

Tápelemek serkentett kinyerése kőzetekből növényekkel, agrobányászati lehetőség?

Increased plant nutrient extraction from rock, a possibility for agromining?

KRISTÁLY Ferenc¹, SIPEKI Lilla¹, SZELECZKI Balázs¹

¹Miskolci Egyetem, Nyersanyagkutató Földtudományi Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros,
Magyarország, <https://geology.uni-miskolc.hu/>

Abstract

Abstract

Utilization of rock mining products as mineral fertilizers is enhancing plant mineral nutrient uptake. Our experiments demonstrate that nutrient uptake can be enhanced to the level of significant biomineralization. The mineral products can be recovered from the biomass by dissolution based demineralization or ash production by thermal oxidation.

Kulcsszavak: biomineralizáció, K-nitrátok, tápelem, ásványi trágya, agrobányászat,

1. BEVEZETÉS

A növények ásványi tápanyag igénye úgy a megfelelő csírázás, mint a növekedés és évelő növények esetében a rostok megfelelő fejlődése érdekében is fontos. A mezőgazdasági haszonnövények terméshozamának növelését műtrágyákkal, mesterséges vegyi tápanyagpótlókkal érik el hagyományosan, de a súlyos talaj és környezetkárosító hatások miatt egyre inkább előtérbe kerül a kőzetek, mint szervesetlen „trágyák” alkalmazása, amelyek talajjavító hatással is bírnak, megfelelően alkalmazva.

Korábbi vizsgálatainkkal igazoltuk [1], hogy a talajbaktériumoknak szerepe van az ásványi tápelemek kioldásában és felvételében. Vattakorongon végzett kísérletek során az ásványi trágyák jelenléte is hatástalanak bizonyult, nem történt biomioneralizáció és csak minimális tápelem felvétel ment végbe, a fiatal növények megfelelő fejlődése ellenére is.

Kőzetek mezőgazdaságban való alkalmazása a nemzetközi tudományos kísérletekben és gyakorlati alkalmazásokban is viszonylag hosszú múltra tekint vissza [2]. Egyik fő alkalmazási terület a talajjavítás, talajromlás megelőzése, visszafordítása [3] vagy a talajok ásványtani-kémiai állapotának stabilizálása. Az ásványi trágyaként történő felhasználás számos esetben bizonyítottan hozamnövelő és növényegészségi szempontból is pozitív eredményeket hozó alkalmazásnak bizonyult [4]. Bár számos kőzet, kőzetalkotó ásvány vagy azok termékei gyakran használt mezőgazdasági adalékok, a vulkáni kőzetek alkalmazása a gyakoribbak közé tartozik. Az andezit az intermedier plagioklászok által jó Ca forrás, de ugyanakkor a piroxének és amfibolok jelenléte Mg és Fe forrásként is szolgál, így hatásosnak bizonyult az adenzitpor alkalmazása eukaliptusz esetében [5], dácit alkalmazása kukorica esetében [6]. A savanyú és alkáli kőzetek főként a K ásványi formában való kijuttatása esetében hasznosak, magyarországi viszonylatban a bodrogeresztúri riolittufa alkalmazása bizonyult hatásosnak, úgy talajjavító mint ásványi trágya alkalmazásban [7].

A növények alkalmazása kémiai elemek, főleg fémek kinyerésére egyre jobban kutatott terület. A fitoremediáció és fitoextrakció, mint eljárás, főleg a bányászati és fémkitermelési tevékenység által szennyezett talajok kármentesítésére, tisztítására használat gyakorlat [8]. A fémeket szelektíven, nagyobb mennyiségben felvevő növények segítségével végrehajtott fitobányászat is egyre nagyobb teret hódít [9]. A műtrágyák nyersanyag forrásainak geopolitikai problémái, valamint a talajkímélő mezőgazdasági termelés szempontjából az agrobányászat is egyre fontosabbá válik. A fő és melléktápelemek növények általi kinyerése a kőzetekből, ásványokból jó lehetőségekkel kecsegtet a műtrágyák kiegészítésére. Emellett a növények hamujának alkalmazása műtrágya pótló vagy kiváltó anyagként is jól kutatott, és alkalmazott terület [10].

2. ANYAGOK ÉS KÍSÉRLETEK

A laboratóriumi kísérletekhez görömbölyi meszes öntéstalajt és bükkábrányi agyagos lignit meddőt használtunk, míg a kültéri kísérleteket Görömbölyön és Hajdúszoboszlón végeztük el.

Az ásványi trágya céllal felhasznált kőzetek a Colas ÉK bányáiból származó bodrogkeresztúri riolittufa (BR, uralkodóan szanidin és K-tartalmú albit, kvarc és kőzetüveg), valamint nógrádkövesdi (<0,063 mm por, NA uralkodóan andezin és bytownit, szanidin, kevesebb kvarc, diopszid és augit, dolomit, szmektit) és tállyai andezit (2-4 mm, TA, uralkodóan bytownit és andezin, szanidin, augit, sziderit, dolomit) voltak. A BR és NA anyagokból nanoszemcsés szuszpenziót állítottunk elő [11] míg a TA mintát eredeti szemcseméretében alkalmaztuk. A kísérleteket napraforgó, kukorica és tritikálé növényekkel hajtottuk végre, laboratóriumi és kültéri körülmények között, a laboratóriumban desztillált vízzel, míg kültéren hálózati öntözve.

A kísérleti beállításokat több lépcsőben bővítettük. Először a görömbölyi talajba, illetve ezzel párhuzamosan vattapamacsra, talaj nélkül ültettünk andezit és riolittufa nanoszuszpenzióval kezelt magokat, kontrollcsoport mellé. A későbbiekben a bükkábrányi lignit meddőjéhez andezit 2-4 mm-es frakcióját kevertük, egy részét talajkolloiddal is kezelve, a kontrollcsoport andezit és talajkolloid nélküli bányameddő volt. A kültéri kisparcellás kísérlet esetében ugyancsak az ültetésnél vittük rá a magokra a nanoszuszpenziót, egy görömbölyi és egy hajdúszoboszlói terület esetében.

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A pásztázó elektron mikroszkópos és energiadiszperzív röntgenspektrométeres (SEM+EDX) mikrokémiai vizsgálatok JEOL JXA-8600 Superprobe W-katódos készüléken, 20 kV gyorsítófeszültséggel, 10 nA mintaárammal és 120 sec gyűjtési idejű EDX spektrumok mérésével történtek, karbon vezetőréteggel bevont preparátumokon. Az elemterképek az EDX detektor alkalmazásával, 20 és 40 perc közötti gyűjtési idővel készültek.

A röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálatok Bruker diffraktométereken készültek, Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A növényi részek Göbel tükörrel előállított párhuzamos geometriában, Vantec1 helyzetérzékelő detektorral voltak megmérve, D8 Advance készüléken. A talaj és kőzetminták D8 Discover készüléken, Bragg-Brentano geometriában, LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral voltak megmérve. A mérések a 2-70 °2θ szögterületen, 0,007 °2θ lépésköz, 14,5 mp/lépés rögzítési sebességgel készültek. A kristályos alkatrészeket DiffracPlus EVA szoftverben, Search/Match algoritmussal azonosítottuk, a mennyiségi kiértékeléseket TOPAS4 szoftverben, Rietveld illesztéssel végeztük.

A biomasszából kioldott elemeket mikrohullámú plazmával gerjesztett atomemissziós spektrométeres vizsgálattal (MP-AES) határoztuk meg, desztillált vizes áztatás oldatán, Agilent 4210 készüléken. A vizsgálatokat Dr. Tóth Márton (Miskolci Egyetem) végezte, nedves roncsolást alkalmazva, 5 ml mintához 3 ml 8.8M hidrogén-peroxidot adagolva, majd 3 perc forralás után 2 ml tömény salétromsavval, 2 perc forralás után desztillált vízzel feloldva.

4. EREDMÉNYEK

A kísérletek során keletkezett növényi mintákat ásványtani és kémiai vizsgálatoknak vetettük alá a felvett tápelemek kimutatása és eloszlásuk meghatározása céljából. A növényeket gyökér, szár és levél részekre bontva vizsgáltuk.

4.1. Elemdúsulások kimutatása

A növényi szövetekben az ásványi tápelemek mennyiségi kimutatása nem egyszerű analitikai feladat, a dúsulások növényanatómiai helyének és eloszlásának a meghatározása fontos a kísérleteink szempontjából. A hagyományos nedveskémiai eljárások, bár pontos mennyiségi összetételt szolgáltatnak, az in-situ eloszlásra nem adnak információt. A mikrokémiai eljárások a lokális mennyiségi összetétel mellett az elemeloszlások vizsgálatára is alkalmasak, de a minták víz- és illótartalmát el kell távolítani, szárítással vagy egyéb fizikai-kémiai eljárással. Az általunk létrehozott növények esetében általában használható megoldást jelentett az alacsony hőmérsékletű, hosszú idejű szárítás, amelyet a SEM+EDX vizsgálatok követtek.

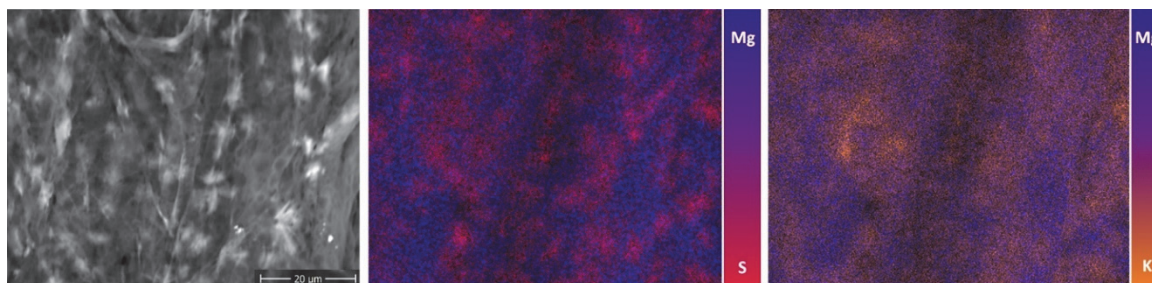
Az EDX mérések és elemterképek esetében bár a N kimutatása nem lehetséges, és a C mért mennyiségét kismértékben befolyásolja a minták felületére felvitt vezetőréteg, a többi elem jelenlétét és eloszlását kellő pontossággal meg lehet állapítani. Az észlelt és elemterképeken ábrázolt elemek a makro- és mikro tápelemek közé tartoznak (1 ábra).



1. ábra. Kukoricalevél metszetén rögzített BSE kép és EDX spektrumok

A mineralizált szerkezetekben a Si és K, mint uralkodó elemek mellett jelentős Ca, Cl, S, P és Mg is előfordul. Az EDX mérések alapján a Si dioxid formában van jelen, amely az XRD alapján cristobalitnak feleltethető meg. A K esetében nem észlelhető megfelelő anion tartalom, így ez az XRD szerinti K-nitrátoknak feleltethető meg.

A lignit meddő és TA keverékében növesztett napraforgó legjelentősebb mennyiségben szulfátos formában kötötte meg a K-ot, miközben a folyamat a Mg-felvételt, így a biomassza fejlődést is serkentette, jól kimutatható módon az EDX elemterképek segítségével (2 ábra)



2. ábra. Napraforgó levél metszetén rögzített elemterkép (30 perc gyűjtési idő)

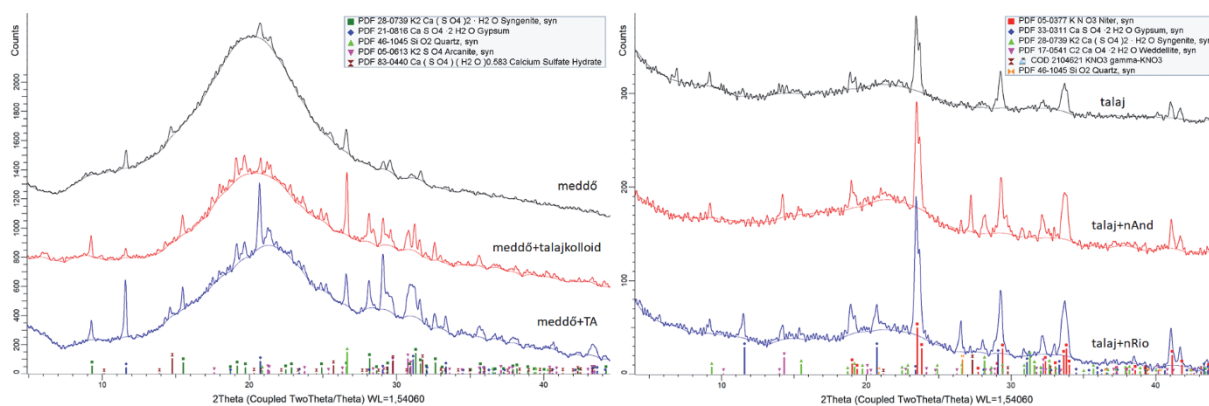
A szulfátos kiválások (XRD szerint arkanit) sűrű hálózata mellett a K a szerves mátrixban is jelen van.

4.2. Szilárdfázisú ásványi kiválások

Az elemdúsulások szerkezeti azonosítása is fontos, pl. a kioldással kinyerhető tápelemek esetében tudnunk kell az elemet hordozó fázis oldhatóságát, illetve az oldatba vihető komplex anionok formáját. A pontos ásványtani azonosítás megkívánná a mikró vizsgálatokat ez esetben is, azonban a SEM+EDX eredményekkel összevetve a száraz biomasszában elvégzett XRD eredmények kellő pontossággal mutatták ki a kristályos fázisokat. A nanokristályos cellulóz és amorf szerves alkotókon kívül változatos, főként szervesetlen kristályos anyagokból álló mineralizáció észlelhető, amely növényfaj, talajtípus és kőzetadalek tekintetében is mutat változatosságot, de általánosan jelen lévő fázisok is vannak. Azonban egy nagyon fontos kérdésben, az eredeti élő növényben lévő ásványok típusát illetően nem tudunk minden bizonytalanságot kizárni, mivel a szárítás során történhetnek átalakulások, újra- vagy kikristályosodás is. A kutatási célt és eredményeket azonban kevésbé befolyásolja ez a bizonytalanság, ha szem előtt tartjuk, hogy a kimutatott fázisok eredetileg hidratáltak vagy akár a szervesanyagban kötött, amorf állapotúak is lehetnek.

Az általánosan képződő legfontosabb mineralizáció a K-nitrátok, amelyek főleg a lágyszövetekben, levélben és fiatal szárban képződnek és riolitufa hatására jelentősen nő az arányuk a biomasszában. A kukorica esetében jelentős arányban a hexagonális gamma-KNO₃ van jelen, amely az ásványrendszertanban nem szereplő anyag. Bár a többi növényben is megejelenik a gamma módosulat, ott inkább a rombos KNO₃ fázis az uralkodó (3 ábra). A biomasszában képződő K-nitrátok fontos kiegészítői, ha nem helyettesítői lehetnek a PKN műtrágyáknak, de a kinyerésük körülményes. Ugyanis úgy az oldási, mint hamuképzési kísérletek során csak a K marad vissza, a nitrátos komponens eltűnik.

A szulfátos dúsulás főként a napraforgóra jellemző (3 ábra), és mértéke fokozódott amikor a lignitmeddőt használtuk talajnak és az andezitet Ca-forrásnak. A gipsz mellett, attól jelentősebb mértékben K- és egyes szulfátásványok is megjelennek. A termőtalaj kolloid fázisával kezelt kísérlet esetében nem csak a K-nitrát, hanem a K-szulfát képződése is fokozódik, egyrészt jelezvén a talajbaktériumok fontos szerepét a mineralizációs folyamatokban, másrészt a csillámokból történő K-kioldás fokozódását a bakteriális tevékenységgel. Az arkanit, vízmentes KSO₄ jelenléte jól egyezik a SEM+EDX által kimutatott K és S dúsulást hordozó mintákkal.



3. ábra. Napraforgó levél levelének mineralizációja, változó kísérleti beállítással

Az ásványi fázisokban kevésbé kimutatható elemek közé tartozik a Na, Mg, P és Cl, annak ellenére, hogy a SEM+EDX vizsgálatok ezek általános jelenlétét mutatták. A Mg esetében erre a magyarázat, hogy a klorofill fő alkotójaként van jelen, míg a többi elem a szervesanyagban kötött formában, pl. enzimek összetételében. A P esetében azonban érdemes megjegyezni, hogy gyakran a K-fázisok környezetében dúsul, így előfordulhat, hogy a nitrátot és szulfátot a kristályrácsban helyettesítő foszfátként is beépül.

4.3. Elemdúsulások kioldhatósága

A vélhetően legegyszerűbb tápelem kinyerési eljárás a vizes oldatba való átvitel, így áztatási kísérleteket végeztünk a megvizsgált száraz biomassza mintákon, majd az oldat kémiai összetételét, illetve a demineralizált minták összetételét is megvizsgáltuk. Minden esetben a vízoldható ásványok eltűnése és a maradék biomassza esetében a nanokristályos cellulóz szerkezetének rendeződése figyelhető meg.

A K-nitrátok esetében a demineralizációs oldatokból készített száraz preparátum esetében a K már kloridos (szilvinként) vagy szulfátos (arkanit) formában van jelen (4 ábra), a nitrátot egyik ásványi formájában sem találjuk meg. Míg a szulfát vízoldható ásványok formájában is jelen van a növényekben, addig a Cl főleg a szerves anyaghoz kapcsolódik a SEM+EDX mérések alapján, vízoldható formában, így a demineralizáció során keletkező oldatba is átkeverül. Hasonló megkötési formája a Si-nak is kell legyen, az XRD és SEM+EDX által észlelt oxidos kiválásokon kívül, mivel a kinyert oldatokban a Si is megjelenik. A Mn, Fe, Ba és Sr a járulékos ásványokból, a talaj és/vagy kőzetek nyomelemtartalmából felvett elemek.

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
talaj	0,16	0,12	16,04	0	0,3	101,76	3,54	0,12	9,3	6,9	0,2
talaj+andezit	0,32	0,1	12,92	0,02	0,3	117,04	3,82	0,12	11,88	7,06	0,14
talaj+riolit	0,22	0,1	15,86	0,02	0,28	137,52	4,4	0,22	10,96	2,16	0,18

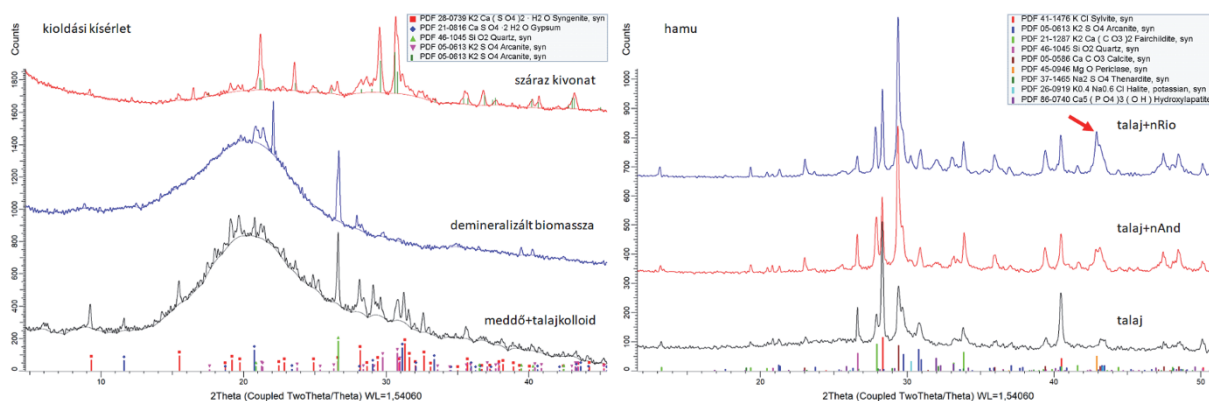
1. táblázat –A demineralizáció során kukorica leveléből (laboratóriumi növesztés, nanoórleménnyel) kioldott jelentősebb kationok (mg/l)

4.4. Elemdúsulások a hamuban

A zárt edényben, oxidatív környezetben történő hamvasztással lehetséges a pirolízis hatásának csökkentése, illetve a keletkező szervesetlen alkotók pernyeként való kiporzásának megelőzése is. Kísérleteink során a 650 °C-os hőmérsékletet, 1 órás hőtartást találtuk optimálisnak az alufóliával lezárt kerámia tégelyben 200-300 g biomassza hamvasztásához. Ez az eljárás természetesen a kemence, tégely és biomassza mennyiségétől függően változik, a keletkező hamu ásványtani összetételére azonban már nincs hatással. A jelentős szervesetlen amorf frakció mellett számos kristályos fázis is képződött, amelyek egy része ugyancsak vízben könnyen oldható, másik része viszont kevésbé oldódó. Így a biomassza hamu tápanyagként történő felhasználása rövid- és hosszabb távon felszabaduló tápelemforrásként is hasznosítható, és a gyakorlatban is általános az ilyen célú alkalmazás [12].

A K ez esetben is uralkodóan szilvinként marad vissza, kisebb arányban arkanit és kalicinit (KHCO_3) formájában (4 ábra). A Ca kristályos fázisa főként az anhidrit, de a hőmérséklet hatására képződik a fairchildit

[K₂Ca(CO₃)₂] nevű ásványi fázis is, amely a természetben a karbonátitok metasomatikus ásványa. Változó, de mindig alárendelt arányban megjelennek még a kalcit, thénárdit (Na₂SO₄), nahcolit (NaHCO₃) és halit. Kiemelendő viszont a perikláz és apatit megjelenése, nem csak azért, mert fontos tápelemek hordozói, hanem mert jelenlétük a csíráztatásnál használt kőzetadalék hatását jelzi a növény teljes életciklusú ásványi anyag felvételére és megkötésére.



4. ábra. Napraforgó levél levelének demineralizációja, illetve a hamuösszetétel változása (piros nyíl jelöli a MgO csúcsának erősödését).

5. KÖVETKEZTETÉSEK

A K felvétele és raktározása kísérleteink alapján függ a növekedési közeg, az ásványi trágyaként alkalmazott kőzet, illetve talajjavító anyagok típusától is. Míg a görömbölyi talajon a nanoőrlemények hatására főként K-nitrátok képződtek, addig a bükkábrányi meddő esetében inkább szulfátos formában történt a megkötés. A talajkolloid és andezit hatására is a szulfátok termelődése erősödött, bár a talajkolloidban lévő nitrifikáló baktériumok a K-nitrát képződést is serkentette. A K felvétele az andezittel való kezelés esetében is növekedett, aminek magyarázata a talajbaktériumok növekvő aktivitása, ezáltal a talajban lévő illit K-talmának fokozottabb kioldása.

A Ca és S együttes raktározása inkább a napraforgó esetében jellemző, ez a K-nitrátok mellett is megjelent gipsz és szingénit formájában, míg a bükkábrányi meddő esetében megjelent az arkanit is. Mindezek mellett, a SEM+EDX mérések alapján a többi elem mellett a szerves mátrixban is jelen vannak, ami utalhat nanokristályok jelenlétére, vagy a szerves molekulákban, sejtnedvekben való dúsulásra is.

A Mg jelenléte és eloszlása a klorofil jelenlétével függ össze, bár kisebb mértékben az ásványi kiválásokban is jelen van, de főként a zöld biomassza, szerves mátrix összetételéhez kapcsolódik. Az ásványi trágyák hatását a biomassza termelésére, így a Mg-felvételre és raktározásra a hamu esetében is igazolni lehet, a növekvő kristályos MgO tartalom alátámasztja, hogy a bevitt ásványi tápelem többlet javítja az átlagos elemfelvételt is. A Mg forrása a növekedési közeg ásványaiban (klorit, szmektitek, illit, amorf anyag) lévő ionok bakteriális kioldása. A száraz mineralizált biomassza, mint tápanyag felhasználása esetében Mg-forrásként is szolgálhat egy ilyen jellegű termék.

A P jelenléte úgy a szerves anyagokhoz, mint a mineralizált részekhez is kapcsolódik, eloszlása a Mg-al (klorofil) de az ásványi kiválásokban lévő K-al és Ca-al is összefügg, amely lehet anion helyettesítés következménye (a nitrát és szulfát helyére), vagy foszfát nanokristályok jelenléte, amelyeket nehéz észlelni.

A Si felvétele számos haszonnövény esetében a rostok erősítéséhez szükséges tápelem, és raktározása történhet ásványi kiválások formájában, ahogyan a SEM+EDX mérések esetében azonosítottuk, de szerves anyagban kötve is jelen van, amit a demineralizációs kísérletek igazoltak.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetünket fejezzük ki Tompa Richárdnak a kőzetanyagok rendelkezésre bocsátásáért, Dr. Rác Ádámnak és Márkus Izabella Rebekának a kőzet nanoőrlemények előállításáért, Dr. Tóth Mártonnak az oldatok kémiai vizsgálatáért, Bulátkóné Debus Déliának a laboratóriumi munkákban nyújtott segítségért.

7. Irodalmi hivatkozások

- [1] KRISTÁLY, F. 2022: Agrobányászat és fitoreaktor, avagy gyártható-e „műtrágya” kőzetekből? *Calce et malleo – Mésszel és kalapáccsal*. Research Centre for Astronomy and Earth Sciences, Budapest, pp. 83-86.
- [2] VAN STRAATEN, P., 2002: Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa. ICRAF, Nairobi, Kenya, 338pp.
- [3] SWOBODA, P., DÖRING, T.F. AND HAMER, M., 2022: Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. *Science of The Total Environment*, **807**, 150976
- [4] CICERI D., ALLANORE A. 2019: Local fertilizers to achieve food self-sufficiency in Africa. *Science of the Total Environment* **648**, pp. 669–680
- [5] DALMORA A. C., RAMOS C. G., OLIVEIRA M. L. S., OLIVEIRA L. F. S., Schneider I. A. H., Kautzmann R. M. 2020: Application of andesite rock as a clean source of fertilizer for eucalyptus crop: Evidence of sustainability. *Journal of Cleaner Production*, **256:120432** doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120432
- [6] DALMORA A. C., RAMOS C. G., PLATA L. G., DA COSTA M. L., KAUTZMANN R. M., OLIVEIRA L. F. S. 2020: Understanding the mobility of potential nutrients in rock mining byproducts: An opportunity for more sustainable agriculture and mining. *Science of the Total Environment*, **710**, 136240
- [7] KÖHLER M. 2008: A riolittufa (vulkáni hamu) hasznosságáról a tápanyag gazdálkodásban és egyéb területeken. *Őstermelő* **2008/3**: 119–120
- [8] WENGER, K., GUPTA, S. K., FURRER, G. ÉS SCHULIN, R. 2002: Zinc Extraction Potential of Two Common Crop Plants, *Nicotiana Tabacum* and *Zea Mays*. *Plant and Soil* **242**, 217–225
- [9] DINH T., DOBO ZS., KOVACS H. 2022: Phytomining of rare earth elements—A review. *Chemosphere*, **297**, 134259
- [10] STARK, N., 1979: Plant ash as a natural fertilizer. *Environmental and experimental Botany*, **1/2**, pp.59-68.
- [11] RÁCZ, Á.; KRISTÁLY, F.; MÁRKUS, I.; MUCSI, G 2022: Andezit és riolittufa nanoőrlése és a szemcetervezés vonatkozásai. In: Kovács, Helga; Madarász, Tamás; Nagy, Gábor; Nagy, István; Suűcs, Péter; Németh, Norbert; Vadászi, Marianna (szerk.) *Fókuszban a hazai felszín alatti természeti erőforrások: Nyersanyagok, energia és technológiák nexusa*. Miskolc-Egyetemváros, Magyarország : Miskolci Egyetem, pp. 65-76
- [12] PIEKARCZYK, M., KOTWICA, K. AND JASKULSKI, D., 2011: The elemental composition of ash from straw and hay in the context of their agricultural utilization. *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura*, **10/2**,