei lisatud. Pärast külvi ja vihmavaesel perioodil taimi kasteti. Ristiku maapealse biomassi saaki määrati kaks korda. Esimene niide tehti 2024. aasta 14. augustil ja teine niide 17. septembril. Saagiväärtused on tulemustes kajastatud kuivaines.

2024. aastal rajatud taimkatse

2024. aasta vegetatsiooniperioodil rajati Eesti Maaülikooli Rõhu katsejaama minilüsimetritele suvinisuga katse. Ühe lüsimetri (edaspidi ka katsenõu) pindala oli 706 cm² ja sügavus 30 cm. Kokku oli kolm katsevarianti, kõik kolmes korduses. Neist üks sai ainult mineraalväetist normiga N 80 kg ha⁻¹, P 25 kg ha⁻¹ ja K 100 kg ha⁻¹. Teised kaks olid variandid, kus sama normiga mineraalväetiste foonil kasutati ROSA materjali 1 t ha⁻¹ ja 3 t ha⁻¹.

Katses kasutati eelmise katseaastaga samaaegselt ja samast kohast kogutud mulda. Kogu katse ettevalmistus toimus analoogselt 2023 aastal rajatud katsega. 25. mail külvati igale kasvunõule 40 eelidandatud suvinisu sordi 'Mistral' seemet (566 tera m⁻²). Nisu valiti katsekultuuriks, sest i) tegemist on mullahappesuse suhtes ühe kõige tundlikuma teraviljaga ja ii) selle külvipind Eesti teraviljadest kõige suurem. Selle tarvis oli lüsimetritele paigaldatud tilkkastmisseade. Kõik kastmised tehti AS Tartu Veevärk joogiveega⁴. Saagiväärtused on tulemustes kajastatud kuivaines.

Tabel 1. Katses kasutatud näivleeturund mulla agrookeemilised näitajad.

pH _{KCl}	N _{üld} , %	C _{üld} , %	P _{AL} , mg kg ⁻¹	K _{AL} , mg kg ⁻¹	Ca _{AL} , mg kg ⁻¹	Mg _{AL} , mg kg ⁻¹
5,2	0,1	1,1	39	123	779	95

Indeks AL näitab, et tegemist elemendi taimetele omastatava sisaldusega, mida on määratud ammoonium-laktaat meetodil.

Saak koristati lüsimetritelt nisu täisküpsuse faasis tervikkoristusena 14. augustil. Kogu biomass esmalt kaaluti ja seejärel eemaldati nisupeadest terad, mis kaaluti eraldi. Pärast seda kuivatati põhk ja terad kuivatuskapis õhukuivaks ja saadeti laborisse analüüsimiseks. Mullaproovid võeti igast katsenõust pärast saagi koristamist. Selleks tehti mullapuuriga, mille läbimõõt oli 1 cm, igas lüsimetris kaks torget, mis ulatusid välja lüsimetri põhjani.

⁴ <https://tartuvesi.ee/vee-kvaliteet/tartu-joogivee-kvaliteedinaitajad/>

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Hinnatava materjali keemilised omadused

Uuritav materjal on saadud põlevkivituha märke ladestatud materjali ümbertöötlusprotsessi tulemusena. Ümbertöötlusprotsessi käigus purustatakse, sõelutakse ja jahvatatakse tuhamärke ladestatud materjal ning leostatakse reaktoris. Peale leostamist eraldatakse pressfiltreerimisega vedel ja tahke faas ehk filtrikook. Filtrikook transporditakse tagasi reaktoris, kus korratakse leostamisprotsessi ning seejärel pressfiltreerimist. Tahke tuhajääk pestakse puhta veega, mille eesmärgiks on eraldada filterkoogist lahus, mis seejärel suunatakse tagasi protsessi. Tulemuseks on puhas tuhajääk, mis on eelduste kohaselt kasutatav lubiväetisena.

Analüüsitud materjal oli ootuspäraselt väikese P-sisaldusega ja selles oli mõõdukas koguses kaaliumit ja magneesiumit (Tabel 2). Kõigi raskmetallide sisaldused olid kordades väiksemad kui lubiväetistele lubatud maksimaalsed piirmäärad. Kuna tegu on põlevkivituha ümbertöötlemise, kus protsessi peamine eesmärk on eraldada Ca-karbonaat, kõrvalsaadusega, siis on võrreldes põlevkivituha väiksem Ca-sisaldus ja neutraliseerimisvõime ootuspärane. Vähenenud Ca-sisalduse arvelt on hinnatavas materjalis võrreldes ümbertöötlemata põlevkivituha suurem teiste mineraalsete taimetoiteelementide sisaldus, seda peamiselt Mg ja K osas.

Määruse nr 46 sõnastuses ei vasta analüüsitud materjali neutraliseerimisvõime põlevkivituha nõuetele (neutraliseerimisvõime Ca alusel $\geq 20\%$), ent ületab tuhale sätestatud minimaalset neutraliseerimisvõime näitajat (neutraliseerimisvõime Ca alusel $\geq 10\%$).

Tabel 2. ROSA materjali keemiline koostis. Eesti Maaelu Teadmuskeskuse labori analüüsiprotokoll nr PR-22-3431-1.

Näitaja, ühik	ROSA materjal	Märkus, piirnorm*
Fosfor – P, %	0,09	
Kaalium – K, %	0,71	
Kaltsium – Ca, %	12,8	
Magneesium – Mg, %	2,43	
Tsink – Zn, mg kg ⁻¹	102,0	1500
Vask – Cu, mg kg ⁻¹	29,7	600
Arseen - As, mg kg ⁻¹	17,3	50
Kaadmium - Cd, mg kg ⁻¹	0,15	3
Elavhõbe - Hg, mg kg ⁻¹	0,049	2
Plii - Pb, mg kg ⁻¹	18,5	100
Kroom - Cr, mg kg ⁻¹	12,0	50
Nikkel - Ni, mg kg ⁻¹	10,8	100
Neutraliseerimisvõime (CaCO ₃), %	36,6	Ca väärtusena 14,6% (põlevkivituha nõue $\geq 20\%$, tuhale nõue $\geq 10\%$)
Reaktiivsus, %	100,0	

* Lubiväetistele lubatud piirnorm määruse nr 46 järgi

Kuna põlevkivituha ümbertöötlemisel kasutatakse ammooniumatsetaati, siis hindasime võimalust pliiatsetaadi kui potentsiaalse saasteaine tekkeks kõrvalsaaduses. Lubiväetistes on reguleeritud pliiühendite sisaldus ainult plii üldsisaldusega, mille lubatud ülempiir on 100 mg kg^{-1} . Uuritud materjali Pb üldsisaldus on analüüsi andmetel $18,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabel 2). Seega on toote plii üldsisaldus oluliselt alla lubatud piirnormi. Mingeid täiendavaid piiranguid Pb-ühendite sisaldusele nende keemilise koostise ega füüsikaliste omaduste (näiteks lahustuvus) järgi ei ole kehtestatud. Plii esinemine uuritavas materjalis pliiatsetaadina on ebatõenäoline. Enamus plii sooladest on raskesti lahustuvad, erandiks on pliiatsetaat, mille lahustuvus on 443 g l^{-1} (arvestatuna $\text{PbCH}_3\text{COO} \times 3\text{H}_2\text{O}$). Kuna tootmisprotsessis kasutatakse põlevkivituhka, mille plii sisaldus on juba iseenesest väga madal, siis ei saa plii kontsentratsioon töölahustes olla kõrge. Kaltsium sadestatakse tootmisprotsessis atsetaadi lahusest karbonaadina, mis eeldab karbonaatioonide (CO_3^{2-}) kõrget sisaldust sadestuslahuses. Sellisel juhul määrab karbonaatioonide sisaldus ära ka plii käitumise reaktsiooni keskkonnas. Plii sisaldus lahuses on sellistes tingimustes määratud pliiakarbonaadi, kui raskesti lahustuva ühendi, lahustuvuskorrutisega. Pliiakarbonaadi lahustuvuskorrutis ($\text{Sp}(\text{PbCO}_3) = 1,6 \times 10^{-13}$) näitab, et maksimaalne tasakaaluline plii sisaldus lahuses on $0,08 \text{ mg l}^{-1}$. Suurem plii kogus sadeneb pliiakarbonaadina. Protsessis kasutatava ammooniumatsetaadi korduvkasutamiseks pestakse atsetaati sisaldav lahus filterkoogi pealt ära ja suunatakse tagasi protsessi. Sellise töötlusprotsessi käigus eemaldatakse ka lahuses olevad Pb^{2+} ja atsetaat (CH_3COO^-) ioonid koos kõigi teiste lahuses olevate ionidega protsessi jäägina tekkivast filterkoogist. Kuna protsessi tingimustes saab lahuses olla ainult väga madal lahustunud plii iooni sisaldus ja plii sadeneb raskesti lahustuva pliiakarbonaadina ning reaktsiooni keskkonnast eraldatakse ammooniumatsetaadi lahus, siis plii atsetaadi sisaldumine on uuritavas materjalis on ebatõenäoline.

Samuti on ebatõenäoline PAH-de sisaldumine uuritavas materjalis. Aruandes „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuringus“ (2019)⁵ on kokku võetud varasemate põlevkivi tuhkade orgaaniliste ühendite sisalduse uuringud. Vastavalt aruandes üldistusele on põlevkivituhkade PAH sisaldused nii madalad, et pakuvad huvi vaid baasteaduslikust vaatest, olles suurusjärgu võrra madalamad lubatud PAH-de koguhulga piirnormist – 20 mg kg^{-1} . Vastavalt eespool toodud tehnoloogilise protsessi kirjeldusele ei ole ka alust eeldada, et toormaterjalis sisalduvad PAH-d kumuleeruks tootmisjärgis. PCDD/F kui saasteainete rühma ei ole „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuringus“ käsitletud. Varasemalt on Schleicher et al. (2005)⁶ näidanud, et dioksiinide sisaldused on Eesti põlevkivituhas väga väikesed ja jäävad enamasti alla määramispiiri. Sellest lähtudes ei ole PCDD/F kui saasteaine sisaldus põlevkivituhkadest pärinevate lubiväetiste puhul probleemiks. Kuna PCDD/F ühendid tekivad kõrgetemperatuurisel protsessil kloori sisaldvas keskkonnas, siis tuha töötlemisel R-S OSA Service OÜ poolt kasutatavas tehnoloogilises protsessis puudub dioksiinide juurdetekke võimalus.

Kuna potentsiaalsete saasteainete osas võib antud materjali lubiväetisena nõuetekohasel käitllemisel keskkonnale ohutuks lugeda ning sellel on mulla happesust neutraliseeriv mõju (peatükk 3), siis on kohane seda materjali käsitleda potentsiaalse lubiväetisena. Määruse nr 46 lisa 9 lubiväetiste jaotustest vastaks analüüsitud materjal lubiväetise liigi „3.8 Tuhk“ nõutud neutraliseerimisvõime tasemele (kaltsiumina $\geq 10\%$). Tuhk on määruses defineeritud kui „Aine, mis

⁵ https://kliimaministeerium.ee/sites/default/files/documents/2021-09/tuhaohtlikkus_aruanne.pdf

⁶ Schleicher O., Roots O., Jensen A.A., Herrmann T., Tordik A. 2006. Dioxin emission from two oil shale fired power plants in estonia. Oil Shale, 22 (4), pp. 563–570.

koosneb peamiselt taimse materjali põletamisel järele jäävast tuhast“. See sõnastus välistab hinnatava materjali käsitlemise olemasoleva lubiväetise liigi „tuhk“ all. Sellest tulenevalt on ettepanek edaspidi lisada (põlevkivi)tuha ümbertöötlemise kõrvalsaadus määrusesse eraldiseisva lubiväetise liigina.

Tuha ümbertöötlemise protsessis jääb ROSA materjali tuhajäägi läbipesust tulenevat niiskust. Seetõttu pole kohane rakendada põlevkivituhaga sarnaselt nõuet niiskusesisaldusele <2% ning osakeste suurusjaotusele. Olemasoleva info alusel jääb ROSA materjali niiskusesisaldus <30%. Tegelik niiskusesisalduse väärtus tuleb sätestada deklareeritava näitajana ning selle alusel saab valida laotamistehnoloogia ning täpsustada kasutusnormi lubiväetisena. Suuremast niiskusesisaldusest tulenevalt moodustavad osakesed omavahel agregate, mistõttu kuivale põlevkivituhale sätestatud osakeste suurusjaotuse nõue pole praktikas asjakohane. Arvestades antud materjali ümbertöötlemise ja käitlemise protsessi eripära pole põhjust eeldada, et moodustavad agregaadid oleksid lubiväetisena kasutamiseks liiga suured või tugevasti tsementeerunud. Käesoleva töö eksperimentaalses osas ei teostatud materjali osakeste suurusjaotuse analüüsi, seega pole võimalik tõenduspõhiselt anda ühest soovitus selle näitaja reguleerimiseks määruses. Osakeste suurusjaotuse näitajat pole kehtivas määruses kohaldatud lubiväetise liigile tuhk (3.8). Eeltoodust lähtuvalt pole meie hinnangul otstarbekas ROSA materjali defineerida lubiväetisena osakeste suurusjaotuse alusel.

Selle lubiväetise nõudena on asjakohane sätestada minimaalne neutraliseerimisvõime kaltsiumina 10%. Selle näitaja lubatud hälve võib olla -2%, mis on samaväärne määruse senise praktikaga lubiväetiste osas. Lubiväetise koostise deklareeritavate näitajate osas on ettepanek sätestada neutraliseerimisvõime kaltsiumina, niiskusesisaldus ning kaltsiumi ja magneesiumi üldsisalduse näitajad. Kuna niiskusesisaldus, kaltsiumi ja magneesiumi üldsisaldus oleks deklareeritavad, mitte väetise liiki defineerivad näitajad, siis neile pole vajadust lubatud hälvet sätestada. Ettepanek on lisada hinnatud materjal määrusesse uue eraldiseisva lubiväetise liigina „Ümbertöödeldud tuhk“. Selle lubiväetise tootmismeetod ja põhikoostisosad võib olla defineeritud järgmiselt: „Tuhast kaltsiumkarbonaadi sadestamise kõrvalsaadus“.

3.2. Inkubatsioonikatse tulemused

Uuritaval materjalil oli kiire mulla happesust neutraliseeriv toime ning see mõju püsis katse lõpuni (24 nädalat). Kõikides katsevariantides toimus mulla happesuse vähenemine. Mulla pH muutus sõltus otseselt kasutatavast väetiskogusest. Materjali peeneteralisusest tingituna toimus esimese kahe nädala jooksul kiire pH väärtuse tõus, mis hiljem mõnevõrra langes ning stabiliseerus. Algselt neutraalsema reaktsiooniga mullal vältas tõus 8 kuni 12 nädalat ning alles seejärel toimus tagasihoidlik langus koos stabiliseerumisega. Kõigi muldade ja kõigi uuringus kasutatud väetisnormide puhul oli mulla pH katseperioodi lõpus kõrgem algsest tasemest. Happelisemate muldade puhul oli katse lõpus 100% lubjatarbe normi kasutamisel mulla pH 1,3–1,4 ühikut kõrgem kontrollvariandist, 50% normi kasutamisel aga 0,5–0,6 ühikut kõrgem.

Väetisaine mõju taimetele omastatava P-sisaldusele AL meetodi järgi oli tagasihoidlik. Katse tulemusena selgus, et madala P-sisaldusega happelise mulla puhul võib uuritava materjali lisamine vähendada algselt madalat P-sisaldust. Samas teiste katses kasutatud muldade puhul toimus taimedele omastatava P-sisalduse suurenemine.

Uuritava aine lisamine tõstis kõikides katsevariantides mulla K-sisaldust. Happeliste muldade lupjamisel normiga 6 t $\text{CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$ oli taimedele omastatava K sisalduse tõus 12–20 mg kg^{-1} kohta. Taimedele omastatava Mg-sisalduse kasv oli märkimisväärne kõigi katses olnud muldade ja väetisvariantide puhul. Lupjamine normiga 6 t $\text{CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$ tõi kaasa taimedele omastatava Mg suurenemise 126–139 mg kg^{-1} võrra. Madala Mg-sisaldusega happeliste muldade puhul võib see tähendada rohkem kui 100%-list taimedele omastatava Mg-sisalduse kasvu.

Väetamine normiga 6 t $\text{CaCO}_3 \text{ ha}$ suurendas happeliste muldade puhul Ca-sisaldust 720–850 mg kg^{-1} võrra. Madala Ca-sisaldusega happeliste muldade puhul tagab see rohkem kui kahekordse Ca-sisalduse suurenemise.

Inkubatsioonikatse tulemuste alusel saab üldistada, et testitud materjal omab potentsiaali lubiväetise ja mullaparandusainena. Põlevkivituha ümbertöötlemise kõrvalsaadus neutraliseeris kiiretoimeliselt ja pikemaks ajaks mulla happesust ning parendas taimedele omastatava K, Mg ja Ca seisundit mullas.

3.3. Materjali kasutamise mõju saagile ja mullale taimkatsetes

2023. aastal rajatud taimkatse

2023. aasta vegetatsiooniperioodil uuriti materjali kahe kasutusnormi (2 ja 4 t ha⁻¹) mõju suviodra saagile. Väetise kasutamisel oli usutav mõju odra terade ja kogu maapealsele biomassi saagile (Tabel 3). Põhu saagile statistiliselt oluline mõju puudus. Võrreldes kontrollvariandiga saadi oluliselt suurem terade (+28%) ja kogu biomassi saagikus 2 t ha⁻¹ ROSA materjali kasutamisel. Suurema ROSA kasutusnormi korral oli terade enamsaak väiksem (+7%) ning see polnud usutavalt erinev kontrollvariandist.

Tabel 3. Suviodra terade, põhu ja maapealse biomassi saak kuivaines, g m² Keskmine ± standardviga.

Variant	Terad	Põhk	Maapealse biomassi (terad + põhk) kogusaak
Kontroll	259,4 ± 9,9 ^A	241,2 ± 9,5 ^A	500,6 ± 19,4 ^A
ROSA 2 t ha ⁻¹	331,2 ± 17,5 ^B	282,8 ± 15,3 ^A	614,0 ± 30,6 ^B
ROSA 4 t ha ⁻¹	277,7 ± 12,4 ^{AB}	252,9 ± 7,4 ^A	530,5 ± 17,7 ^{AB}

Veerus erinevate tähtedega märgitud keskmised on usutavalt erinevad (Tukey HSD, p < 0,05).

Samadel katsenõudel hinnati 2024. aastal materjali esimese aasta järelmõju punase ristiku saagile. Kahe niite summaarne saak oli ROSA materjali 4 t normi kasutamisel usutavalt suurem kui kontrollvariandis. Väetamise järelmõju arvelt saadud enamsaak oli 19%.

Tabel 4. Punase ristiku maapealse biomassi saak kuivaines, g m² Keskmine ± standardviga.

Variant	I niide	II niide	I ja II niide kokku
Kontroll	297,4 ± 10,4	214,7 ± 5,5	512,1 ± 11,9 ^A
ROSA 2 t ha ⁻¹	350,3 ± 29,4	210,5 ± 6,8	560,8 ± 29,1 ^{AB}
ROSA 4 t ha ⁻¹	338,5 ± 36,7	226,2 ± 8,4	614,7 ± 30,9 ^B

Veerus erinevate tähtedega märgitud keskmised on usutavalt erinevad (Tukey HSD, p < 0,05).

Uuritava materjali kasutamine ei mõjutanud enamikke saagi keemilise koostise näitajaid. Ainult ristiku biomassi P-sisaldus oli ROSA katsevariantides oluliselt väiksem kui kontrollvariandis (Tabel 5).

Tabel 5. Proteiini ja mineraalelementide sisaldus (% kuivaines) punase ristiku maapealse biomassi saagis. Keskmine $\pm$ standardviga.

Variant	Sisaldus, %				
	Proteiin	P	K	Ca	Mg
I niide					
Kontroll	15,7 $\pm$ 0,89	0,3 $\pm$ 0,01 ^B	2,6 $\pm$ 0,05	1,2 $\pm$ 0,04	0,28 $\pm$ 0,01
ROSA 2 t ha ⁻¹	15,7 $\pm$ 0,60	0,2 $\pm$ 0,01 ^A	2,4 $\pm$ 0,11	1,3 $\pm$ 0,02	0,28 $\pm$ 0,00
ROSA 4 t ha ⁻¹	14,8 $\pm$ 0,49	0,2 $\pm$ 0,01 ^A	2,4 $\pm$ 0,12	1,3 $\pm$ 0,13	0,28 $\pm$ 0,00
II niide					
Kontroll	18,9 $\pm$ 0,40	0,3 $\pm$ 0,00 ^B	2,6 $\pm$ 0,06	1,3 $\pm$ 0,08	0,3 $\pm$ 0,01
ROSA 2 t ha ⁻¹	19,4 $\pm$ 0,36	0,2 $\pm$ 0,01 ^A	2,6 $\pm$ 0,09	1,4 $\pm$ 0,03	0,3 $\pm$ 0,01
ROSA 4 t ha ⁻¹	19,9 $\pm$ 0,16	0,2 $\pm$ 0,00 ^A	2,7 $\pm$ 0,06	1,3 $\pm$ 0,07	0,3 $\pm$ 0,01

Veerus erinevate tähtedega märgitud tulemused on usutavalt erinevad (Tukey HSD, $p < 0,05$).

Enamik mulla agrookeemilisi näitajaid olid 1,4 aastat peale katse algust oluliselt mõjutatud katsevariandist (Tabel 6). ROSA materjali mõlemad kasutusnormid tagasid usutavalt suurema mulla pH väärtuse. Seega on ROSA mulla happesust neutraliseeriv pikaajaline mõju lisaks inkubatsioonikatsele tõendatud ka välitingimustes. Materjali kasutamine on teatud ulatuses vähendanud taimedele omastatava P sisaldust, mis oli oodatav tulemus, sest mulla happesuse vähenedes P liikuvus mullas ja sellega ühes taimedele omastatavus suurenevad. Usutavalt suurenes ROSA materjali kasutamisel mulla taimedele omastatava Ca ja Mg sisaldus.

Tabel 6. Mulla pH ja toiteelementide sisaldus (AL-meetod) 2024. aasta sügisel. Keskmine $\pm$ standardviga.

Variant	pH _{KCl}	P, mg kg ⁻¹	K, mg kg ⁻¹	Ca, mg kg ⁻¹	Mg, mg kg ⁻¹
Kontroll	5,4 $\pm$ 0,07 ^A	40,0 $\pm$ 1,35 ^C	58 $\pm$ 2,12 ^B	681 $\pm$ 7,3 ^A	79,7 $\pm$ 8,46 ^A
ROSA 2 t ha ⁻¹	6,0 $\pm$ 0,10 ^B	32,5 $\pm$ 1,55 ^A	49,7 $\pm$ 2,59 ^{AB}	820,7 $\pm$ 22,74 ^B	105,7 $\pm$ 6,87 ^{AB}
ROSA 4 t ha ⁻¹	6,3 $\pm$ 0,07 ^C	33,0 $\pm$ 1,87 ^{AB}	48,2 $\pm$ 3,84 ^{AB}	953 $\pm$ 5,40 ^C	111 $\pm$ 9,23 ^B

Veerus erinevate tähtedega märgitud tulemused on usutavalt erinevad (Tukey HSD, $p < 0,05$).

2024. aastal rajatud taimkatse

2024. aasta vegetatsiooniperioodil uuriti materjali kahe kasutusnormi (1 ja 3 t ha^{-1}) mõju suvinisu saagile. ROSA kasutamine suurendas sõltuvalt normist ja biomassi komponendist saagikust 6–18% (Tabel 7). Katsekorduste piiratud arv (kolm kordust) ning kontrollvariandi suured kordustevahelised erinevused ei võimaldanud statistiliselt olulisi erinevusi katsevariantide vahel tõendada.

Tabel 7. Suvinisu terade, põhu ja maapealse biomassi saak, g m^2 Keskmine $\pm$ standardviga.

Variant	Terad	Põhk	Maapealse biomassi (terad + põhk) kogusaak
Kontroll	$112,8 \pm 30,2$	$288,0 \pm 16,0$	$400,9 \pm 46,1$
ROSA 1 t ha^{-1}	$133,1 \pm 20,3$	$311,1 \pm 12,1$	$444,3 \pm 32,3$
ROSA 3 t ha^{-1}	$128,9 \pm 13,6$	$305,9 \pm 12,9$	$434,8 \pm 25,5$

Katsevariant ei omanud usutavat mõju terasaagi keemilisele koostisele (Tabel 8). Terade proteiinisaldus oli kõikides katsevariantides sarnane ja väga suur. Analüüsitud mineraalelementide sisaldused olid nisuterades tavapäraustes suurusjärgudes ning uuritava väetisaine kasutamine ei avaldanud sellele olulist mõju. ROSA kasutamine oli nisu terasaagile neutraalse mõjuga.

Tabel 8. Suvinisu terade proteiini ja mineraalelementide sisaldus. Keskmine $\pm$ standardviga.

Variant	Sisaldus, %				
	Proteiin	P	K	Ca	Mg
Kontroll	$21,5 \pm 0,64$	$0,37 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,017$	$0,05 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0$
ROSA 1 t ha^{-1}	$20,8 \pm 0,57$	$0,32 \pm 0,013$	$0,45 \pm 0,035$	$0,04 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0$
ROSA 3 t ha^{-1}	$20,8 \pm 0,61$	$0,30 \pm 0,015$	$0,42 \pm 0,025$	$0,04 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0$

Mulla pH väärtus oli koristusjärgselt kõikides katsevariantides suurem kui kevadel katse rajamise eelselt ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 5,2$). Katses kasutatud kastmisvee omadused ($\text{pH} > 7$ ja suur karedus) võisid olla põhjuseks miks mulla happesus vähenes kasvuperioodil ka kontrollvariandis. ROSA materjali kasutamine normiga 3 t ha^{-1} tagas võrreldes kontrollvariandiga usutavalt suurema pH väärtuse (Tabel 9). Väiksem kasutusnorm ei taganud usutavat pH erinevust võrreldes kontrolliga. Mulla reaktsiooni muutus kajastus ootuspäraselt laktaat-lahustuva Ca sisalduse suurenemises. Mulla taimedele omastatava P, K ja Mg sisaldus ei sõltunud lubiväetise kasutamisest. ROSA kasutusnorm 1 t ha^{-1} osutus ebapiisavaks, et oluliselt vähendada mulla happesust ja parandada kaltsiumiga varustatust. Arvestades, et selle kasutusnormi juures viidi mulda $0,22 \text{ t ha}^{-1} \text{ CaCO}_3$, oli vähenenud mõju mulla agrookeemilistele näitajatele ootuspärane. Suurema normi valikul lähtusime praktikas kõige enamlevinud kasutusnormist põlevkivituhaga põllumulla lupjamisel (3 t tuhka). Teine norm 1 t ha^{-1} võimaldas esile tuua, et kas vähendatud kasutusnormil on positiivne mõju mullale omadustele ja taimekasvule. Täiendavalt oleks katses võinud olla kasutusnorm, mis oleks vastanud 100%-le arvutuslikule lubjatarbele ($4 \text{ t ha}^{-1} \text{ CaCO}_3$). Katse piiratud maht seda ei võimaldanud.

Tabel 9. Mulla reaktsioon ja toiteelementide sisaldus sügisel pärast saagi koristamist. Keskmine $\pm$ standardviga.

Variant	pH _{KCl}	Sisaldus, mg kg ⁻¹			
		P _{AL} *	K _{AL}	Ca _{AL}	Mg _{AL}
Kontroll	5,5 $\pm$ 0,10 ^A	54,7 $\pm$ 3,3	149,7 $\pm$ 7,9	755,7 $\pm$ 10,4 ^A	75,3 $\pm$ 16,4
ROSA 1 t ha ⁻¹	5,7 $\pm$ 0,1 ^{AB}	59,3 $\pm$ 9,9	151,7 $\pm$ 13,7	823,0 $\pm$ 22,7 ^A	82,3 $\pm$ 9,8
ROSA 3 t ha ⁻¹	6,4 $\pm$ 0,23 ^B	46,0 $\pm$ 1,0	154,9 $\pm$ 9,5	1039,3 $\pm$ 73,9 ^B	99,7 $\pm$ 11,8

* Indeks AL näitab, et tegemist elemendi taimetele omastatava sisaldusega, mida on analüüsitud ammoonium-laktaat meetodil. Veerus erinevate tähtedega märgitud tulemused on usutavalt erinevad (Tukey HSD, $p < 0,05$).

4. Kokkuvõte ja järeldused

Eksperthinnangu koostamise aluseks olnud laboranalüüsidele ja kahel aastal läbi viidud katsetele tuginedes saab järeldada, et põlevkivituha ümbertöötlemise kõrvalsaadus omab potentsiaali lubiväetisena kasutamiseks. Selle materjali saasteainete sisaldused on kordades väiksemad lubatud piirmääradest ning nõuetekohasel käitlemisel lubiväetisena pole põhjust eeldada negatiivset mõju keskkonnale. Katsed Eestis kahe enamkasvatatud teraviljaga ja punase ristikuga tõendasid, materjali kasutamisel väetisainena suurenes kultuurtaimede saagikus ootuspärasel ulatuses ja ilmnes neutraalne mõju saagi kvaliteedile. Selle materjali kasutamine vähendas lubiväetisele omaselt mulla happesust ning suurendas kaltsiumiga ja osaliselt ka magneesiumiga varustatust. Hinnatud materjal on perspektiivne lubiväetis. Seda pole võimalik otseselt samastada ühegi määruses nr 46 eristatud lubiväetise liigiga. Ettepanek on sätestada (põlevkivi)tuha ümbertöötlemise kõrvalsaadus määruses eraldiseisva lubiväetise liigina, näiteks nimetusega „Ümbertöödeldud tuhk“. Selle lubiväetise liigi tootmismeetod ja põhikoostisosad võivad olla defineeritud järgmiselt: „Tuhast kaltsiumkarbonaadi sadestamise kõrvalsaadus“. Koostise osas on ettepanek sätestada nõue, et minimaalne neutraliseerimisvõime kaltsiumina on 10%. Lubiväetise koostise deklareeritavate näitajate osas on ettepanek sätestada neutraliseerimisvõime kaltsiumina, niiskusesisalduse ning kaltsiumi ja magneesiumi üldsisalduse näitajad.