

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРИРОДНИТЕ ЗЕОЛИТИ КЛИНОПТИЛОЛИТ И МОРДЕНИТ С ЦЕЛ ИЗПОЛЗВАНЕТО ИМ КАТО ОСНОВА ЗА „КОСМИЧЕСКА ПОЧВА”

Илияна Илиева<sup>1\*</sup>, Юрий Кълвачев<sup>2</sup>, Виолета Великова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките

<sup>2</sup>Институт по катализ – Българска академия на науките

<sup>3</sup>Институт по физиология на растенията и генетика – Българска академия на науките

\*e-mail: [iliana\\_ilieva@space.bas.bg](mailto:iliana_ilieva@space.bas.bg)

**Ключови думи:** природен зеолит, клиноптилолит, морденит, космическа почва, растеж и развитие на растения

**Резюме:** В настоящето изследване са представени етапите за композиционно и структурно охарактеризиране и йонообменно модифициране на природните зеолити – клиноптилолит и морденит, с цел получаване на субстрат – „космическа почва”, методите за изследване на получения субстрат и експериментите за оценка способността на субстрата да отглежда здрави и богати на хранителни вещества растения.

## STUDY OF NATURAL ZEOLITES KLYNOPLILOLIT AND MORDENIT FOR THE DEVELOPMENT OF “SPACE SOIL”

Iliana Ilieva<sup>1\*</sup>, Yuri Kalvachev<sup>2</sup>, Violeta Velikova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Institute of Catalysis – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>3</sup>Institute of Plant Physiology and Genetics – Bulgarian Academy of Sciences

\*e-mail: [iliana\\_ilieva@space.bas.bg](mailto:iliana_ilieva@space.bas.bg)

**Key words:** natural zeolite, clinoptilolite, mordenite, space soil, plant growth and development

**Abstract:** The stages for compositional and structural characterization and ion exchange modification of natural zeolites - clinoptilolite and mordenite, in order to obtain a substrate – “space soil”, the methods for evaluation of the developed substrate and the tests to assess the ability of the received substrate to grow healthy and nutritious plants are presented in this paper.

### 1. Увод

С напредването на технологиите осъществяването на продължителни космически полети и заселването на хора на Луната и Марс става все по-реалистично и вече няколко държави и частни компании се подготвят за това. Въпреки това продължителните космически полети както и колонизацията на нови планети са изправени пред редица предизвикателства и много технически, технологични и логистични задачи трябва да бъдат решени преди това. Един от основните проблеми е свързан със създаването и безотказното функциониране на Биологичната системата за осигуряване на живот (БСОЖ), която да създава необходимите на екипажа въздух, вода, храна и пречистване на отпадните продукти от човешката дейност. В БСОЖ основен елемент са растенията. В космически условия за оптимално отглеждане на растения е необходимо да се създадат системи, които да осигуряват светлина, контрол на температурата и влажността на въздуха, на концентрацията на въглеродния диоксид, както и „космическа почва”, която да осигурява вода и минерални елементи за развитието на растенията, за да се отглеждат здрави и богати на хранителни вещества растения.

В космическите оранжерии (КО) за отглеждане на растения са използвани различни видове субстрати - „космическа почва”. Първоначално са използвани йонообменни смоли,

тъканни или влакнести структури, обогатени с минерални елементи (Nechitailo and Mashinsky, 1993).

В космически условия растения са отгледани върху: агар, обогатен с минерални елементи (Nechitailo and Mashinsky, 1993; Porterfield et al., 1997; Heyenga et al., 2000; Kwon et al., 2001; Levine et al., 2001; Paul et al., 2001); фенолна пяна с добавен хранителен разтвор (Levine and Krikorian, 1992; Tripathy et al., 1996; Popova et al., 2009; Souza et al., 2001); и комбинация от агар и уретанова пяна (Cowles et al., 1984; Cowles et al., 1994).

За първи път в космически условия върху субстрат – порьозна среда, с характеристики близки до тези на почвата, са отгледани растения в КО Свет на борда на космическа станция Мир. Субстратът „Балканин“, разработен на основата на зеолита клиноптилолит от находище „Бели Пласт“ в България (Ivanova et al., 1997), е използван за отглеждане на репички *Raphanus sativus* cv. White ended reds, китайско зеле *Brassica rapa subsp. Pekinensis* cv. Hybinskay (Ivanova et al., 1993), както и при провеждането на три експеримента с пшеница *Triticum aestivum* cv. Super Dwarf (Salisbury, 1997). „Балканин“ е субстрат предварително обогатен с минерални елементи и проведените на Земята тестове показват, че с едно количество субстрат може да се осигури оптимално развитие на различни видове растения в 11 последователни култивирания (Ivanova et al., 1997).

Експерименти с растения в КО Свет-2 са проведени и с друг тип порьозна среда, на основата на глина – арцилит (calcined montmorillonite) известна с търговското име Turface® (Profile Products LLC, Buffalo Grove, IL, USA). Отгледани са от-семе-до-семе листна горчица *Brassica rapa* L. cv. CrCG#1-33 (Crucifer Genetics Cooperative, Madison, Wis., USA) (Musgrave et al., 2000) и пшеница *Triticum aestivum* cv. Apogee (Levinskikh et al., 2001), както и четири вида листни зеленчуци род *Brassica* (Pobedinskaya, 2000). Този субстрат не е предварително обогатен с минерални елементи, те са добавени под формата на гранули Osmocote® (The Scotts Company LLC, Marysville, OH, USA).

Комбинацията от Turface® + Osmocote® е използвана за отглеждане на растения в КО Лада (Bingham et al., 2001) и Biomass Production System (Musgrave et al., 2005), а Turface Proleague (Profile Products LLC, Buffalo Grove, IL, USA) + Nutricote (Florikan, Sarasota, FL, USA) е използвана за отглеждане на растения в КО Veggie (Massa et al., 2017). Върху арцилит с подаване на хранителен разтвор са отгледани растения в КО Astroculture (Morrow et al., 1995) и Advanced Astroculture (Link et al., 2003).

В България е създаден и друг субстрат, разработен на основата на зеолита клиноптилолит с добавяне на вермикулит и торф (Petrov et al., 1982). Авторите съобщават, че субстрата е подходящ за отглеждане на растения както в оранжерии така и на открито, като осигурява изключително активен растеж на растенията.

България разполага с богати находища на природни зеолити и настоящето изследване е фокусирано върху охарактеризиране и обработка, чрез йонообмен, на природни зеолити, на основата на които да се разработи субстрат - космическа почва, подходящ за отглеждане на растения в космически оранжерии.

## **2. Методология на изследването**

### **2.1. Характеристика на природните зеолити**

Зеолитите са хидратирани кристални алуминосиликати с пореста структура. Основната изграждаща единица на зеолитната решетка е тетраедър, центърът на който е зает от силициеви или алуминиеви атоми, с четири кислородни атома във върховете. Заместването на  $Si^{4+}$  с  $Al^{3+}$  осигурява отрицателния заряд на решетката, който се балансира от едновалентни или двувалентни катиони, разположени на повърхността. Алуминосиликатната решетка, определяща типа структура, е най-стабилният компонент. В природните зеолити моларното съотношение на силиций към алуминий (Si/Al) в кристала е в границите от 1 до 6. Моларното съотношение Si/Al е важен параметър, който определя йонообменния капацитет, хидрофилността, термичната и киселинната стабилност, киселинните свойства в случай на H- форма и т.н.

Зеолитите имат йонообменни свойства, но тъй като тетраедричната им решетка е фиксирана и размерът на порите също е фиксиран, малките катиони могат да се движат свободно и да излизат от порите свободно, докато по-големите катиони са изключени. По този начин зеолитите често се наричат "молекулни сита" поради техните много селективни свойства на обмен на катиони. Сред 40 природни зеолити се използват само седем (клиноптилолит, шабазит, морденит, ерионит, фериерит, аналцим и филипсит) (Szerement et al., 2016).

### **2.2. Избор на природните зеолити**

Обект на изследване са природните зеолити от находища в Източните Родопи – клиноптилолит от Бели пласт, обл. Кърджали и морденит от Лясковец, обл. Хасково.

### 2.2.1. Клиноптилолит

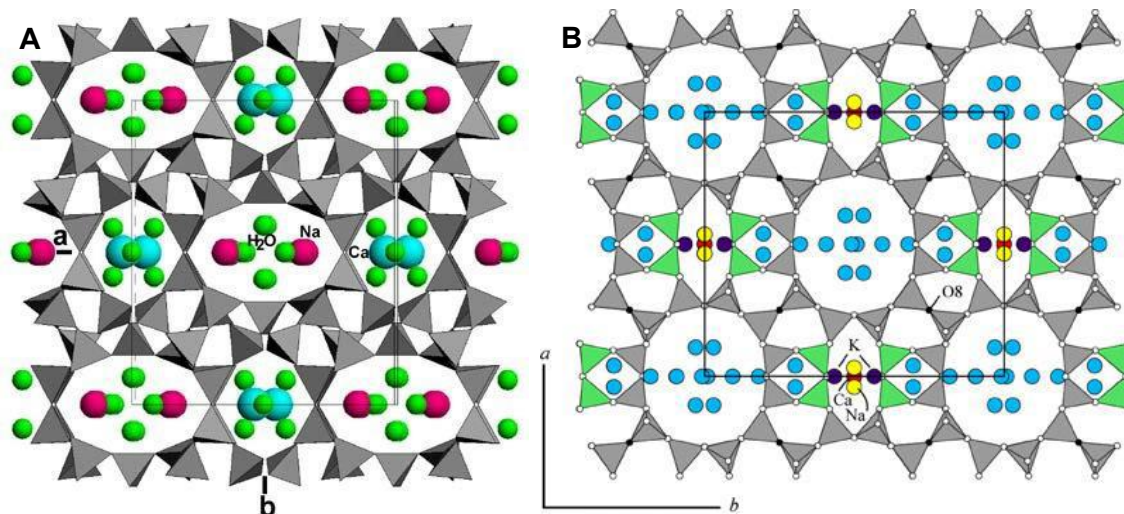
Сред природните зеолити най-разпространеният и най-изследван минерал е клиноптилолита, не само поради широкото му разпространение в природата и най-ниската цена, но и заради уникалните си физикохимични свойства. В клиноптилолита горната граница на съотношението Si/Al достига максимална стойност 5÷5.3. Клиноптилолитът се характеризира с висока термична стабилност, която се увеличава с покачването на съотношението Si/Al. Специфичната плътност на клиноптилолита е в границите 2,02-2,25 g/cm<sup>3</sup>, а неговата твърдост по скалата на Mohs варира от 3,5 до 4,0.

Химическата формула на клиноптилолита е (Na,K,Ca)<sub>2-3</sub>Al<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>36</sub>·12H<sub>2</sub>O. Структурата му е представена на фиг. 1-А. Компенсиращите катиони и водните молекули са разположени в порите на зеолита. Порите в кристалната структура на клиноптилолита са образувани от слоеве тетраедри. 10-членните пръстенови канали имат вътрешен диаметър 0,44 x 0,72 nm, а 8-членните пръстенови канали са със свободен диаметър 0,41 x 0,47 nm. Те са успоредни един на друг. 8-и 10-членните пръстени са с форма на елипси, които формират каналната система и са непланарни (Hernandez, 2000; Korkuna, 2006).

### 2.2.2. Морденит

Морденитът е с химическа формула, | (Na<sub>2</sub>, Ca, K<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>28</sub> | [Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>]. Този зеолит е орторомбичен (всички ъгли са 90 градуса). Той кристализира под формата на влакнести агрегати, масивни и вертикално набраздени призматични кристали. Може да е безцветен, бял или леко жълт, или розов. Има твърдост по скалата на Mohs 5 и плътност 2,1 g/cm<sup>3</sup>. Морденитът е по-високосилициев зеолит в сравнение с клиноптилолита. При морденита, съотношението Si/Al започва от 5, но се срещат образци с много по-висока стойност.

Морденитът съдържа два различни типа канали и системи от кухини. Каналите А са образувани от сглобяването на 12-членни пръстени, всеки от които има 12 кислородни атома. Каналите В са на свой ред изградени от 8-членни пръстени, в които има 8 кислородни атома. Каналите А са елипсоидни, със свободни диаметри 0,65 x 0,72 nm, докато свободните диаметри на 8-членните пръстени са 0,26 x 0,57 nm. Каналите А и В са свързани помежду си през тръбите на перпендикулярния канал В под формата на малки странични джобове (Liang, 1999; Simoncic and Armbruster, 2004). Структурата на морденита е представена на фиг. 1-В.



Фиг. 1. А - Структура на клиноптилолит; В - Структура на морденит.

## 2.3. Охарактеризиране на природните зеолити

### 2.3.1. Първоначално охарактеризиране на клиноптилолита и морденита

Химичният състав на зеолитите се определя чрез измервания с атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES). Това е метод за едновременното определяне на голям брой елементи в широк концентрационен обхват. По този начин се определя количеството на основните елементи в зеолита – силиций и алуминий и тяхното съотношение, което е важен параметър, определящ свойствата им. В същото време се определя количествено, съдържанието и на останалите елементи, разположени основно на йонообменни позиции. Зеолитните проби – клиноптилолит и морденит се разделят чрез пресяване на три отделни фракции: под 0,5 mm, 0,5-2,0 mm и 2-3 mm.

### **2.3.2. Физикохимично охарактеризиране на клиноптилитите и морденита**

Всички текстурни свойства като специфична повърхност, размер на порите, обем на порите се определят чрез физична адсорбция и десорбция на азот при ниска температура. Морфологията и размерът на зеолитните частици, както и идентификацията на основните кристални фази и съотношението аморфна спрямо кристална част се определя чрез използване на прахов рентгенов дифрактометър (XRD) и трансмисионна и сканираща електронна микроскопия (TEM и SEM). Чрез инфрачервен спектрален анализ се изследва основното вещество и наличието на примеси.

За определяне на вида на свързаната вода в зеолитните образци се използва диференциален термичен и термогравиметричен анализ (DTA, TGA). Той служи и за определяне на термичната стабилност на образците, както и за фазовите преходи по време на термичната обработка.

След приключване на процеса на първоначално охарактеризиране се подбират фракциите с най-високо съдържание на зеолитна структура и те се третират, за да се получат субстрати, които след това да се тестват с растения.

### **2.4. Йонообмен на природните зеолити**

По първоначални данни в избраните за изследване проби има натриеви, калиеви, калциеви, водородни и др. катиони в различно количество. Подбраните фракции клиноптилолит и морденит първоначално са обменени с амониеви и калиеви йони. Това става както поотделно, така и едновременно, като се контролира количеството на йоните. Йонообменът се извършва с воден разтвор на амониеви и калиеви соли при подходяща температура еднократно или до трикратно, в зависимост от търсения ефект. След всяко третиране се извършват измервания с атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма, за да се установи химичния състав на получените проби.

### **2.5. Отглеждане на растения**

На всеки от приготвените субстрати - природни и модифицирани клиноптилолит и морденит се отглеждат растения, за да се оцени ефективността на обогатяването с макро- и микроелементи посредством темповете на растеж, развитие и плододаване на растенията. Потенциалът на разработените субстрати да осигурят оптимално развитие на растенията ще бъде изследван при различни вида култури. Подборът на видовете се основава на това да има представители на култури с различни ядовити части.

Процентът на покълване и енергията на покълване на семената се определят по методика описана от Ali et al. (2020). Функционалната активност на младите растения се характеризира с изучаването на фотохимията на фотосинтезата. Максималната и действителната ефективност на фотосистема II, скоростта на електронния транспорт, фотохимичното и нефотохимичното гасене на хлорофилната флуоресценция се измерват с помощта на Imaging-PAM (H. Walz, Effeltrich, Германия). Недеструктивните измервания на листни пигменти (хлорофили, флавоноли, антоцианини) се извършват с DUALEX®Scientist (Франция). Височината на надземната част на млади растения и дължината на корените се измерват ръчно с линейка. Сухото тегло на биомасата се определя след сушене при 80°C в продължение на 24 часа. Проследяват се индекс на жизненост на растенията и способност на растенията да натрупват биомаса и да плододават.

Избраните техники позволят подробно изследване и оценка на ефектите на естествените и модифицираните зеолити върху семената и младите растения в процеса на тяхното развитие (от периода на покълване на семената, натрупване на биомаса, до образуване на плодове и производство на семена). Сравнението на различните субстрати директно дава възможност да се оцени кой е с най-голям потенциал за отглеждане на растения в космически оранжерии.

### **2.6. Изследване на използвания субстрат и неговото регенериране**

Пълното изследване на химическия състав, структурата и текстурните свойства на всеки от използваните „отработени“ субстрати след приключване на пълния цикъл на отглеждане на подбраните растения дава възможност да се установи степента на усвояване на хранителните елементи от растенията, както и възможностите на субстрата за регенериране. В зависимост от състоянието на „отработения“ субстрат ще се планират дейности за неговото регенериране, последващо модифициране и/или обогатяване с хранителни елементи.

## **3. Заключение**

Природните зеолити притежават структура и свойства, които ги правят подходящи за използването им при отглеждане на растенията в космически оранжерии. Те могат лесно да бъдат модифицирани с йони, които да доставят основни елементи, необходими за растежа на

растенията. Особеностите в тяхната структура като наличие на пори и кухини, както и наличие на висок сорбционен капацитет ги прави подходящи за контролирано доставяне на хранителни елементи и вода до растенията. Те са температурно устойчиви и са устойчиви на високи налягания. Очаква се да имат напълно възстановяващи се свойства и ще има възможност да се използват многократно за отглеждане на растения.

#### Благодарности:

Статията е изготвена по Проект "Природни зеолити като основа за космическа почва", Договор КП-06-Н49-7/14.07.2021г. с ФНИ, Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания – 2020г.

#### Литература:

1. Ali, Q., R. Perveen, M. A. El-Esawi, S. Ali, S. M. Hussain, M. Amber, N. Iqbal, M. Rizwan, M.N. Alyemeni, H. A. El-Serehy, F. A. Al-Misned, P. Ahmad. Low doses of *Cuscuta reflexa* extract act as natural biostimulants to improve the germination vigor, growth, and grain yield of wheat grown under water stress: photosynthetic pigments, antioxidative defense mechanisms, and nutrient acquisition, *Biomolecules*, Vol. 10, No. 9, p.1212, 2020.
2. Bingham, G. E., T. S. Topham, J. M. Mulholland, I.G. Podolsky. LADA: The ISS Plant Substrate Microgravity Testbed, *Society of Automotive Engineers, Inc.*, Paper No. 2002-01-187, 2001.
3. Cowles, J. R., H. W. Scheld, R. LeMay, C. Peterson. Growth and lignification in seedlings exposed to eight days of microgravity, *Annals of Botany*, Vol. 54, Supplement 3, pp. 33–48, 1984.
4. Cowles, J., R. LeMay, G. Jahns. Seedling growth and development on Space Shuttle, *Advances in Space Research*, Vol. 14, No. 11, pp. 3–12, 1994.
5. Easton, Z. M., E. Bock. Soil and Soil Water Relationships. Virginia Cooperative Extension, Virginia State University, Petersburg, Publication BSE-194P, 2016.
6. Hernández, M. A., F. Rojas, V. H. Lara. Nitrogen-Sorption Characterization of the Microporous Structure of Clinoptilolite-Type Zeolites, *Journal of Porous Materials*, Vol. 7, pp. 443–454, 2000.
7. Heyenga, A. G., A. Forsman, L. S. Stodieck, A. Hoehn, M. Kliss. Approaches in the determination of plant nutrient uptake and distribution in space flight conditions, *Advances in Space Research*, Vol. 26, No. 2, pp. 299–302, 2000.
8. Ivanova, T., Berkovich, Yu., Mashinskiy, A., Meleshko, G. The first "Space" vegetables have been grown in the "SVET" greenhouse using controlled environmental conditions. *Acta Astronautica* 29 (8), 639–644, 1993.
9. Ivanova, T., Stoyanov, I., Stoilov, G., Kostov, P., Sapunova, S. Zeolite Gardens in Space. Natural Zeolites Sofia'95. Pensoft Publishers, Sofia – Moscow, pp. 3–10, 1997.
10. Korkuna, O., R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevska, V.M. Gunko, J. Ryzkowski, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 87, pp. 243–254, 2006.
11. Kwon, M., D. L. Bedgar, W. Piastuch, L.B. Davin, N.G. Lewis. Induced compression wood formation in Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) in microgravity, *Phytochemistry*, Vol. 57, pp. 847–857, 2001.
12. Levine, H.G., A.D. Krikorian. Shoot growth in aseptically cultivated daylily and *Haplopappus* plantlets after a 5-day spaceflight, *Physiologia Plantarum*, Vol. 86, No. 3, pp. 349–359, 1992.
13. Levine, L. H., A. G. Heyenga, H. G. Levine, J. Choi, L. B. Davin, A. D. Krikorian, N. G. Lewis. Cell-wall architecture and lignin composition of wheat developed in a microgravity environment, *Phytochemistry*, Vol. 57, pp. 835–846, 2001.
14. Levinskikh, M., V. Sychev, T. Derendyaeva, O. Signalova, I. Podolsky, S. Avdeev, G. Bingham. Growth and development of plants in a row of generations under the conditions of space flight (Experiment "Greenhouse-5"), *Aviakosmicheskaya i ekologicheskaya meditsina*, Vol. 35, No. 4, pp. 45–49, 2001, (in Russian).
15. Liang, T. The influence of cation concentration on the sorption of strontium on mordenite, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 51, No. 5, pp. 527–532, 1999.
16. Link, B. M., S. J. Durst, W. Zhou, B. Stanković. Seed-to-seed growth of *Arabidopsis thaliana* on the International space station, *Advances in Space Research*, Vol. 31, No. 10, pp. 2237–2243, 2003.
17. Massa, G. D., N. F. Dufour, J. A. Carver, M. E. Hummerick, R. M. Wheeler, R. C. Morrow, T. M. Smith. VEG-01: Veggie Hardware Validation Testing on the International Space Station, *Open Agriculture*, Vol. 2, pp. 33–41, 2017.
18. Morrow, R.C., N.A. Duffie, T.W. Tibbitts, R.J. Bula, D.J. Barta, D.W. Ming, R.M. Wheeler, D.M.,Porterfield. Plant Response in the ASTROCULTURE flight experiment unit, *SAE Technical Paper Series*, No. 951624, 1995.
19. Musgrave, M. E., A. Kuang, L. K. Tuominen, L. H. Levine, R. C. Morrow. Seed storage reserves and glucosinolates in *Brassica rapa* L. grown on the International space station, *Journal of the American Society of Horticultural Scientists*, Vol. 130, No. 6, pp. 848–856, 2005.
20. Musgrave, M. E., A. Kuang, Y. Xiao, S. C. Stout, G. E. Bingham, L. G. Briarty, M. A. Levinskikh, V. N. Sychev, I. G. Podolski. Gravity independence of seed-to-seed cycling in *Brassica rapa*, *Planta*, Vol. 210, pp. 400–406, 2000.
21. Nechitailo, G. S., A. L. Mashinsky. Space Biology Studies at Orbital Stations, Mir Publishers Moscow, 1993.

22. Paul, A. L., C. J. Daugherty, E. A. Bihn, D. K. Chapman, K. L. Norwood, R. J. Ferl. Transgene Expression Patterns Indicate That Spaceflight Affects Stress Signal Perception and Transduction in Arabidopsis, *Plant Physiology*, Vol. 126, pp. 613–621, 2001.
23. Petrov, G. S., I. A. Petkov, H. I. Etropolski, D. N. Dimitrov, N. N. Popov, A. I. Uzunov. Substrate for cultivation of agricultural crops and rooting of green cuttings in greenhouses and in open air, *US Patent 4 337 078*, 1982.
24. Pobedinskaya, M. Crop is growing in the space greenhouse – Experiment “Greenhouse-6”, *Novosti kosmonavtiki*, Vol. 7, p.11, 2000, (in Russian).
25. Popova, A. F., M. Musgrave, A. Kuang. The development of embryos in *Brassica rapa* L. in microgravity, *Cytology and Genetics*, Vol. 43, No. 2, pp. 89–93, 2009.
26. Porterfield, D. M., S.W. Matthews, C.J. Daugherty, M.E. Musgrave. Spaceflight exposure effects on transcription, activity, and localization of alcohol dehydrogenase in the roots of *Arabidopsis thaliana*, *Plant Physiology*, Vol. 113, pp. 685–693, 1997.
27. Salisbury, F. B., Growing *Super-Dwarf* wheat in Space Station MIR, *Life Support and Biosphere Science*, Vol.4, pp. 155–166, 1997.
28. Simoncic, P. T. Armbruster. Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study, *American Mineralogist*, Vol. 89, No. 2, pp. 421-431, 2004.
29. Souza, K., G. Etheridge, P.X. Callahan. Life into space. Space life sciences experiments, NASA/SP-2000-534, pp. 33–51, 2001.
30. Szerement, J., A. Ambrożewicz-Nita, K. Kędziora, J. Piasek. Use of zeolite in agriculture and environmental protection. A short review. *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Теорія і практика будівництва*, Vol. 781, pp. 172–177, 2016.
31. Tripathy, B. C., C. S. Brown, H. G. Levine, A.D. Kricorian, Growth and photosynthetic responses of wheat plants grown in space, *Plant Physiology*, Vol. 110, pp. 801–806, 1996.