

# Haszonnövények tápelemfelvételének serkentése kőzetőrleményekkel, alkalmazási lehetőségek

**Kristály F.<sup>1</sup>, Sipeki L.<sup>2</sup>, Márkus I. R.<sup>3</sup>, Rácz Á.<sup>4</sup>, Tompa R.<sup>5</sup>, Mucsi G.<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet

<sup>2</sup> MSc hallgató, Miskolci Egyetem, Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet

<sup>3</sup> PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

<sup>4</sup> egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, adam.racz@uni-miskolc.hu

<sup>5</sup> tanársegéd, Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet

<sup>6</sup> egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

## Absztrakt

Kísérleteink során kísértékű kőbányászati termékek ásványi trágyákként, csírázást serkentő anyagokként való alternatív felhasználását teszteltük. A megfigyelések alapján jelentősen nőtt a tápelemfelvétel a nanoszemcsésre őrölt kőzeteket adalékolva ültetésnél. Az ásványi kiválások biomineralizáció jellegűek, vízzel kioldható formában. A keletkező anyagok azonosításához, vizsgálatához ásványtani módszereket alkalmaztunk. A K-nitrátok képződése a legjelentősebb folyamat, de komplex szulfátok is megjelennek, növény és adaléktípustól függően. Jelentős foszfor- és magnézium-akkumuláció is történik.

## 1 Bevezetés

---

Kőzetek, mint ásványi trágyák alkalmazása növénytermesztési [1] vagy talajjavításcéllal általánosan elterjedt. A növényi mikro- és makronutriensek ásványi formából, a talajásványokból származnak, amelyeket a talajkolloidból a talajbaktériumok [2] segítségével vesznek fel a növények. A finomra őrölt, vagy könnyen oldható formában lévő ásványi és kőzetporok növelik a kioldódó és felvető kémiai elemek arányát [3].

A „Smart Mineral” modul kertében az egyik kiválasztott kutatási irányvonal az ásványi nyersanyagok – kőzetek vagy kinyerhető ásványok – agrárirányú felhasználásnak tesztelése volt. Általánosan az „agromineral” címszó alatt találni meg a legtöbb információt, ami az egyre bővülő interdiszciplináris kutatási területet jelöli. Ezt az irányt úgy a hazai, mint a nemzetközi szakirodalomban megtaláljuk alkalmazott technológiaként, vagy általános talajjavító, vagy pedig ásványi trágyaként való felhasználással [4] [5]. Magyarországon többek között a bodrogkeresztúri riolittufa, a gércei alginít és a dudari barnaszénből kinyert „dudarit” nevű szerves alapú talajjavító anyagok gyakrabban használtak. Általános fizikai vagy kémiai talajjavítóként sokféle kőzetet alkalmaznak: mészkőőrleményt a mésztartalom szabályozására, dolomitot a Mg-tartalom javítására, pH szabályozó anyagként, agyagásvány- és zeolittartalmú kőzeteket a mobilizálható kationok bevitelére, a nedvesség szabályozására. A bodrogkeresztúri riolittufa kukoricatermesztésre való alkalmazására a Colas Északkő Kft részéről korábban történtek nagyobb szabású kísérletek is [6].

## 2 Alkalmazott kőzetanyagok

---

A kísérletekhez a riolittufa és andezit nanoszuszpenziót őrléssel állítottuk elő, hogy a K és Na hatását megfigyeljük. Az őrlés során két lépcsőt alkalmaztunk, először Retsch bolygómalomban 106 µm alá őrlöttük az anyagot szárazon, majd Netzsch MiniCer nedves üzemű keverőmalomban, ZrO<sub>2</sub> béléssel és golyókkal végeztünk nanoőrlést. A folyamat a 120 perces őrlés után egy sűrű szuszpenziót ( $c_m=0,2$ ) eredményezett, amelyben az ásványi szemcsék mérete döntően 500 nm alatti, 200 nm-es átlagos szemcsemérettel. A riolittufa összetételében a fő ásványi alkotó a kvarc, 30-35 m/m% közötti arányban, míg a kálföldpátok közül ortoklász (K) és szanidin (K-Na földpát) fordul elő, döntően ortoklász 20 m/m% körüli mennyiségben, de helyenként a szanidin aránya magasabb lehet, mint az ortoklász. Az albit (Na-földpát) és Ca-tartalmú albit a 15-20 m/m% közötti tartományban mozog, néhány m/m%-os arányban andezin (Na-Ca földpát) is előfordulhat. Az amorf anyag tartalom hidratált kőzetüveg-maradvány, 10 m/m% körüli mennyiségben, amihez 1-5 m/m% közötti agyagásvány tartalom társul, több illit és kevesebb szmektit jelenléttel. Az andezit őrlési por esetében a fő alkotók az andezitre is jellemző ásványok, főleg andezin és oligoklász (Na-Ca földpátok) mindkettő egyaránt 25-30 m/m% mennyiségben, mikroklin (K-földpát) 8 m/m% körüli mennyiségben, ehhez kevés kvarc, piroxén és egyéb ásványok társulnak. A jelentős, 11-13 m/m% közötti amorfanyag-tartalom a szmektittel hidratált kőzetüveg-tartalomra vezethető vissza.

## 3 Kísérletek

---

A tápelemfelvétel változásának megfigyeléséhez kétféle többféle kísérletet állítottunk össze, a kísérletbe bevont növények tritikálé, tavaszibúza, kukorica és napraforgó voltak. Először talaj nélkül, vattakorongon csíráztattunk növényeket, csak desztillált vízzel, illetve andezit és riolittufa őrlemény szuszpenziójával kezelve a magok elhelyezésének időpontjában. A folytatásban csak desztillált vizet adagoltunk napi 5 ml mennyiségben. A második beállításban meszes öntéstalajon, laboratóriumban végeztünk kísérleteket, őrlemény nélküli referencia, illetve őrleményszuszpenziókkal az ültetésnél kezelt magokon. Kültéri kísérletek során is csak az ültetésnél vittünk fel szuszpenziót a magokra, a növekedés során csak vízzel történt locsolás. Míg a laboratóriumi kísérletekben csak 2 hónapos növekedéssel vizsgáltuk a növényeket, addig a kültéri kísérletekben teljes életciklust alkalmaztunk.

## 4 Vizsgálati módszerek

---

A talajt, kőzeteket és őrleményeket ásványtani és kémiai összetételre vizsgáltuk, hogy az egyes tápelemek jelenlétét és szilárd fázishoz való kötődésüket meg tudjuk határozni. A növényi minták esetében a kiszáritott biomasszán végeztünk ásványtani és elektronmikroszkópos, mikrokémiai vizsgálatokat.

Az ásványtani vizsgálatokat Bruker D8 Discover XRD por-diffraktométerrel (Cu-K $\alpha$  sugárzás, 40kV, 40mA) végeztük Bragg-Brentano geometriában. A felvételeket 2-70 ° ( $2\theta$ ) tartományban rögzítettük, 0,007 ° ( $2\theta$ ) lépésekkel, 42 másodperc gyűjtési idővel, Lynx-Eye XE-T energia diszperzív detektorral (2 ° ablaknyitás). A fázisazonosítást a Search/Match (többszörös iteráció) segítségével készítettük az ICDD PDF4-en (2021). A kvantitatív értékelést Rietveld-finomítással végeztük a TOPAS4 szoftverben, FPM-alapú instrumentális konvolúcióval (SRM 640d Si felhasználásával), kristályszerkezeti adatokkal az AMCS adatbázisból véve.

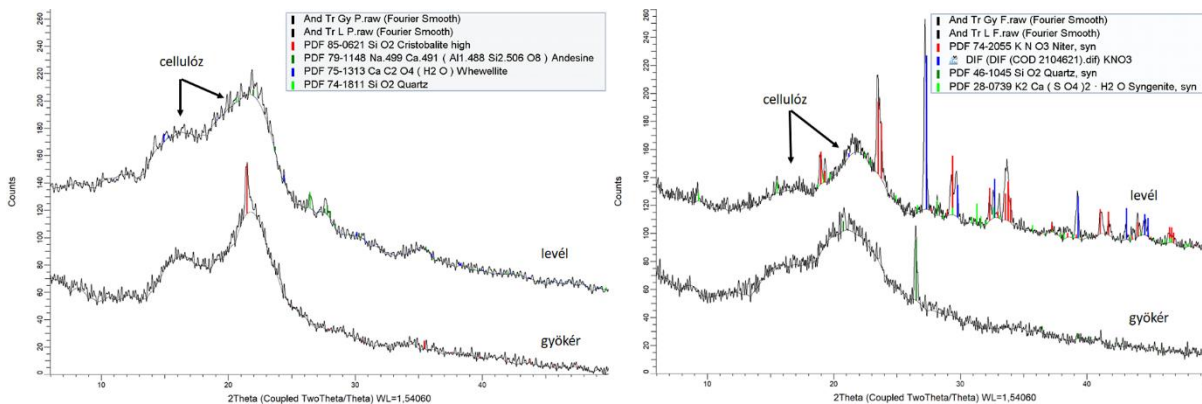
A kémiai összetételét röntgenfluoreszcens spektrometriával (XRF) határoztuk meg, Rigaku Supermini 200 készüléken, 200 W-os Pd röntgensóval, 4 mA áramerősség és 50 kV gyorsító feszültséggel, LiF200 / PET / XR25 analízátor kristályokat használva.

A biomassza esetében a kémiai elemek eloszlását, biomineralizált kiválásokat pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszipatív röntgenspektrométeres módszerrel vizsgáltuk (SEM+EDX). A SEM+EDX vizsgálatok JEOL JXA-8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal, 20 kV gyorsítófeszültséggel, 10 nA mintaárammal és 120 sec gyűjtési idejű EDS spektrumok mérésével történtek.

## 5 Eredmények

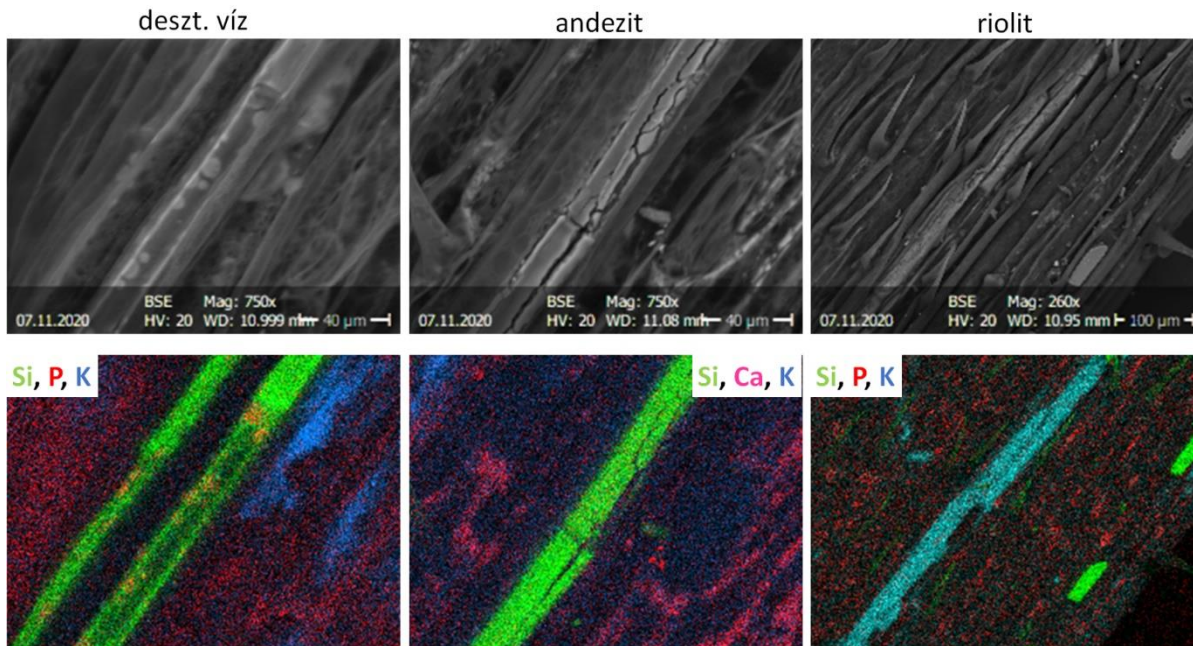
Az XRD segítségével megbízhatóan ki lehet mutatni, illetve mennyiségileg is ki lehet számolni, hogy milyen kristályos formába kötött elemek, anyagok képződtek a biomasszában. Mivel a mérések elvégzéséhez a mintákat ki kell szárítani, így egész pontosan nem lehetséges meghatározni, hogy ezek a fázisok a növény fejlődése során, vagy az előkészítés során nyerték el végső szerkezetüket. A szárítás típusától (hosszú idővel levegőn, 12 óra 60 °C-on, 6 óra 40 °C-on) függetlenül az észlelt fázisok és azok mennyisége is egyforma, így feltehető, hogy biológiai kiválásokról van szó. Az ásványok típusától függetlenül a tápelemek jelen vannak, dúsulnak és kinyerhetők. A leggyakoribb képződő kiválás K-nitrát. Az XRD vizsgálatban a vízmentes formáját találjuk, két polimorf módosulatban, amelyek közül a salétrom (niter) gyakori evaporitos nitrátásvány, míg a másik formája (COD2104621) a hexagonális, gamma módosulat, amely a természetben ásványként nem ismert.

A tritikálé és kukorica [7] esetében a K-nitrátok képződése volt az uralkodó folyamat, ami csak talaj jelenlétében játszódott le, és nagyobb mennyiségben képződött a riolittufa alkalmazása során, mivel ott a K az andezitnél nagyobb mennyiségben volt felvető formában. Az ásványi kiválások kristályos fázisai a nanoőrlemények nélküli, talajon csíráztatott mintában is megjelennek (1. ábra), így ezek típusa kevésbé függ az ásványi trágyától, viszont mennyiségük és egyéb kísérő fázisok már jelentős eltéréseket mutatnak [8]. A dúsulások legnagyobb mértékben a levelekben alakulnak ki, a növényi szövet keményebb, rostos részeire jellemzőek.



1. ábra Andezit őrleménnyel kezelt tritikálé anyagában kimutatott kristályos fázisok, balra: talaj nélkül, jobbra: talajon. Kiértékelte röntgen-pordiffrakciós felvételek

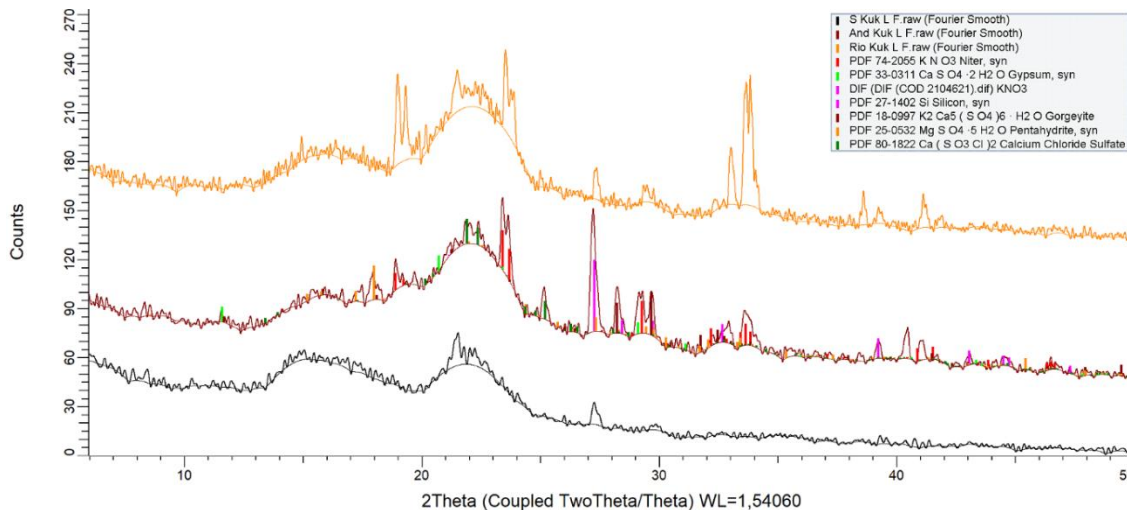
A SEM+EDX vizsgálatokkal sikerült kimutatni és igazolni az ásványi kiválások és ásványi tápelemek jelenlétét, amelyeket elemterképezéssel (2. ábra) a növényi szövetben, in situ is ki lehetett mutatni. Általánosan megfigyelhető, hogy a várokozásoknak megfelelően az andezitőrleményből főleg Ca, míg a riolittufával kezelt mintában főleg K dúsult. Ugyanakkor a K elérhető volt a talaj illittartalmából is, amelynek felvételét a nanoőrlemények jelenléte serkentette, ezzel magyarázható K-nitrátok dúsulása az andezittel kezelt mintában is.



2. ábra Tritikálé anyagában kimutatott ásványi és szervesanyagban kötött tápelem dúsulások, visszaszórtelektron-képek (fent) és elem térképek (alul)

A kőzetőrleményekből felvehető tápelemek nem csak a kristályos fázisokban dúsulnak, a nem mineralizált biomassza EDX méréseiben is számottevő Mg, P, S és Cl észlelhető. Ugyanakkor a kristályos szeretlen fázisokban is jelen vannak olyan elemek, amelyek nem az elméleti összetétel szerinti alkotók, kation és/vagy anion helyettesítéssel, esetleg nanozárványok formájában épülnek be a kiválásokba.

A nanoőrlemények alkalmazásával a K-nitrátok aránya növekszik legnagyobb mennyiségben, főleg a kukorica esetében (3. ábra), de hasonlóan viselkedik a napraforgó és tritikálé is.

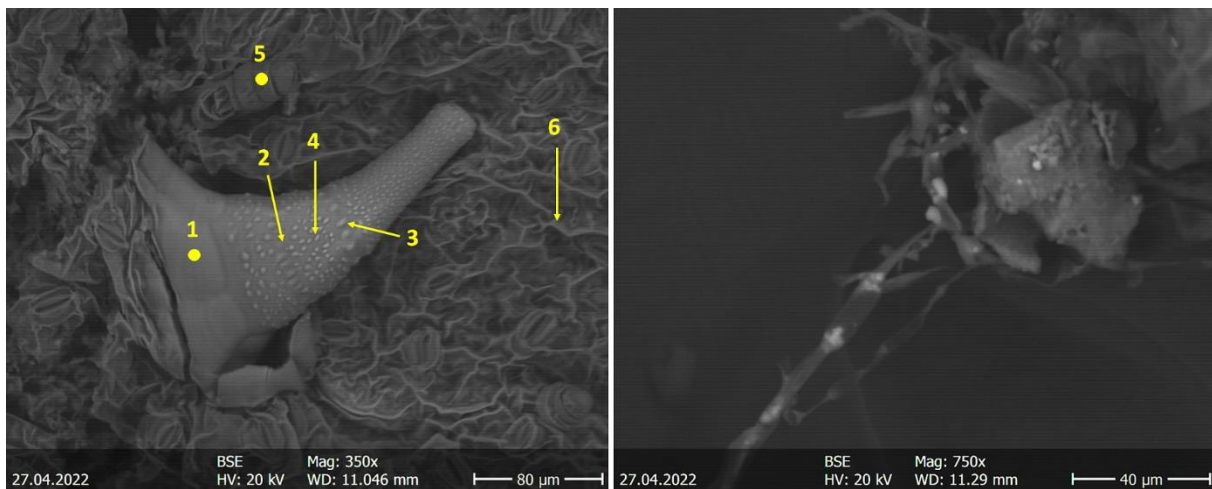


3. ábra Kukorica levelének mineralizációja talajban (also görbe), andezittel (középső görbe) illetve riolittufával (felső görbe) kezelve. Kiértékelt röntgen-pordiffrakciós felvételek



A két megjelenő K-nitrát közül a gamma változat a kukorica esetében inkább az andezitőrleménnyel kezelt mintákra jellemző, míg a tritikálé esetében inkább a riolittufás sorozatra, a napraforgónál viszont nem észlelni különbséget. Ugyanakkor a napraforgó esetében az ásványi trágya típusától függetlenül szulfátok is keletkeznek, főleg gipsz és syngenit [9], amelyek mennyisége az andezittel kezelt növényekben magasabb, a nagyobb Ca-tartalom következtében, és hasonló módon a Ca-oxalátok (whewellit, weddellit) mennyisége is nagyobb [10]. A szulfátos fázisok képződése kisebb mértékben a kukorica és tritikálé leveleiben is megfigyelhető az andezitőrlemény hatására, amelyekhez a felvett kén a talaj szervesanyagából származhat.

A magasabb S-tartalom észlelhető a napraforgó esetében észlelhető a SEM+EDX vizsgálatok során is, a levelek alapszövetében és a levélszervek kristályos kiválásaiban is (4. ábra). A magasabb Ca-tartalmú részek, amelyeknél a S aránya nem növekszik, az oxalátos mineralizációt jelzik (1. táblázat, 2 és 3 pont), amely anatómiailag is jellemző a növényre, de az andezitből felvető Ca serkenti a kiválás mértékét.



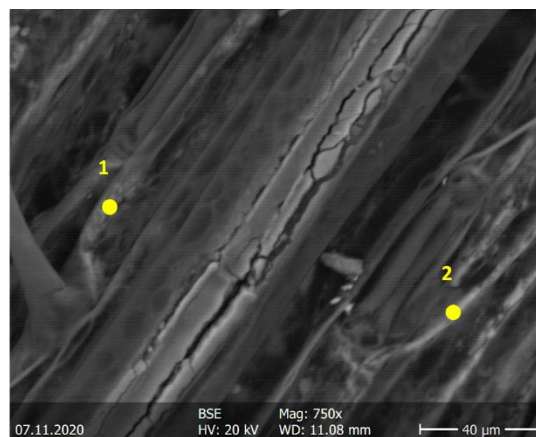
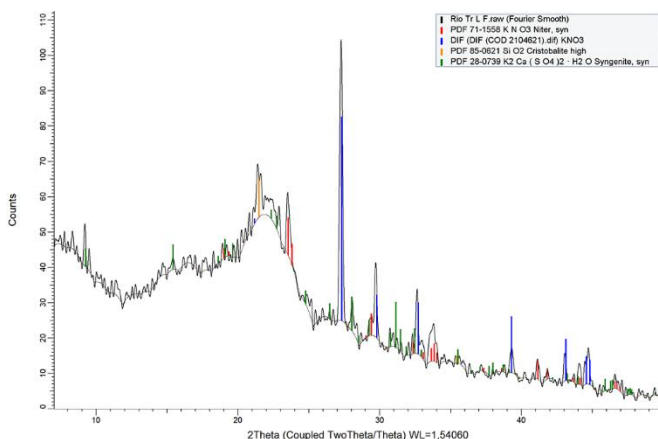
4. ábra Napraforgó biomasszájában kimutatható elemkoncentrációk, balra levélszőr mineralizációja, jobbra levélfonál K-klorid kiválásai. Visszaszórteelektron-képek az 1. táblázat mérési pontjaival

A K nem csak nitrátok formájában jelenik meg, kisebb arányban, az XRD által is kimutatva kiválik szilvin (KCl) formájában is. Ennek mikrométeres aggregátumait a levélszőrök esetében lehet leginkább megfigyelni, de a szerves mátrixban általánosan jelen lévő Cl is lehet ezen fázis nanoszemcsés kiválása, amit önállóan nem detektálunk.

1. táblázat A 4. ábra bal oldali képen jelölt mérési pontok kémiai összetétele (tömegszázalék, standard nélküli EDX mérés, hiba +/- 1 relatív százalék).

	1	2	3	4	5	6
C	36,68	25,64	32,12	27,03	80,72	60,22
O	24,44	45,89	45,06	44,77	15,67	25,21
Mg	2,08	4,61	2,4	4,57	0,37	0,56
Si	29,76	8,17	1,53	5,19	0,14	0,03
P	-	0,11	0,13	0,24	0,08	0,22
S	0,29	0,17	0,07	0,12	0,42	0,53
Cl	0,24	0,54	0,44	0,49	0,12	0,24
K	4,33	1,95	2,24	2,15	1,98	11,35
Ca	2,18	12,93	16,01	15,43	0,5	1,65

Bizonyos elemek együttes előfordulása nem magyarázható ismert ásványok vagy szervesetlen kristályos anyagok összetételével, így a Mg, Ca és Si (1. táblázat) az ásványi kiválásokban legfeljebb a gerjesztési térfogatban (~ 5-10 µm mélységig) együttesen előforduló klorofil (Mg), cristobalit (Si) és Ca-oxalát (Ca) jelenlétével magyarázható. Hasonló jelenség minden minta esetében általánosan megfigyelhető, az XRD mérésekkel azonosított kristályos anyagok (5. ábra) jellemző kémiai elemeit, arányait megtaláljuk az EDX mérésekben, de minél kisebb méretben fordulnak elő, annál több kísérő elem van jelen.



5. ábra Rolittufa őrlményével kezelt tritikálé mineralizációja (XRD felvétel, balra) és mikroszövete (BSE kép, jobbra) a 2. táblázat mérési pontjaival

Ebben az esetben (2. táblázat) is egyrészt a szerves mátrixban kötött elemekről van szó, másrészt úgy anion-, mint kationhelyettesítésként be tudnak épülni a kristályrácsba, valamint olyan nanokristályos kis arányú fázisokban, amelyek az XRD kimutatási határa alatt vannak. A K, Mg és P a struvit-K ásványként  $[KMg(PO_4) \cdot 6(H_2O)]$  is jelen lehet, ahogyan a Cl is lehet KCl formájában kötve.

2. táblázat Az 5. ábraán, a BSE képen jelölt mérési pontokban a kémiai összetétel (tömegszázalék, standard nélküli EDX mérés, hiba +/- 1 relatív százalék), az észlelt ásványok sztöchiometrikus összetételével összehasonlítva.

	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
1	65,05	18,89	0,13	0,66	0,03	0,05	2,67	0,3	0,88	6,71	4,62
2	55	23,68	0,16	1,18	0,01	0,03	4,12	0,15	0,48	4,71	6,25
<i>KNO3</i>		47,47								38,46	
<i>syngenit</i>		43,85						19,53		23,81	12,2
<i>gorgeyit</i>		45,82						22,04		8,96	22,95

A növényekben kiválásként és a szerves mátrixban rögzített kémiai elemek vizes oldatban kivonhatók, a SiO<sub>2</sub> módosulatokat (kvarc, cristobalit) kivéve. Az oldási kísérletek után visszamaradó biomasszában a nanokristályos cellulóz rendezettsége is nő, jelezve, hogy az eltávolított elemek, kiválások nemcsak tized- és századmilliméteres, hanem nanométeres léptékben is jelen vannak a cellulózrostok között [8] [9] [10].

## 6 Következtetések

A növények anyagában az észlelt tápelemeket három csoportra oszthatjuk:

1. általánosan megjelenő, ásványi formában raktározott: K-nitrátok, SiO<sub>2</sub>, Ca-oxalátok
2. az ásványi trágya hatására dúsuló, ásványi formában raktározott: K-nitrátok, Ca- és egyéb szulfátok
3. általánosan megjelenő és dúsuló. szerves formában raktározott: P, Mg, S, Cl, Na

Bár a P és Mg jelenlétét az ásványi kiválásokban is észlelni lehet az EDX mérések alapján, nagyobb mennyiségben mégis a szerves mátrixban vannak jelen. A Mg a klorofilba, míg a P az enzimekbe és aminosavakba épül be.

Kiegészítő kísérletek alapján tudjuk, hogy nem csak a kőzetőrleményekkel lehet fokozni a haszonnövények tápelem felvételét, hanem szerkezetlazító adalékokkal vagy talajkolloiddal is [8]. Ezekkel az eljárásokkal bányászati meddőök és melléktermékek nyersanyagként használhatóak fel, hogy növények segítségével tápelemeket nyerjünk ki belőlük.

## 7 Köszönetnyilvánítás

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

## 8 Irodalomjegyzék/References

[1] Smith W. B., Wilson M, Pagliari (2020) Organomineral Fertilizers and Their Application to Field Crops. In Waldrip H.M., Pagliari P.H., He Z. (eds) Animal Manure: Production, Characteristics, Environmental Concerns, and Management, Volume 67. <https://doi.org/10.2134/asaspepub67.c18>

- [2] Wang Y. L., Wang Q., Yuan R., Sheng X. F., He L. Y. (2019): Isolation and characterization of mineral-dissolving bacteria from different levels of altered mica schist surfaces and the adjacent soil. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 35/2, <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2573-x>
- [3] Rusyn I, Malovanyy M., Tymchuk I., Synelnikov S. (2020): Effect of mineral fertilizer encapsulated with zeolite and polyethylene terephthalate on the soil microbiota, pH and plant germination. *Ecological Questions* 32/1: 1-12, <http://dx.doi.org/10.12775/EQ.2021.007>
- [4] 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
- [5] El-Mogy M. M., Mahmoud A. W. M., El Sawy M. B. I, Parmar A. (2019): Pre-Harvest Foliar Application of Mineral Nutrients to Retard Chlorophyll Degradation and Preserve Bio-Active Compounds in Broccoli. *Agronomy* 2019, 9(11), 711 <https://doi.org/10.3390/agronomy9110711>
- [6] Köhler M. (2008): A riolittufa (vulkáni hamu) hasznosságáról a tápanyag gazdálkodásban és egyéb területeken. *Őstermelő* 2008/3: 119-120
- [7] Sipeki L., Márkus I. R., Rácz Á., Tompa R., Tóth M., Kristály F. (2022): Kukorica biomineralizációja és ásványi anyag felvételének változása riolittufa nanoőrlemény hatására. XVIII Nemzetközi Tudományos Napok, Konferencia kötet, in press
- [8] Kristály, Ferenc (2022) Agrobányászat és fitoreaktor, avagy gyártható-e „műtrágya” kőzetekből? In: *Calce et malleo – Mésszel és kalapáccsal*. Research Centre for Astronomy and Earth Sciences, Budapest, pp. 83-86.
- [9] Kristály F, Sipeki L, Márkus I R, Tompa R, Rácz Á, Mucsi G (2022): Fitoextrakció, mint kálium, nitrát és egyéb alapnutriens trágya forrása? XVIII Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös in press
- [10] Kristály F, Sipeki L, Márkus I R, Tompa R, Rácz Á, Mucsi G (2022): Andezit nanoőrlemény hatása haszonnövények biomineralizációjára. XVIII Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös in press