



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR



FITOBÁNYÁSZATI KÍSÉRLETEK NAPRAFORGÓVAL

TDK DOLGOZAT

SIPEKI LILLA

ME-MFK, FÖLDTUDOMÁNYI MÉRNÖKI MESTERSZAK

TÉMAVEZETŐ:

DR. KRISTÁLY FERENC

TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS, ME-ÁFI

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Sipeki Lilla, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírással igazolom, hogy ezt a dolgot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2022. november 2.

.....

hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Kristály Ferenc, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézetének tudományos főmunkatársa a TDK dolgot beadásra alkalmasnak ítélem.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2022. november 2.

.....

a konzulens aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	1
2.1. ELEMEEK A NAPRAFORGÓBAN	1
2.2. FITOBÁNYÁSZAT	2
3. MINTÁK BEMUTATÁSA.....	3
4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS MINTAELŐKÉSZÍTÉS.....	4
4.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS (XRD)	4
4.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (XRF)	5
4.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (SEM-EDX)	5
5. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE	6
5.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS EREDMÉNYEI.....	6
5.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI	11
5.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI	12
6. EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE ÉS KÖVETKEZTETÉSEK	15
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	17
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	17
9. FELHASZNÁLT IRODALOM	18

1. BEVEZETÉS

BSc tanulmányaim során lehetőségem nyílt részt venni a „TKP 2020” projektjében, ahol feladatom az ásványok és növények kölcsönhatásának a kutatása volt, különös tekintettel az ásványi talajjavítók kémiai elemeinek felvételére és hatásukra a szerves anyag fejlődésére. Ennek folytatásaként további kísérleteket végeztem, hogy meghatározzam, a bányászott kőzet nyersanyagokból hogyan lehet növényekkel optimálisan ásványi tápelemeket kinyerni, és a növényekből további hasznosítás céljából kivonni.

A növények által felvett ásványi anyagok egy része kristályos szervetlen, gyakran ásványként is előforduló formában kiválik („lerakódik”) a növényekben. A kémiai elemek túlnyomó része a talajt alkotó ásványokból származik, komplex biokémiai útvonalat bejárva a felvételig. Kísérleteimben talaj nélkül és talajon, bükkábrányi meddőn talajkolloiddal és anélkül, beltérben vizsgáltam a napraforgó elemfelvételét és -raktározását, illetve ásványi trágya hatását, amelyhez nanoszemcsésre őrölt bodrogkeresztúri riolittufa (Colas Északkő Kft.) szuszpenziót használtam.

A kísérletekhez felhasznált anyagokat és a keletkezett növényi mintákat is ásványtani módszerekkel vizsgáltam.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. ELEMEL A NAPRAFORGÓBAN

A fiatal napraforgónövény föld feletti hajtásában főleg K, N, Ca és Mg elemek dúsulnak, teljes elem eloszlását *Kádár és Csathó, 2017* alapján az 1. táblázat foglalja össze. A napraforgó magas K igényű növény, többek között ez az elem járul hozzá a szárazságtűrő képesség javításához. A N szerepe a szármagasság, tányérátmérő, kaszatsúly és héjarány megfelelő méretének biztosítása, de az ideálisnál magasabb tartalom csökkenti az olajszázalékot. Ennek ellensúlyozásáért felel a P. Legfontosabb mikrotápelemként a B-t említhetjük, ennek hiányában nem termékenyül meg a növény (*Kádár, 2012*). A K forrása a talajásványok közül az illit lehet, a plagioklászok Na-t és Ca-t, az agyagásványok Si-t biztosíthatnak (*Szakáll, 2005*).

1. táblázat: Fiatal napraforgónövény föld feletti hajtásának elemeloszlását (*Kádár és Csathó, 2017*)

K (w%)	N (w%)	Ca (w%)	Mg (w%)	P (w%)	Na (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	B (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
4,77	3,88	2,47	0,72	0,4	114	725	98	54	23	10

2.2. FITOBÁNYÁSZAT

Már korai talajkutatók is felfedezték néhány gyom indikátor tulajdonságát, például a havasalji tarsóka cink- és nikkelgazdag talajokhoz való kötődését (Kochian, 2000), vagy még régebbre visszamenve a mezopotámiai üveg gyártásához szükség sók szikes talajon nőtt növényekből való kioldását (Fórizs, 2008).

Ezek után már csak idő kérdése volt az ismeretek bányászatra való hasznosítása, a kémiai elemek növényekkel való kinyerésével a talajból és kőzetből. A külszíni fitobányászat számos előnnyel rendelkezik a hagyományos bányászati módszerekhez képest, lehetővé teszi olyan dúsulások hasznosítását, amelyek kitermelése egyébként gazdaságtalan vagy esetenként kivitelezhetetlen lenne, és környezetkárosító hatása is minimális. Napjainkban a módszer fő alkalmazási területeit Brazíliában találjuk, ahol nagy kiterjedésű nikkel-gazdag talajon működnek a „bioérc üzemek” (Brooks és társai, 1998).

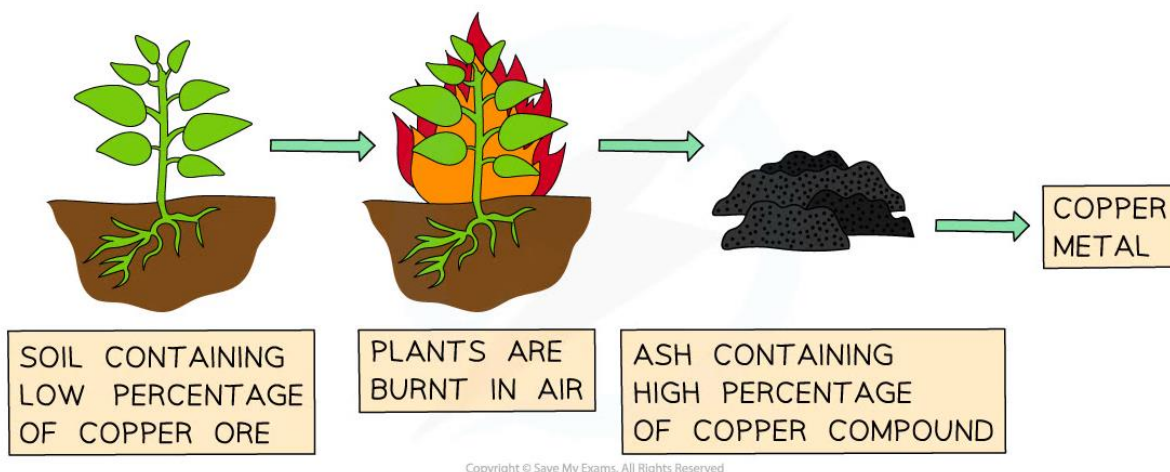
A technológia másik fontos alkalmazása a fitoextrakció (fitoremediáció), amely során nehézfémekkel szennyezett talajokat növények segítségével kármentesítenek. Előnye, hogy olcsó, környezetkímélő és a betakarított növények felhasználhatóak az elemek hasznosítására vagy energia előállítására. Hátránya, hogy csak a talaj felső rétege tisztítható így meg és nagyon időigényes (Kastori, 2010).

Fitobányászatra való hasznosításhoz legalkalmasabbak a nagy növényi tömeggel rendelkező vagy gyorsan növekedő fajok, megfelelő párosításban a kinyerni kívánt elemhez (Sheoran és társai, 2009).

Bár a korábbi hasznosítás alapján a kültéri bányászati jellegű tevékenységek elterjedtek, az elv alkalmazható a másképp már nem hasznosítható meddő felhasználására is adalékok formájában. Az ásványi műtrágyák alkalmazása sem újkeletű, de már a riolittufa kezelésre is találhatunk példát. László és társai (2020) kutatásában a riolittufa adalék magasabb kukoricát, valamint nagyobb és magasabb nedvességtartalmú termést eredményezett. A kísérlet során kora nyári növekedési állapotban a száradás utáni tömege a kontrol növény levelének volt nagyobb, de a riolittufa hatására megnőtt a Ca, Mg, B, Cu és Fe tartalma. Az októberi „szüretelést” követően kimutatható volt a kezelt növények magasabb P, B és Cu koncentrációja.

Napraforgóval történő fitobányászatra is találunk példát az irodalomban, Wilson-Corral és társai (2011) kísérletükben kültéri és laboratóriumi körülmények között vizsgálták a növény Cu- és Au-felvételét különböző serkentő oldatok használata mellett, és bár az eredmény pozitív volt, mégsem elegendő a gazdaságos alkalmazáshoz.

A folyamat következő kérdése az akkumulált elemek növényekből való extrakciója, ami történhet a szárazanyag eltávolításával (pl. égetés, 1. ábra) vagy a hasznosítani kívánt elem specifikus kinyerésével (pl. oldás) (Salt és társai, 1998).



1. ábra: Fitobányászat sematikus ábrája (Edexcel GCSE, 2018)

A végtermék felhasználására is találhatunk releváns példát, a napraforgó hamuját káliumtrágyaként alkalmazzák (Talajreform weboldal, 2022).

3. MINTÁK BEMUTATÁSA

A vizsgálatok során napraforgómagot ültettem termőtalajba, és kezeltem „nanoriolit” szuszpenziókkal, majd ezt pamut vattakorongokon és bükkábrányi meddön talajkolloidokkal és anélkül ismételt meg (2. ábra). Minden esetben meghagytam egy kezeletlen kontrollcsoportot, ami csak desztillált vizes öntözéssel nőtt. A növények 4 hétig növekedtek, majd elvégeztem rajtuk az ásványtani vizsgálatokat.

A kísérletekhez a riolittufa 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_2 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.



2. ábra: Vattapamacson növeő riolittal kezelt növény (bal), talajban növeő kezeletlen (közép) és kezelt (jobb) növény

4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS MINTAELŐKÉSZÍTÉS

4.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS (XRD)

Az XRD vizsgálatok Bruker pordiffraktométerrel lettek végrehajtva, 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 $2-70^\circ 2\theta$ szögtartomány, $0,007^\circ 2\theta$ lépésköz, $14,5 \text{ mp/lépés}$ rögzítési sebességgel készültek. A felvételek DiffraPlus EVA szoftverben, Search/Match algoritmussal lettek kiértékelve.

A röntgen-pordiffrakció (X-ray powder diffraction, XRD) egy fotonok rugalmas szóródásán alapuló anyagvizsgálati módszer, amely segítségével információt kaphatunk a kristályos anyagok szerkezetéről. A vizsgálandó minta kristályrácsa eltéríti a rábocsátott röntgensugarakat, így azok elhajlásából, diffrakciójából keletkező szórást rögzítve tudjuk azonosítani a mintát alkotó kristályos alkotókat, tehát magukat az ásványokat is. A kristályrácsokon való diffrakció során csúcsokat észlelünk (minden rácsra egy jól meghatározott számú csúcs csoport jut, határozott szögeknél és csúcsmagassággal), ezek alapján keressük ki adatbázisból az ásványokat (Hegman és társai, 2011).

Az anyagok XRD-vel való vizsgálata többlépcsős előkészítést igényel. A mintákból először szárítószekrény igénybevételével párologtattam el a vizet 60°C -on, majd a megfelelő szemcseméret-tartományt dörzsmozsárban való porítással értem el porcelán- és achát mozsarakon végighaladva.

4.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (XRF)

Az XRF mérések Rigaku Supermini 200 berendezésen készültek, 200 W-os Pd röntgensóvel, 4 mA áramerősség és 50 kV gyorsító feszültség mellett, LiF200 / PET / XR25 kristályokkal, Móricz Ferenc által.

A röntgen fluoreszcens spektroszkópia (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) az elemek karakterisztikus röntgensugárzásán alapuló analitikai módszer. A készülék működési elve hasonló a röntgen diffrakcióéhoz, de a diffrakció helyett itt gerjesztést idézünk elő a besugárzással, hogy a mintát alkotó elemekre kapjunk kvalitatív és kvantitatív elemzést (ne pedig a kristályszerkezetre) (*Galbács és társai, 2013*).

Az XRD-vel elméleti, és nem aktuális kémiai információt kaptam, így szükség volt egy XRF-vizsgálatra is. Továbbá szükséges azonosítani minden jelenlévő kémiai elemet, egyrészt a pontos összetétel miatt, másrészt pedig mivel ezek hozzáférhetőek a növény számára, így a felvételhez is hozzájárulnak.

Az XRF-vizsgálatra való mintaelőkészítés is porítást igényelt, ez az előző fejezetekben taglaltakhoz hasonlóan zajlott, porcelán mozsárban <50 mikrométer szemcseméretre.

4.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (SEM-EDX)

A SEM-EDX vizsgálatok JEOL JXA-8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal, 20 kV gyorsítófeszültséggel, 10 nA mintaárammal és 120 sec gyűjtési idejű EDX spektrumok mérésével történtek.

A pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope, SEM) olyan elektronoptikai eszköz, ami a gyorsított elektronok rövid hullámhosszát kihasználva akár nanométeres (10^{-9} m) felbontásra is képes. A felgyorsított elektronok a minta tulajdonságaitól függően áthaladnak rajta, visszaszóródnak, vagy másodlagos elektronokat és röntgensugárzást váltanak ki. A mintát elhagyó elektronokat és sugárzást detektorokkal rögzítjük, majd a karakterisztikus (minden elemre egyedileg jellemző) röntgensugárzás segítségével pontonként azonosíthatjuk a kémiai alkotókat és mennyiségüket. A visszaszórt és másodlagos elektronok az anyag összetételéről és morfológiájáról adnak információt (*Hegman és társai, 2011*).

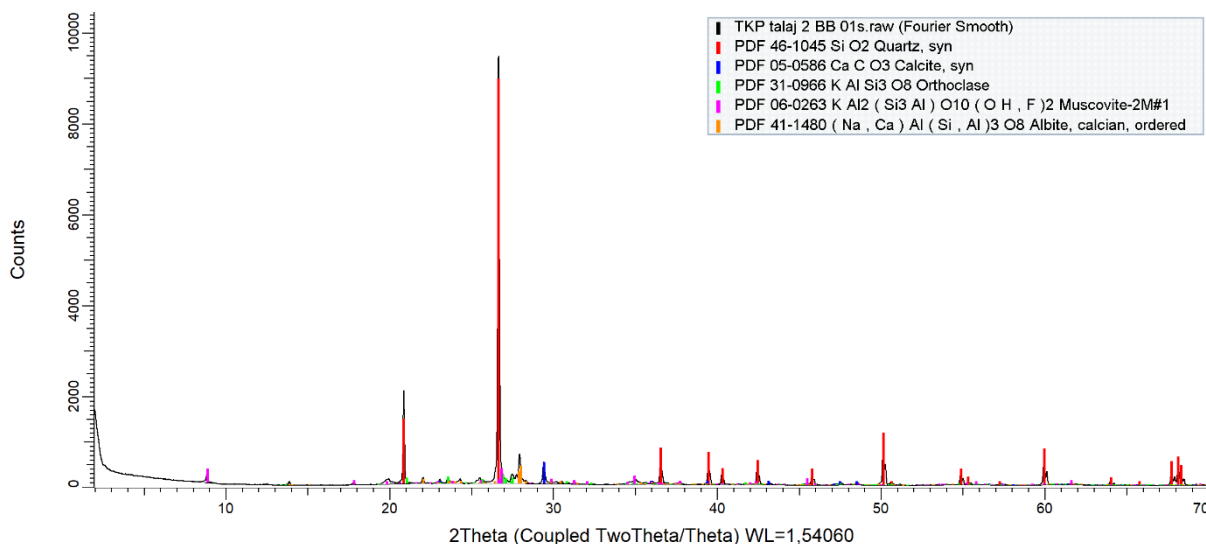
Ezt a vizsgálati módszert választottam a növényi szövetek tanulmányozására, mert így az azonosított elemeket és ásványokat nem a minta egészére vonatkoztatva kaptam meg, hanem helyüket is pontosan tudtam azonosítani, és ott megfigyelni sajátásaikat, elhelyezkedésüket.

A növényi minták kiszárítása szabad levegőn és 60 °C fokos szárítószekrényben történt, amely után néhány nanométeres grafit vezetőréteget vittünk fel a preparátum felszínére.

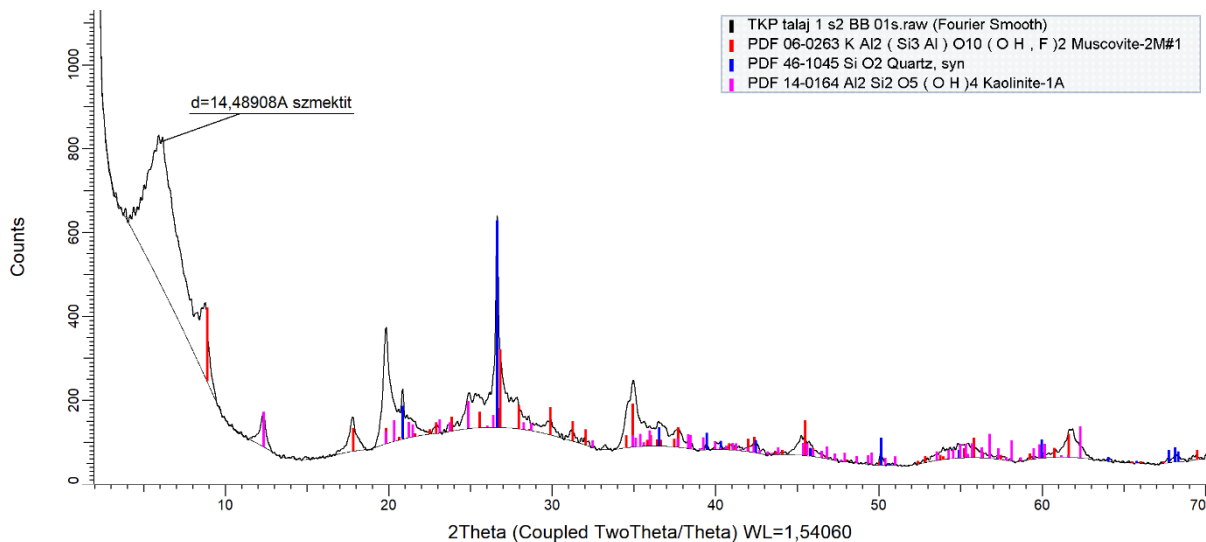
5. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE

5.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS EREDMÉNYEI

A termőtalaj XRD vizsgálata során kvarcot, kalcitot, ortoklász és albitot azonosítottam (3. ábra), agyagfrakciója jelentős amorftartalommal rendelkezett, duzzadó agyagásványok, illit és kaolinit volt jelen benne (4. ábra).

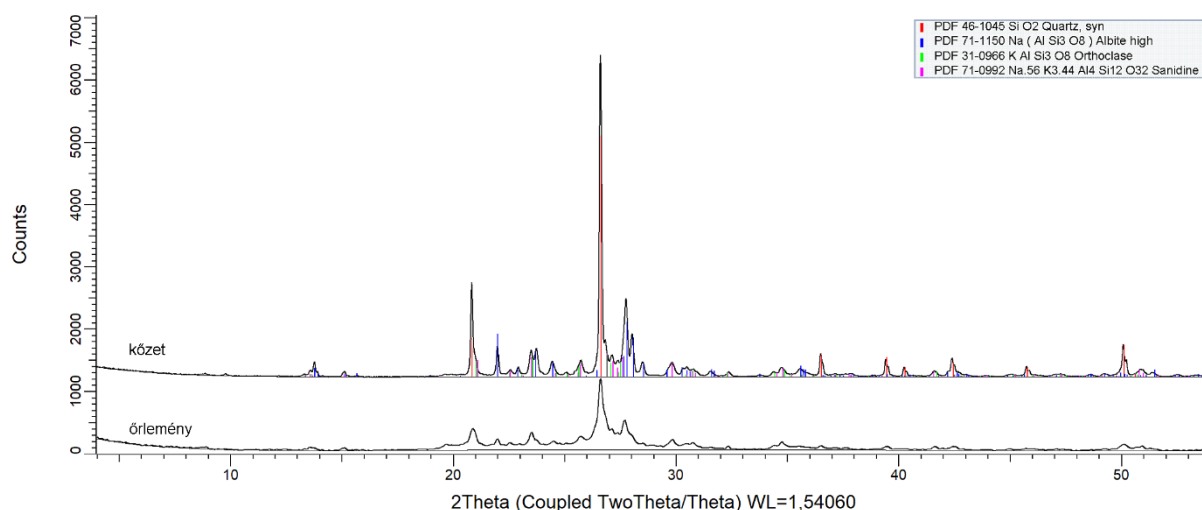


3. ábra: A talajminta XRD eredményei



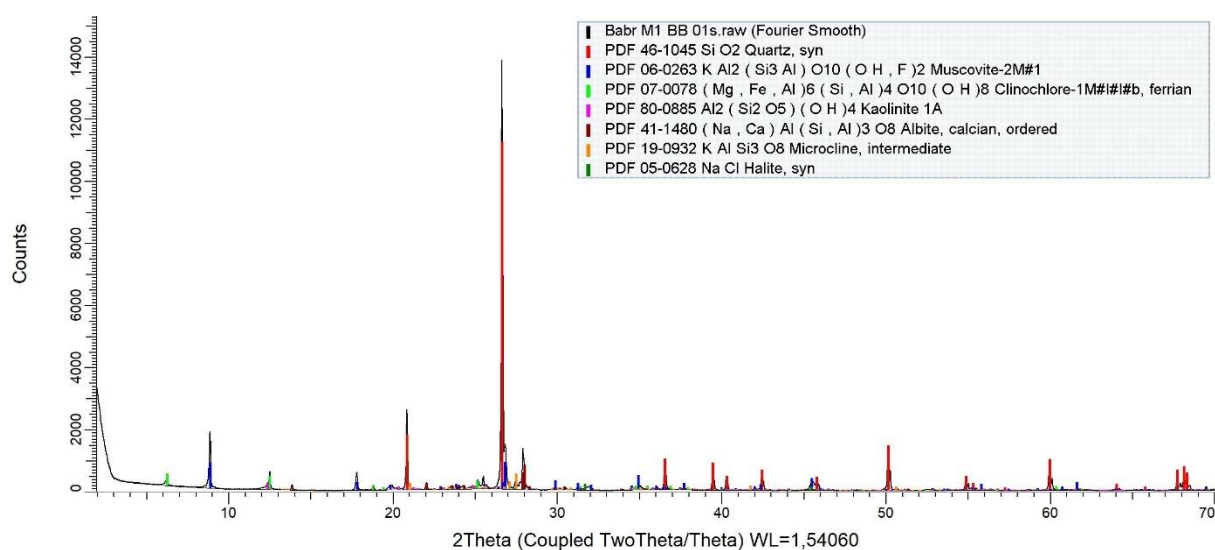
4. ábra: A talajminta agyagfrakciójának XRD eredményei

A riolittufa szuszpenziójában XRD mérések során kvarc, szanidin, albit és ortoklász volt azonosítható (5. ábra).



5. ábra: A riolittufa XRD-vizsgálatának eredményei

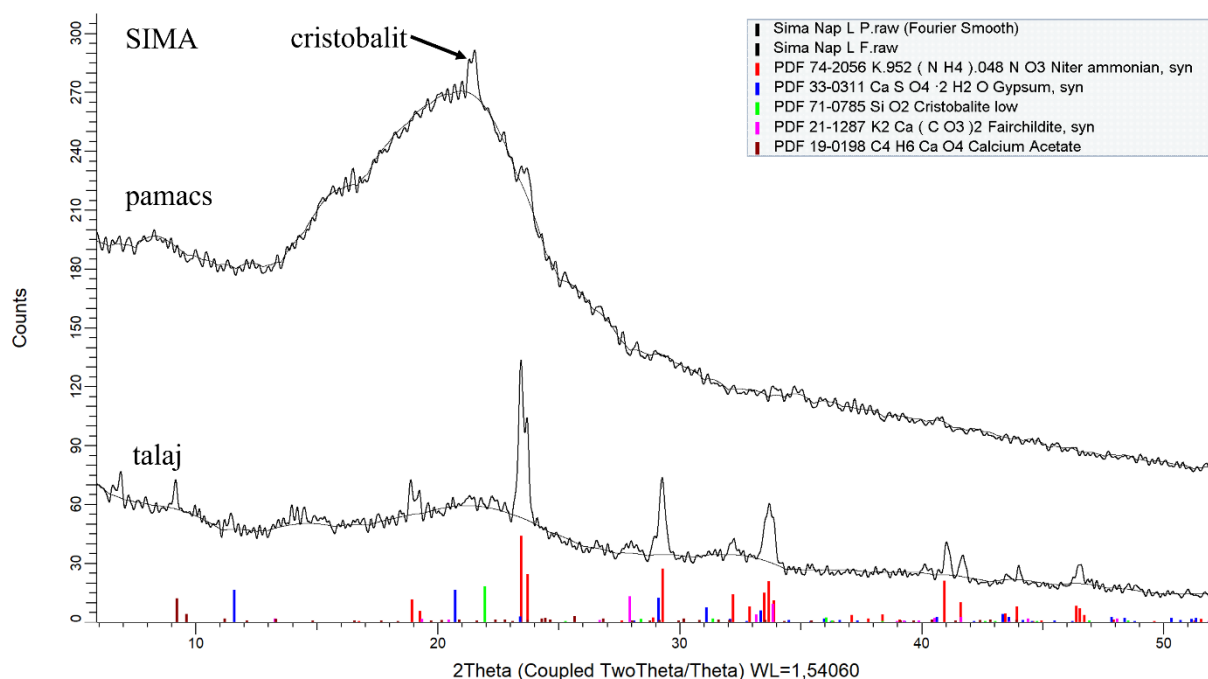
A bükkábrányi meddőt XRD felvétele alapján kvarc, muszkovit, klinoklór, kaolinit, albit, mikroklin és halit alkotja (6. ábra). A minta 13 m/m% körüli amorf anyagot tartalmaz, amelynek egy része mikroszemcsés lignit törmelék, S-tartalommal.



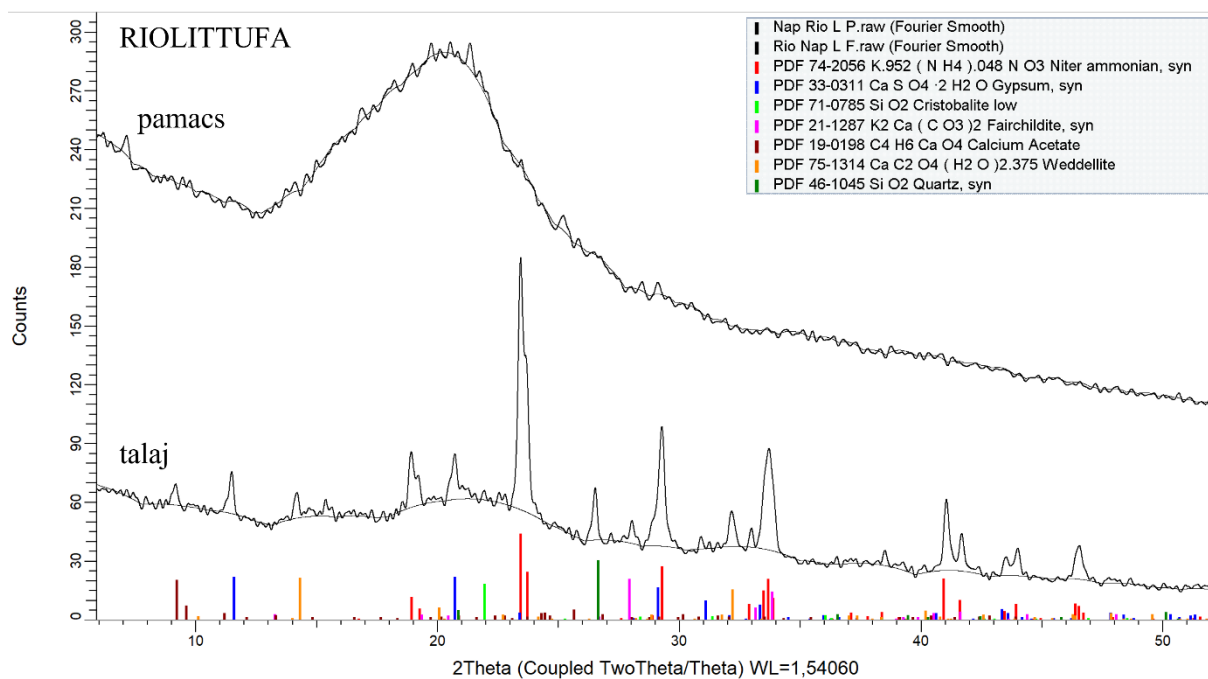
6. ábra: A bükkábrányi meddő XRD-vizsgálatának eredményei

A riolittufa őrléménnyel kezelt talajban termett napraforgó leveleiben kvarcot, cristobalitot, gipszet, fairchilditet (bár ez nagyon bizonytalan), kalcium acetátot, weddellit és ammóniatartalmú nitert (kálisálétrom) azonosítottam. A riolittufa nélküli, csak desztillált vízzel öntözött napraforgók leveleiben a weddellite és kvarc nem volt kimutatható. Az azonosított ásványos összetétel hasonló, eltérés az arányokban volt megfigyelhető, a riolittufával kezelt

mintákban jelentősen több biomineralizáció van jelen. A vattakorongon nőtt mintákon mindkét esetben csak minimális mineralizáció volt megfigyelhető, amelyet cristobalitként azonosítottam (7. és 8. ábra).

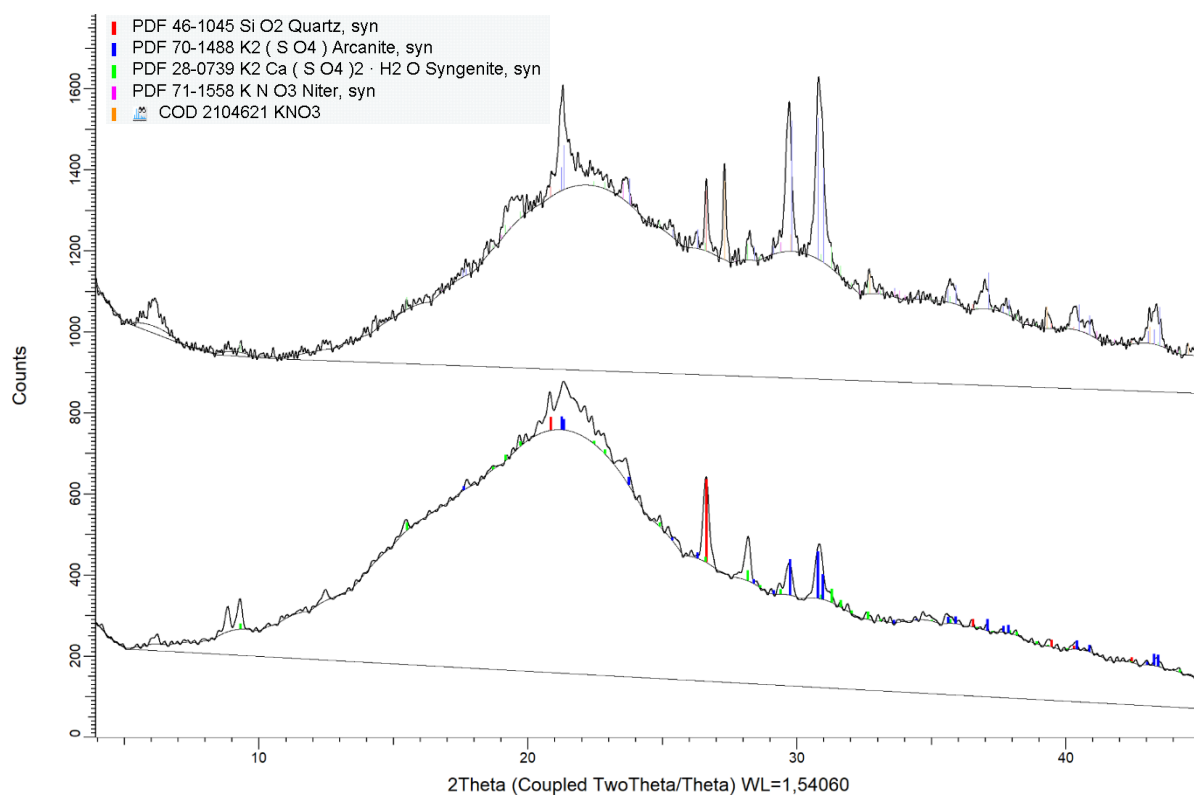


7. ábra: A kontroll minták leveleinek XRD-vel azonosított ásványos összetétele



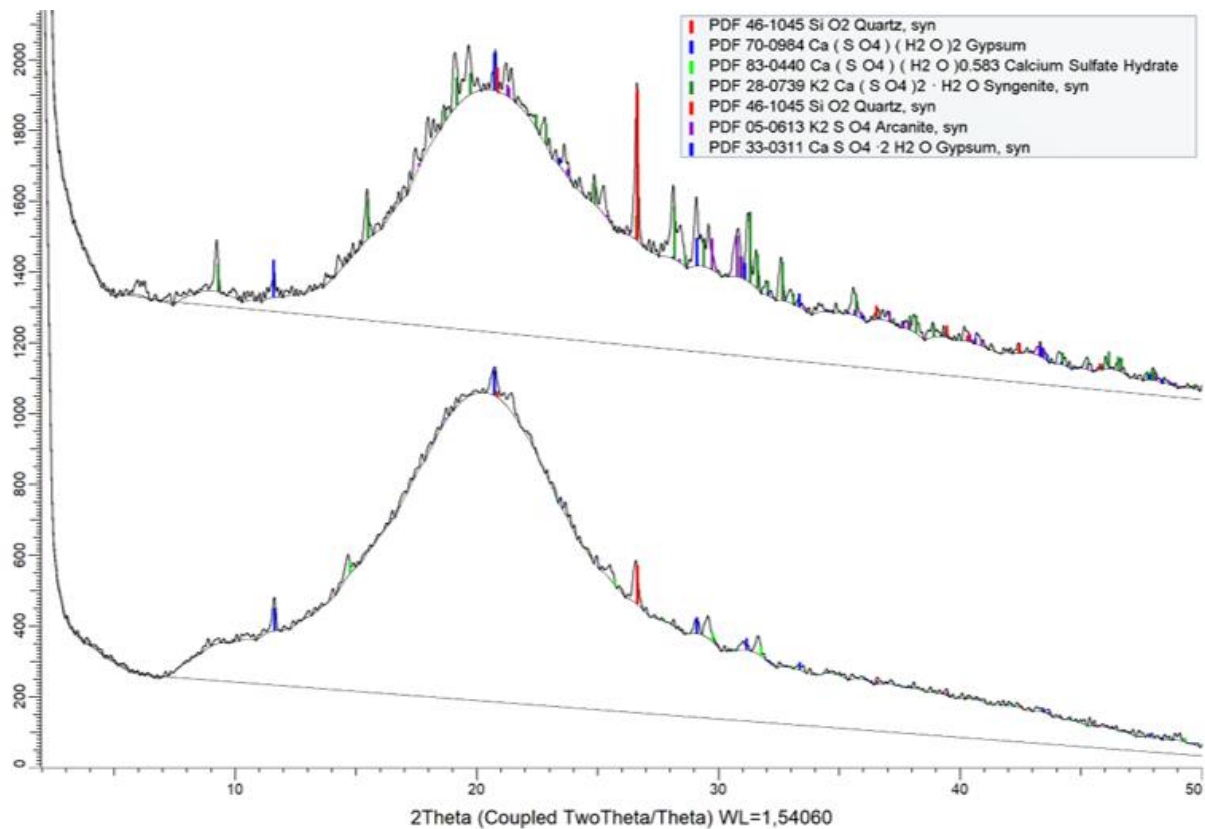
8. ábra: A riolittal kezelt talajban nőtt minták leveleinek XRD-vel azonosított ásványos összetétele

A 9. ábra a meddőn talajkolloiddal (fent) és anélkül (lenti) nőtt napraforgók szárainak XRD-görbéit ábrázolja, kvarc, arkanit, szingenit és kétféle KNO_3 azonosítható bennük.



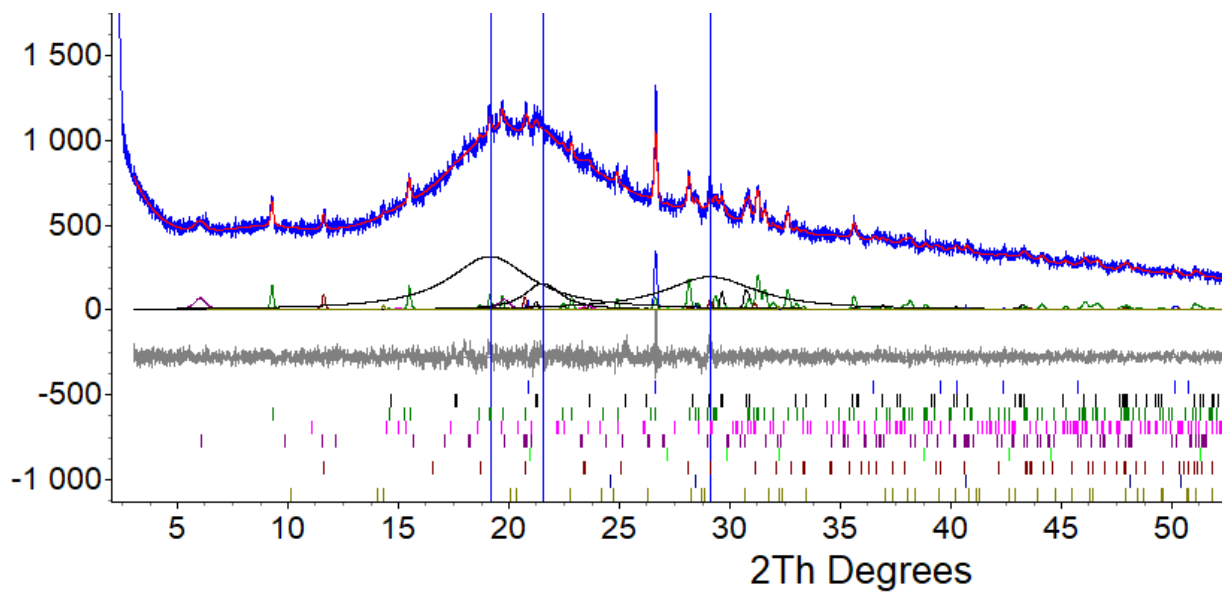
9. ábra: A meddőn nőtt minták szárainak XRD-vel azonosított ásványos összetétele, fent a kolloiddal kezelt, lent a kolloid nélküli görbék

Ugyanezen növények levele (10. ábra) kvarcot, gipszet, kalcium-szulfát-hidrátot, szingenitet és arkanitot tartalmazott.

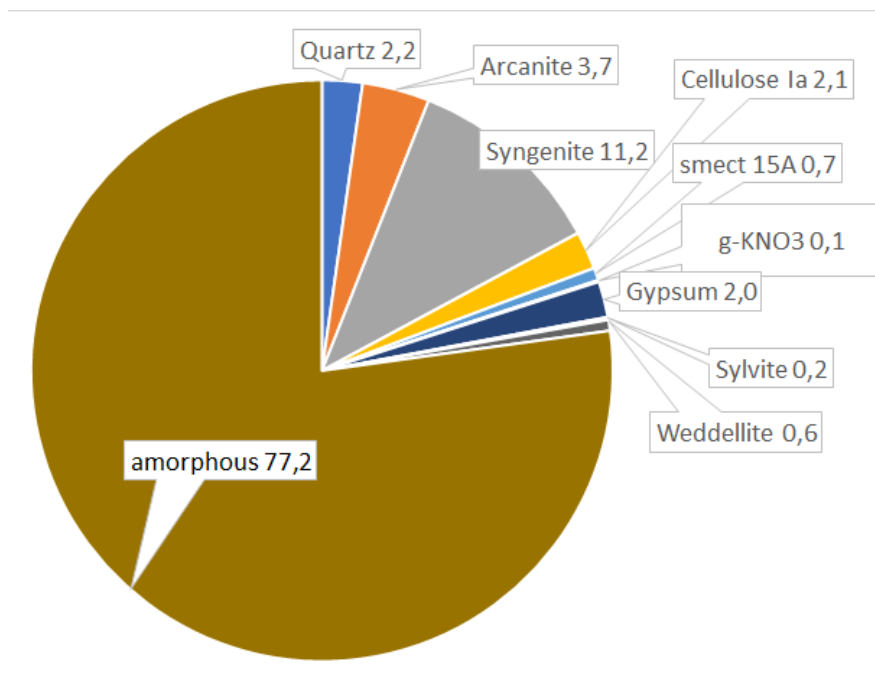


10. ábra: A meddön nőtt minták leveleinek XRD-vel azonosított ásványos összetétele, fent a kolloiddal kezelt, lent a kolloid nélküli görbék

A 11. és 12. ábra a meddön, kolloid nélkül növekedett napraforgó levelének Rietveld-illesztését mutatja, az ábrán jelölt anyagok tömegszázalékos arányával.



11. ábra: A meddön, kolloid nélkül növekedett növény levelének XRD görbéje és elemzése



12. ábra: A meddőn, kolloid nélkül növekedett növény levelének mennyiségi összetétele

5.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI

A talaj XRF-es vizsgálata alapján főelemek közül legnagyobb mennyiségben a Si és Al, legkisebb mennyiségben pedig a S és Mn van jelen (2. táblázat). Nyomelemek közül kiemelkedik a Ba és Zr koncentráció (3. táblázat).

Az őrlemény előállításához használt kőzet XRF-eredményei szerint a riolittufát főleg Si, Al, K és Na alkotja (2. és 3. táblázat).

2. táblázat: A vizsgált kőzetminta (rt=riolittufa) és talaj XRF-eredményei, főelemekre nézve, tömegszázalékban

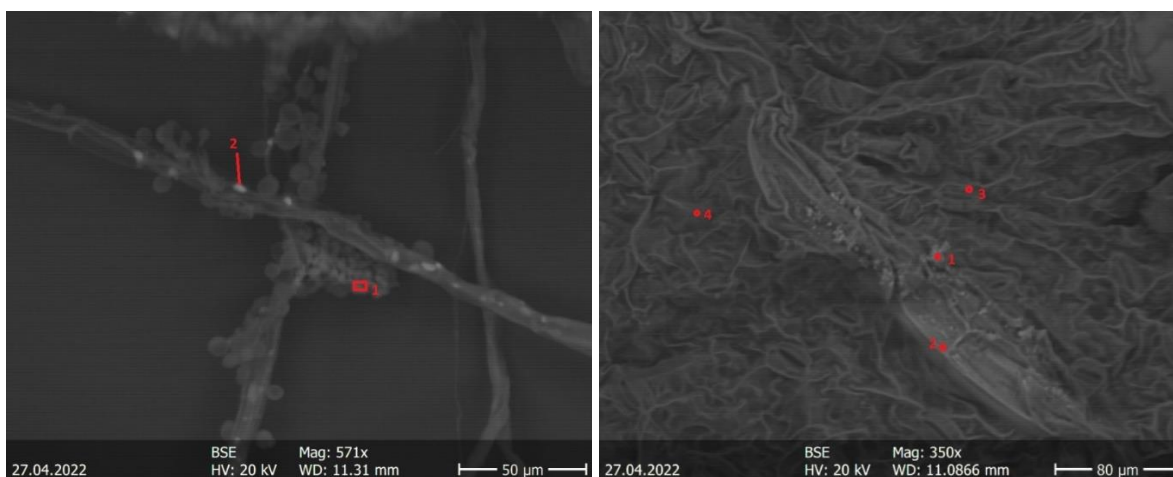
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S
rt	74,4	14,5	0,29	0,37	3,40	4,40	1,21	0,017	0,090	0,007	0,02
talaj	64,6	13,4	1,37	4,47	0,66	2,14	4,30	0,150	0,848	0,270	0,13

3. táblázat: A vizsgált kőzetminta XRF-eredményei, nyomelemekre nézve ppm-ben

	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Ba	As	Cr	Co	Ni	Zr
riolittufa	34	115	42	233	17	116	<10	42	<10	11	133
talaj	39	263	67	90	108	541	<10	95	<10	39	319

5.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI

A 13. ábrán riolittufa örleménnyel kezelt talajban termett napraforgó levelének BSE képeit láthatjuk. A bal oldali képen a levél belsejéből kiszakadt szálakat és a rajtuk végzett pontméréseket, a jobb oldali képen a levél felszínén, a növényi szövetben végzett méréseket jelölik a pontok. A mérési pontokhoz tartozó elemösszetételt a 4. táblázat tartalmazza. A baloldali kép 1. pontja egy magas K- és Ca-tartalmú kristályos halmazt jelöl, a 2. pontban végzett mérés során pedig a kémiai összetétel alapján szilvin ásványt (KCl) azonosítottam. A jobboldali képen egy átlósan végigfutó növényi erezet látható, a 2. mérési pontban kiemelkedő a Mg-, Si- és P-tartalom, az 1. pont pedig az erezet mentén végig észlelhető mineralizációt jelöl. A 3. mérési pont egy sztómán, a gázcsere nyílás zárósejtjén történt, itt volt a legmagasabb a K-koncentráció, amit megemelkedett S-tartalom kísér. A 4. pont egy kisebb növényi ér, de elemösszetétele leginkább a sztómáéhoz hasonló.



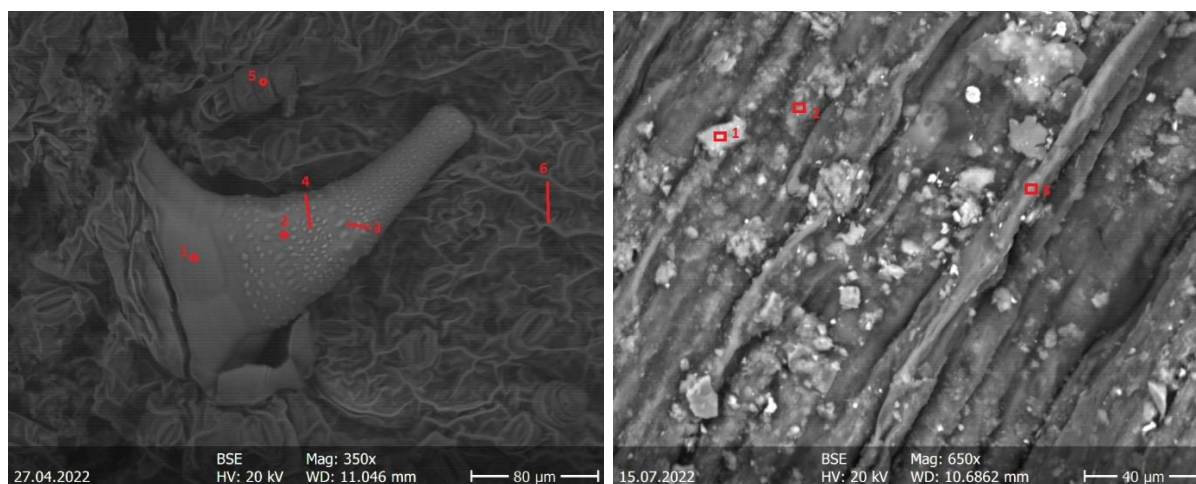
13. ábra: Riolitos talajban termett napraforgó levelének BSE felvételei

4. táblázat: A 13. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban (standard nélkül, hiba +/- 5 relatív%)

	C	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn
bal-1	42,30	10,71	-	0,53	1,17	1,19	1,72	2,02	34,64	5,52	0,20
bal-2	67,63	10,32	0,45	0,44	0,13	1,71	1,64	4,09	12,56	1,00	0,05
jobb-1	44,73	33,38	-	0,77	0,23	0,60	1,06	0,29	8,00	10,95	-
jobb-2	39,65	38,92	-	4,69	5,94	1,19	0,58	0,25	4,34	4,42	-
jobb-3	56,81	15,85	-	0,91	0,11	0,49	2,16	0,60	20,42	2,66	-
jobb-4	49,45	24,82	-	0,65	0,09	0,43	1,60	0,71	19,94	2,31	-

A 14. ábra baloldali képén a riolittal kezelt talajban nőtt napraforgó levelének serteszőre látható. Az 1. számú mérés ennek alapján történt, megállapítható, hogy a szerkezetet főleg Si alkotja. A 2., 3. és 4. mérési pont a szőr felületét mutatja, itt magas Mg-, Si, K- és Ca-tartalmú ásványos részek azonosíthatók. Az 5. pont növényi alapszövet, a 6. pont pedig ennek egy erezete. Az alapszövet a többi elemhez képest magasabb K-tartalommal rendelkezik, de ezen kívül homogénnek mondható, ami az erezetről szintén elmondható, jóval magasabb K- és megemelkedett Ca-koncentráció mellett.

A jobboldali kép a talajkolloiddal kezelt bükkábrányi meddőn termett napraforgó levelének BSE felvétele, itt az 1. és 2. pont ásványi kiválások az 5. ábrán rögzített összetétellel, a 3. pont az alapszövet erezetét jelöli, a riolittal kezelt talajban nőtt napraforgó levelével összehasonlítva jóval magasabb Cl-, S-, P- és Si-tartalommal.

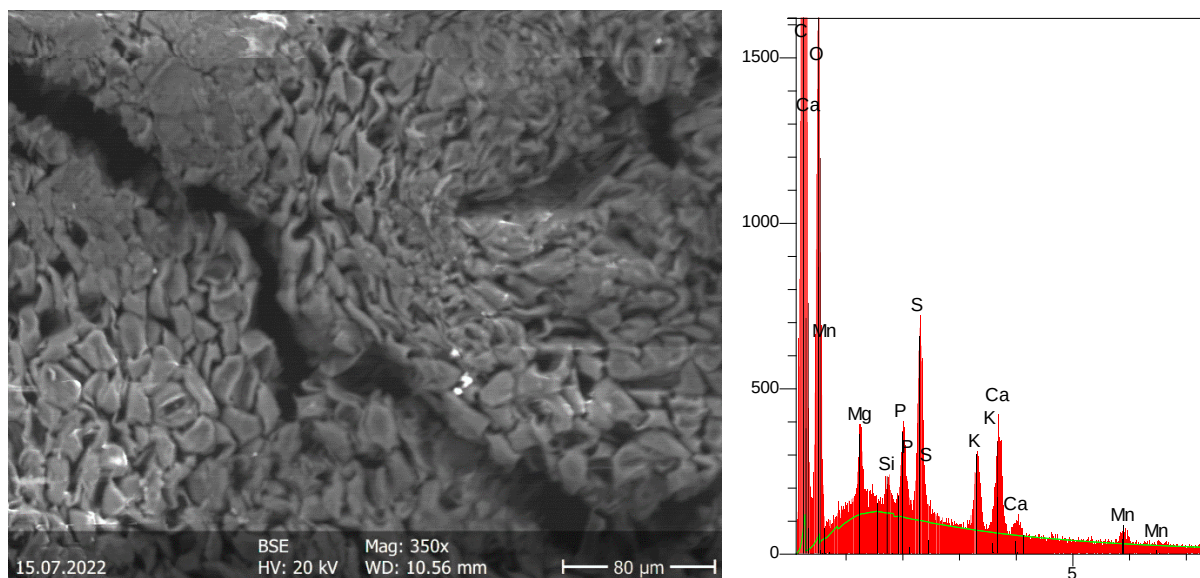


14. ábra: Riolitos talajban termett napraforgó levelének BSE felvétele (bal) és talajkolloiddal kezelt bükkábrányi meddőn termett napraforgó levelének BSE felvétele (jobb)

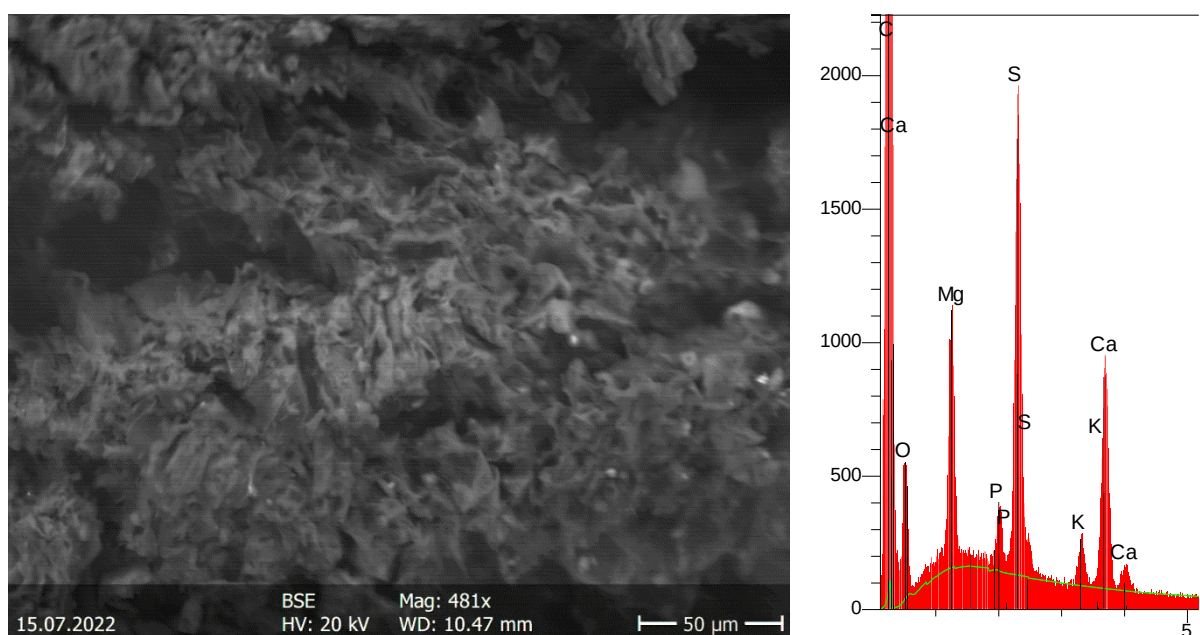
5. táblázat: A 14. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban (standard nélkül, hiba +/- 5 relatív%)

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
bal-1	36,68	24,44	-	2,08	-	29,76	-	0,29	0,24	4,33	2,18	-	-
bal-2	25,64	45,89	-	4,61	-	8,17	0,11	0,17	0,54	1,95	12,93	-	-
bal-3	32,12	45,06	-	2,40	-	1,53	0,13	0,07	0,44	2,24	16,01	-	-
bal-4	27,03	44,77	-	4,57	-	5,19	0,24	0,12	0,49	2,15	15,43	-	-
bal-5	80,72	15,67	-	0,37	-	0,14	0,08	0,42	0,12	1,98	0,50	-	-
bal-6	60,22	25,21	-	0,56	-	0,03	0,22	0,53	0,24	11,35	1,65	-	-
jobb-1	-	-	1,44	5,72	10,68	16,07	0,70	1,82	1,96	10,44	0,73	0,56	8,85
jobb-2	-	-	2,06	3,96	5,56	8,11	1,60	3,58	7,03	30,44	3,30	-	1,47
jobb-3	43,64	27,15	1,44	1,96	1,53	3,20	1,20	1,94	3,58	12,27	1,46	0,07	0,48

A 15. és 16. ábrán bükkábrányi meddőn talajkolloiddal és talajkolloid nélkül nőtt növények levelének BSE lépeit és EDX spektrumait hasonlíthatjuk össze. Bár morfológiailag hasonlóknak tűnnek, legjobban Mg-, S- és Ca-tartalmuk tér el, és észrevehetjük, hogy a kezeletlen meddőn termett növény levelében kevesebb elem azonosítható.

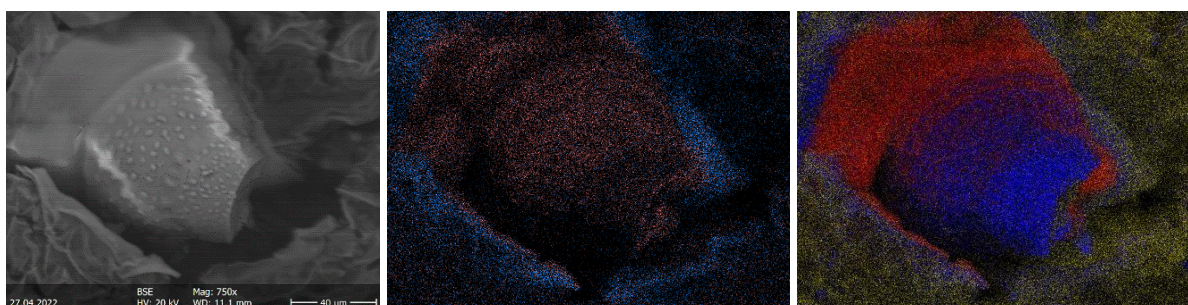


15. ábra: Talajkolloiddal kezelt bükkábrányi meddőn termett napraforgó levelének BSE felvétele és alapszövetének EDX spektruma



16. ábra: Talajkolloiddal nem kezelt bükkábrányi meddőn termett napraforgó levelének BSE felvétele és alapszövetének EDX spektruma

Az egyes kémiai elemek eloszlása az adott felületen elemtérképek formájában határozható meg. Szerves mintákon ennek kivitelezése körülményesebb, mivel az elektronnyaláb elpárologtatja a mátrixot, de a 17. ábrán sikeres elemtérképeket láthatunk az alapszövegről és egy felületén növekedő törött növényi szőrről. Az alapszövet és a szőr morfológiailag is elkülönül egymástól, elemösszetételük is eltérő. A szőrben a Ca, a szőr és alapszövet találkozásánál a Si és P dúsul, de mindkettő jelentős Mg-tartalommal bír, az alapszövetben főleg K-t észlelhattünk. A SEM-EDX eredmények jól szemléltetik a mineralizáció jelenlétét, az XRD által észlelt fázisok helye és eloszlása is kimutatható a növényi szerves mátrixban.



17. ábra: Riolittufás talajban termett napraforgó levelének elemtérképei (bal: BSE, közép: rózsaszín – Mg, kék - P, jobb: piros – Si, sárga – K, kék – Ca)

6. EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A riolittufával kezelt talajon főleg K-nitrátok, míg az agyagos meddőn K-Ca-szulfátok halmozódtak fel, a SiO_2 formái közül a cristobalit, kisebb mértékben a kvarc jellemző, továbbá kalcium-karbonát és Ca-oxalát fázisok válnak ki. A biomassza alapszövetében is kimutatható az ásványi trágya hatása, illetve a talajkolloidból felvett ásványi S az uralkodó kationok szerinti formában halmozódnak fel.

A K-tartalmú ásványok, mint fő biomineralizációs termékek mellett, komplex szulfátok és karbonátok is keletkeztek. A SiO_2 különböző formái közül a cristobalit, kisebb mértékben a kvarc jelenléte jellemző, továbbá kalcium karbonát és Ca-oxalát fázisok válnak ki. A biomassza alapszövetében kimutatható az ásványi trágya típusának hatása, illetve a talajkolloidból felvett nitrogén és kén az uralkodó ásványi kationok szerint halmozódik fel.

Bár a kezeletlen mintákban is jelen volt a niter (salétrom) és a fairchildite, az adalék leginkább a K-felvételt serkentette, ezt az XRD-n megnövekedett arányuk, és a SEM-EDS

alapszövetben készült mérései is szemléltetik. A riolittufával kezelt napraforgó levelében, az erezetben, az alapszövetben és a sztómákban eltérő elemek dúsulnak, de K-tartalmuk a többi elemhez viszonyítva minden esetben akár nagyságrendekkel is nagyobb.

Az EDX mérésekben és térképeken általános a Mg, P és Cl megjelenése, változó arányban. A Mg jellemzően 3 és 9 tömegszázalék között változik, inkább a nem mineralizált szövetben. A foszfor tartalom tartománya 0,3 és 3 tömegszázalék között változik, egyaránt a nem mineralizált szövetben és az ásványi kiválásokban is. A talajkolloiddal kezelt mintákban általánosan magasabb a P tartalom. A biomasszában dúsuló Cl és S a halitból illetve a szervesanyagból oldódik ki és szívódik fel.

A SEM-EDX eredmények alapján a napraforgó szöveteiben az adalékok hatása, így a mineralizáció inkább megemelkedett elemkoncentrációkban, és megváltozott kémiai eloszlásokban nyilvánul meg, de emellett ásványi kiválásokat is tapasztalhatunk.

Az élő talajban nőtt mintákban jóval magasabb fokú mineralizáltságot tapasztaltam, itt intenzívebben ki is mutatható az ásványi adalékok hatása. A talaj nélküli kísérletekben minimális volt az elemfelvétel az ásványi trágyából, így mineralizáció sem volt megfigyelhető. A folyamat csak talajon, talajbaktériumok és talajkolloid jelenlétében játszódott le. Ez bizonyítja a talajban jelen lévő és a nitrátot előállító nitrifikáló baktériumok fontosságát, a vattakorong és a meddő mikrobiom-hiányának eredményeként a nitrát a növényekben sem volt kimutatható.

A felvett elemek és belőlük alkotott ásványok jelentős része vízben oldható, kivonható, ezt a kísérlet más szakaszaiban meg is vizsgáltuk egy áztatásos kísérlet formájában (*Sipeki és társai, 2022*). Az így kinyert KNO_3 műtrágyaként is hasznosítható lehet, bár nem közelíti meg az iparban termelt mennyiségeket, de előállítása és kivonása egyszerűbb, kézenfekvőbb és jóval környezetbarátabb folyamat. A maradék anyagunk tisztított cellulóz, amit akár papírgyártáshoz vagy egyéb vegyipari eljáráshoz is fel lehet használni, pl. szűrőanyagok (*Mrabate és társai, 2020*) vagy katalizátor hordozó felületek előállításához (*Sikora és társai, 2021*).

Az eredmények alapján a napraforgó más növényekhez viszonyítva (pl. kukorica) változatosabb és nagyobb mennyiségű ásványi elem elraktározására képes (*Sipeki és társai, 2022*).

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteimben laboratóriumi körülmények között növesztett napraforgó elemfelvételét és raktározását vizsgáltam Bodrogkeresztúrról származó nanoőrölt riolittufa szuszpenziójával kezelt talajon és talajkolloid nélküli, valamint talajkolloiddal kezelt bükkábrányi meddön. A kísérletekhez felhasznált anyagokat és a keletkezett növényi mintákat is ásványtani módszerekkel elemeztem. A kristályos alkotókat röntgen-pordiffrakcióval azonosítottam, a kémiai elemek eloszlását, ásványi kiválásokat pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadiszperzív röntgenspektrometriával elemeztem.

A riolittufával kezelt talajon főleg K-nitrátok, míg az agyagos meddön főleg K-Ca-szulfátok halmozódtak fel, de komplex karbonátok is jelen vannak. A SiO_2 különböző formái közül a cristobalit, kisebb mértékben a kvarc jellemző, továbbá kalcium karbonát és Ca-oxalát fázisok válnak ki. A biomassa alapszövetében is kimutatható az ásványi trágya típusának hatása, illetve a talajkolloidból felvett nitrogén és ásványi kén az uralkodó kationok szerinti formában halmozódik fel.

A keletkezett mineralizációs termékek vízzel oldhatók, desztillált vizes áztatással további hasznosításra kinyerhetők. Az így fennmaradó anyag tisztított cellulóz, ami szintén felhasználható többek között ipari szűrésre, papírgyártásra vagy akár katalizátor hordozó felületek előállításához.

A kísérletek bizonyítják, hogy a növelt biomineralizációhoz talajbaktériumokra van szükség, a talaj vagy kolloid nélküli kísérletekben minimális az elemfelvétel az ásványi trágyából és kőzetekből.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kristály Ferencnek, aki szakértelmével és hasznos tanácsaival lehetővé tette dolgozatom elkészültét, Móricz Ferencnek az XRF mérésekben, Márkus Izabella Rebekának és Dr. Rác Ádám a kőzetörlemények előkészítésében, Debus Déliának a minták előkészítésében nyújtott segítségéért és a Colas Északkeleti Kft.-nek a minták rendelkezésemre bocsátásáért.

A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

9. FELHASZNÁLT IRODALOM

BROOKS, R. R., CHAMBERS, M. F., NICKS, L. J. ÉS ROBINSON, B. H. (1998): Phytomining (Perspectives 3., Nr9., pp. 359-362.)

EDEXCEL GCSE (2018), Bioleaching and Phytomining 4.1.4
<https://www.savemyexams.co.uk/gcse/chemistry/edexcel/18/revision-notes/4-extracting-metals--equilibria/4-1-obtaining--using-metals/4-1-4-bioleaching--phytomining/>

FÓRIZS, I. (2008): Üvegkészítés magyarországon a kezdetektől a XVIII. századig (A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 74. kötet, (2008) p. 113-136.)

GALBÁCS, G., ILISZ, I., FELINGER, A. ÉS CSÓKA, B. (2013): Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához (Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem, 2012) 83-85.

HEGMAN, N., PEKKER, P., KRISTÁLY, F. ÉS VÁCZI, T. (2011): Nanometrológia. (Miskolci Egyetem, Miskolc, 2011) 32-33, 35-36, 59, 147-148, 182.

KÁDÁR, I. (2012): A mezőföldi műtrágyázási tartamkísérlet első évtizedének tanulságai (Magyar Tudományos Akadémia ATK Talajtani és Agrokémiai Intézet, 109-115.)

KÁDÁR, I. ÉS CSATHÓ, P. (2017): A főbb makro- és mikroelemek közötti kölcsönhatások kísérletes vizsgálata (Magyar Tudományos Akadémia Agrártudományi Kutatóközpont Martonvásár, 53-180.)

KASTORI, R. (2010): A szennyezett talajok fitoremediációja – lehetőségek és korlátok (Vajdasági Magyar Tudományos Társaság)

KOCHIAN, L. V. (2000): Phytoremediation Using Plants To Clean Up Soils (AgResearch Magazine, pp. 4-9.)

LÁSZLÓ, S., OLÁH, I. K., VINCZE, GY., SZABÓ, M., ADORJÁN, M. ÉS SZABÓ, B. (2020): Effects of poultry manure and rhyolite tuff on the yield parameters and mineral nutrient uptake of maize, cultivated in a field experiment (Complex Rural Economic Development and Sustainability Research, Development of the Service Network in the Carpathian Basin, University of Nyíregyháza, 59-71.)

MRABATE, B., E., UDAYAKUMAR, M., CSISZÁR, E., KRISTÁLY, F., LESKÓ, M., SOLYAI-SIPOS, L., SCABIKOWSKI, M. ÉS NÉMETH, Z. (2020): Development of bacterial cellulose–ZnO–MWCNT hybrid membranes: a study of structural and mechanical properties (R. Soc. Open Sci. 7: 200592)

SALT, D. E., SMITH, R. D. ÉS RASKIN, I. (1998): Phytoremediation, (Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 49., pp. 643-668.)

SHEORAN, V., SHEORAN, A. S. ÉS POONIA, P. (2009): Phytomining: A review (Minerals Engineering 22, 1007–1019.)

SIKORA, E., KATONA, K., K., MURÁNSZKY, G., BÁNHIDI, O., KRISTÁLY, F., SZABÓ, T., J., WINDISCH, M., FISER, B. ÉS VANYOREK, L. (2021): Cellulose-based catalyst design for efficient chlorate reduction (Arabian Journal of Chemistry 14, 103202)

SIPEKI, L., KRISTÁLY, F., MÁRKUS, I., R., RÁCZ, Á. ÉS TOMPA, R. (2022): Napraforgó biomineralizációja riolittufa nanoőrlemény hatására (XVIII. Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös, konferenciakiadvány)

SIPEKI, L., KRISTÁLY, F., MÁRKUS, I., R., RÁCZ, Á., TOMPA, R. ÉS TÓTH, M. (2022): Kukorica biomineralizációja és ásványianyag felvételének változása riolittufa nanoőrlemény hatására (XVIII. Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös, konferenciakiadvány)

SZAKÁLL, S. (2005): Ásványrendszertan (Miskolci Egyetemi Kiadó)

TALAJREFORM (2022): [www.talajreform.hu;](http://www.talajreform.hu;https://madmimi.com/p/3c77741?pact=542947-169077437-13324886685-35af458cd37e1664ee2bddb3101510783158f378)
[https://madmimi.com/p/3c77741?pact=542947-169077437-13324886685-](https://madmimi.com/p/3c77741?pact=542947-169077437-13324886685-35af458cd37e1664ee2bddb3101510783158f378)
[35af458cd37e1664ee2bddb3101510783158f378](https://madmimi.com/p/3c77741?pact=542947-169077437-13324886685-35af458cd37e1664ee2bddb3101510783158f378)

WILSON-CORRAL, V., ANDERSON, C., RODRIGUEZ-LOPEZ, M., ARENAS-VARGAS, M. AND LOPEZ-PEREZ, J. (2011): Phytoextraction of gold and copper from mine tailings with *Helianthus annuus* L. and *Kalanchoe serrata* L. (Minerals Engineering 24., 1488–1494.)