

تأثیر ورمی کمپوست و دو گونه زئولیت (فیروزکوه و سمنان) بر سیتتیک تثبیت نیکل در دو نوع خاک آهکی

سمانه فلاحتی و ابراهیم ادهمی^{*۱}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۱۴)

چکیده

مطالعه حاضر برای ارزیابی اثر ورمی کمپوست و زئولیت بر سیتتیک تثبیت نیکل انجام شد. آزمایش به صورت فاکتوریل شامل دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۲٪ وزنی)، سه سطح زئولیت (صفر، ۴٪ وزنی زئولیت فیروزکوه و زئولیت سمنان) و بافت خاک (رسی و لوم شنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار بود. خاک‌ها با سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم تیمار شدند. در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز مقدار نیکل قابل عصاره‌گیری با DTPA اندازه‌گیری شد. در خاک بافت شنی میزان تحرک نیکل و باقیماندن نیکل در شکل قابل جذب بیشتر از خاک رسی بود. حضور ورمی کمپوست در خاک لوم شنی، نیکل قابل جذب را به شکل معنی‌داری در تمام زمان‌ها افزایش داد. حضور زئولیت بر تثبیت نیکل اثر معنی‌دار نداشت. روند کاهش قابلیت جذب نیکل در زمان‌های مورد مطالعه از دو مرحله نسبتاً سریع و آهسته تشکیل شده است. در مرحله اول که تا روز ۳۰ ادامه یافت شیب آهنگ تثبیت نیکل زیاد بود اما در ادامه از شدت آهنگ تثبیت نیکل به شدت کاسته شد. داده‌های تغییرات نیکل قابل جذب در طی زمان برآزش قابل قبولی با معادلات الوویج ساده و تابع نمایی نشان دادند. به نظر می‌رسد که حضور ورمی کمپوست در خاک‌های بافت سبک، اثر بیشتری بر عدم تثبیت نیکل و باقی ماندن نیکل در شکل قابل جذب داشته باشد. از سوی دیگر به نظر می‌رسد که در خاک‌های آهکی زئولیت اثر چندانی بر تثبیت نیکل ندارد.

کلمات کلیدی: تثبیت، زئولیت، نیکل، ورمی کمپوست

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: eadhami@gmail.com

مقدمه

نیکل عنصری ضروری برای گیاهان عالی است که در گیاه متحرک بوده و خطر تجمع بیش از حد آن در گیاه وجود دارد و باعث کاهش ارزش فرآورده‌های گیاهی می‌شود. سمیت نیکل بستگی به غلظت نیکل در محلول خاک و گونه گیاهی دارد. سمیت حاصل از نیکل در خاک‌ها شدیدتر از روی و مس است. حد مجاز نیکل در خاک ۵/۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است. به دلیل شکل ترکیبی نیکل با سیلیکات‌ها، خاک‌ها می‌توانند نیکل زیادی را به صورت سیلیکات‌های نیکل نگهداری کنند (۷). با وجودی که نیکل اضافی رشد گیاه را محدود می‌کند و در طی زمان به گیاه آسیب می‌رساند، هنوز مکانیسم عمل آن به‌خوبی روشن نشده است (۳۲). مقادیر در حد سمیت نیکل می‌تواند در خاک‌های حاوی سرپنتین و نیز در خاک‌هایی که مقادیر زیادی لجن فاضلاب صنعتی دریافت کرده‌اند مشاهده شود (۸). در خاک‌های آهکی ظرفیت تبادل کاتیونی و رس عوامل اصلی در نگهداری و ابقای نیکل در خاک هستند (۸) به همین علت به نظر می‌رسد که ظرفیت نگهداری نیکل در خاک‌های آهکی در وهله اول به بافت خاک وابسته باشد.

روش‌های مختلفی برای رفع آلودگی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین وجود دارند. این روش‌ها شامل روش‌های مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند. از جمله روش‌ها می‌توان به راهکارهایی مانند حفاری (برداشتن و دفن خاک‌های آلوده در مکان‌های خاص)، ایجاد پوشش بر خاک‌های آلوده و شستشوی خاک اشاره نمود. تثبیت شیمیایی خاک‌های آلوده یا تبدیل فلزات سنگین به شکل‌های کم تحرک که قابلیت دسترسی آنها برای گیاهان و سایر موجودات زنده کم است توسط تثبیت کننده‌هایی مانند ژئولیت، رسوبات مواد قلیایی، مواد آلی (لجن فاضلاب و کمپوست) و فسفات نیز به دلیل هزینه کم و سرعت نسبتاً زیاد نسبت به روش‌های دیگر برتری دارد (۹).

تثبیت شیمیایی از طریق ساز و کارهای جذب سطحی، واکنش‌های اسید و باز، رسوب، اکسایش و کاهش،

کمپلکس شدن، تبادل کاتیونی و هوموسی شدن باعث غیرپویا شدن و تثبیت فلزات سنگین در خاک می‌شوند. انتخاب افزودنی مناسب، تحرک و فراهمی آلاینده را به سرعت کاهش داده و از آب‌شویی و جذب به‌وسیله گیاهان و موجودات زنده خاک جلوگیری می‌کند. مواد مختلفی برای تثبیت شیمیایی عناصر سنگین در خاک به کار می‌رود. ژئولیت‌ها گروهی از کانی‌ها هستند که به‌طور گسترده برای غیرفعال‌سازی فلزات سنگین در خاک‌ها استفاده می‌شود (۴ و ۶).

ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته با یک شبکه تراهدرال اتم‌های اکسیژن در اطراف سیلیسیوم و آلومینیوم هستند. ژئولیت‌ها مواد متخللی هستند که با ساختمان کریستالی خود مانند غربال مولکولی عمل کرده و به دلیل داشتن کانال‌های باز در شبکه خود، اجازه عبور بعضی از یون‌ها را داده و مسیر عبور بعضی از یون‌های دیگر را مسدود می‌کنند (۴).

ترکیبات آلی محلول موجود در کودهای آلی و دیگر اصلاح کننده‌های آلی که به‌منظور اصلاح خاک‌های آلوده فلزات سنگین استفاده می‌شوند، می‌توانند موجب افزایش تحرک فلزهای سنگین شوند. افزایش ماده آلی به خاک، میزان کربن آلی محلول را افزایش می‌دهد و بنابراین تحرک فلزات سنگین را افزایش می‌دهد (۱ و ۱۲). مواد آلی محلول به دلیل بار منفی خالص خود در pH طبیعی خاک، در سراسر سیستم خاک تحرک زیادی دارند. علاوه بر این مواد آلی محلول توانایی تشکیل کمپلکس‌های محلول و پایدار با فلزهای سنگین را دارا هستند (۱، ۵ و ۱۲). کاربرد کود مرغی در خاک‌های آلوده حرکت روی، سرب و کادمیوم را در خاک‌ها به‌ویژه خاک‌های شنی افزایش داد (۱). با این وجود، pH نزدیک به خنثی ورمی‌کمپوست بیانگر توانایی این ماده برای تثبیت مواد است.

ورمی‌کمپوست کود دامی آلوده شده با شیرابه کارخانه الکتروپلاتین غلظت مس در برگ کاهو را بعد از تیمار با ورمی‌کمپوست به زیر حد بحرانی کاهش داد، درحالی‌که غلظت نیکل و روی در برگ کاهو افزایش و به بالای حد بحرانی سمیت رسید (۲۱). برای جذب سرب، نیکل، وانادیوم و کروم

جدول ۱. برخی خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک مورد آزمایش.

CCE(%)	O.M(%)	EC(ds/m)	CEC (cmol+/kg)	pH	شن	سیلت	رس	بافت
۳۳/۱	۰/۶۸۱	۰/۲۱۱	۲۴/۲۳	۷/۹۱	۲۳/۶	۲۸	۴۸/۴	رسی
۷۶/۸	*	۰/۸۷۶	۶/۶۹	۷/۶۵	۷۳/۶	۱۰	۱۶/۴	لوم شنی

*، غیر قابل اندازه‌گیری

استات سدیم، ماده آلی به‌روش والکلی و بلاک، pH در گل اشباع و EC در عصاره گل اشباع با دستگاه هدایت‌سنج اندازه‌گیری شد (جدول ۱) (۲۷).

ورمی کمپوست

ورمی کمپوست آماده با منشأ گیاهی در آزمایش حاضر استفاده شد. آماده ابتدا ورمی کمپوست در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و از الک ۲ میلی متری عبور داده و سپس در تعلیق ۱:۱۰ با آب مقطر پس از گذشت ۲۴ ساعت EC (ds/cm) و pH (/) به ترتیب با دستگاه EC سنج و pH سنج اندازه‌گیری شد. بعد از خشک کردن مقدار کافی نمونه در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت، میزان ۱ گرم از نمونه خشک شده را در کوره با دمای ۵۵۰ درجه به مدت ۴ ساعت خاکستر کرده و سپس از طریق توزین کاهش وزن در اثر احتراق (LOI=۳۶٪) اندازه‌گیری شد.

زئولیت

نمونه‌های زئولیت از دو معدن فیروزکوه و سمنان از نوع کلینوپتیلولیت به صورت پودری با اندازه ۲۰۰ مش (۰/۰۷۴ میلی‌متر) تهیه گردید. pH زئولیت در تعلیق ۱:۱۰ با آب مقطر اندازه‌گیری شد. عناصر موجود در نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایش به صورت فاکتوریل ۳ عاملی با دو نوع خاک (بافت رسی و لوم شنی)، ۳ سطح زئولیت (صفر، ۴٪ وزنی زئولیت معدن فیروزکوه و معدن سمنان) و دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۲٪) با سه تکرار در قالب طرح کامل تصادفی انجام

از آب‌های آلوده توسط ورمی کمپوست مناسب ترین pH / و بیشترین جذب در مقدار ورمی کمپوست حدود ۲ گرم بر ۵۰۰ میلی‌لیتر گزارش شده است (۳۱).

هرچند نیکل عنصری ضروری است لیکن اثرات نامطلوب آن بر محیط زیست بیشتر مورد توجه است. اطلاعات اندکی از غلظت زمینه نیکل در خاک‌های ایران و استان کهگیلویه و بویراحمد در دسترس است. هم‌چنین از روند تغییرات نیکل قابل جذب خاک پس از افزوده شدن نیکل به خاک اطلاعات چندانی در دسترس نیست. هم‌چنین با وجود این‌که اثرات ورمی کمپوست و زئولیت بر قابلیت جذب و شکل‌های مختلف عناصر سنگین بررسی شده است، اطلاعات کمی از سینتیک قابلیت جذب نیکل در اثر تیمار خاک‌های آهکی با زئولیت و ورمی کمپوست در دسترس می‌باشد؛ به همین علت مطالعه حاضر به منظور بررسی تأثیر زئولیت و ورمی کمپوست بر تغییرات قابلیت جذب نیکل در طی زمان در دو نمونه خاک آهکی با بافت متفاوت انجام شد.

مواد و روش‌ها

خاک

آزمایش حاضر بر روی دو خاک آهکی با بافت رسی و شن لومی از افق سطحی (۰-۲۰ سانتی‌متری) از اطراف شهر یاسوج استان کهگیلویه و بویراحمد انجام شد. مقدار کافی از خاک‌های مورد مطالعه جمع‌آوری و پس از هواخشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به آزمایشگاه منتقل شد. درصد ذرات شن، سیلت و رس خاک به روش هیدرومتر، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی پس از خنثی‌سازی با اسید کلریدریک، ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیون‌ها با

جدول ۲. درصد مواد تشکیل دهنده و pH زئولیت سمنان و فیروزکوه

پH	I.O.L	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Sio ₂	نمونه
	/.										
۸/۲۴	۹/۹۷	۰/۰۰۵	۰/۸۳	۰/۸۶	۰/۷۵	۴/۰۲	۰/۱۸۸	۰/۷۳	۱۱/۲۹	۷۰/۶۵	سمنان
۹/۶۹	۰/۶۹	۰/۰۶۱	۱۲/۶۰	۰/۲۳	۰/۰۶	۰/۶۳	۰/۴۹۶	۰/۶۹	۱۶/۱۳	۶۸/۲۵	فیروزکوه

جدول ۳. شکل خطی معادلات سینتیکی استفاده شده

شماره	نام معادله	شکل خطی معادله	توضیحات و اختصارات
۱	مرتبه صفر	$q_t = q_{\infty} - k_d t$	در این معادلات q_0 و q_t به ترتیب میزان نیکل قابل جذب (mg/kg) در زمان مشخص و زمان صفر می باشد.
۲	مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_{\infty} - k_1 t$	t : زمان بر حسب day k_1 : آهنگ معادله مرتبه صفر ($\text{day}^{-1} \text{mg kg}^{-1}$)
۳	مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_{\infty} + k_2 t$	k_2 : آهنگ معادله مرتبه اول (day^{-1}) k : آهنگ معادله مرتبه دو ($\text{mg}^{-1} \text{Ni kg day}^{-1}$)
۴	الوویچ ساده	$q_t = 1/s \ln s_s + 1/s \ln t$	s : آهنگ اولیه تثبیت نیکل ($\text{day}^{-1} \text{mg Ni kg}^{-1}$) معادله الوویچ ساده (mg Ni kg^{-1})
۵	تابع نمایی	$\ln q_t = \ln a + b \ln t$	a : آهنگ تابع نمایی ($\text{day}^{-1} \text{mg Ni kg}^{-1}$) b : ثابت تابع نمایی
۶	پخشیدگی پارابولیک	$q_t = q_{\infty} + k_p t^{1/2}$	k_p : آهنگ تابع پخشیدگی (mg Ni kg^{-1}) ^{۱/۲}

عصاره گیری شد، و غلظت نیکل با دستگاه جذب اتمی هیتاچی مدل ZCAST ۲۳۰۰ اندازه گیری شد. هم زمان رطوبت وزنی نمونه ها با خشک نمودن جرم مشخصی از نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تعیین شد. تمام محاسبات براساس رطوبت وزنی نمونه ها تصحیح گردید. نتایج توسط نرم افزار آماری MSTAT-C و مقایسه میانگین داده ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح یک درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

برای بررسی سینتیک تغییرات قابلیت جذب نیکل از شکل خطی معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و معادله الوویچ ساده استفاده شد (جدول ۳).

شد. از آن جا که در نمونه های خاک مورد مطالعه نیکل قابل عصاره گیری با DTPA در حد تشخیص دستگاه جذب اتمی نبود نمونه ها با سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک تیمار شدند. نمونه های خاک با مقدار زئولیت و رومی کمپوست لازم تیمار شده و به خوبی مخلوط شدند. سطوح نیکل به صورت محلول نمک کلرید نیکل به تیمارها افزوده شد و پس از رسیدن رطوبت به حد مناسب نمونه ها به خوبی مخلوط شدند. نمونه ها در دمای آزمایشگاه و رطوبت ۲۰٪ وزنی برای بافت رسی و ۱۵٪ وزنی برای بافت لوم شنی خوابانده شدند. در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز از نمونه های مرطوب در حدود ده گرم برداشته شد و مقدار نیکل قابل استفاده آن به روش DTPA (۲۶)

جدول ۴. تجزیه واریانس اثر عوامل آزمایش بر مقدار نیکل قابل جذب در زمان‌های مختلف.

میانگین مربعات						درجه آزادی	منبع تغییرات	
۹۰ روز	۶۰ روز	۳۰ روز	۲۰ روز	۱۰ روز	۵ روز			
50 mg Ni kg^{-1}								
۱۳/۵**	۱۲/۴**	۱۲/۷**	۲۲/۹**	۳۳/۲**	۲۷/۰**	۱	خاک	
۰/۰۷۸ ^{ns}	۰/۰۷۳ ^{ns}	۰/۰۰۲ ^{ns}	۰/۰۳۶ ^{ns}	۰/۰۵۸ ^{ns}	۰/۱۱۰ ^{ns}	۲	زئولیت	
۰/۰۰۱ ^{ns}	۰/۰۵۰ ^{ns}	۰/۰۳۵ ^{ns}	۰/۰۵۷*	۰/۲۳۱ ^{ns}	۰/۱۰۲ ^{ns}	۲	خاک × زئولیت	
۴/۴۷**	۱/۷۰**	۳/۲۴**	۳/۷۴**	۳/۱۲**	۳/۰۵**	۱	ورمی کمپوست	
۱/۱۴**	۱/۵۰**	۰/۶۵۶**	۰/۷۵۴**	۰/۴۷۸*	۰/۰۱۱ ^{ns}	۱	خاک × ورمی کمپوست	
۰/۰۴۶ ^{ns}	۰/۰۳۴ ^{ns}	۰/۰۱۲ ^{ns}	۰/۰۲۳ ^{ns}	۰/۲۳۵ ^{ns}	۰/۱۵۲ ^{ns}	۲	زئولیت × ورمی کمپوست	
۰/۱۱۱ ^{ns}	۰/۰۶۱ ^{ns}	۰/۰۲۹ ^{ns}	۰/۰۱۱ ^{ns}	۰/۵۴۸*	۰/۲۱۸ ^{ns}	۲	خاک × زئولیت × ورمی کمپوست	
۰/۰۳۵	۰/۰۵۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۱۰۲	۰/۰۹۶	۲۴	خطا	
$100 \text{ mg Ni kg}^{-1}$								
۲۸/۶**	۳۷/۷**	۳۱/۳**	۶۷/۴**	۶۰/۰**	۶۰/۸**	۱	خاک	
۰/۰۸۸ ^{ns}	۰/۰۴۶ ^{ns}	۰/۰۱۳ ^{ns}	۰/۰۹۰ ^{ns}	۰/۱۵۲ ^{ns}	۰/۰۷۳ ^{ns}	۲	زئولیت	
۰/۱۶۹ ^{ns}	۰/۰۴۸ ^{ns}	۰/۴۰۲**	۰/۰۰۹ ^{ns}	۰/۰۴۱ ^{ns}	۱/۸۶**	۲	خاک × زئولیت	
۱۱/۱**	۱۲/۰**	۷/۵۷**	۱۲/۶**	۹/۱۸**	۹/۹۵**	۱	ورمی کمپوست	
۲/۶۴**	۲/۶۹**	۱/۹۴**	۱/۴۲**	۱/۰۹*	۴/۷۸**	۱	خاک × ورمی کمپوست	
۰/۱۳۳ ^{ns}	۰/۰۱۶ ^{ns}	۰/۰۱۲ ^{ns}	۰/۱۱۰ ^{ns}	۰/۵۶۷ ^{ns}	۰/۳۳۷ ^{ns}	۲	زئولیت × ورمی کمپوست	
۰/۵۳۸*	۰/۲۰۲ ^{ns}	۰/۱۰۱ ^{ns}	۰/۰۷۵ ^{ns}	۰/۷۸۴*	۰/۰۲۵ ^{ns}	۲	خاک × زئولیت × ورمی کمپوست	
۰/۱۱۷	۰/۰۹۲	۰/۰۵۹	۰/۰۹۰	۰/۱۹۷	۰/۲۹۸	۲۴	خطا	

^{ns} معنی دار نیست. * و ** به ترتیب در سطح ۵٪ و ۱٪ معنی دار است.

نتایج و بحث

تغییرات قابلیت جذب نیکل در زمان

تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که در هر دو سطح نیکل خاک، ورمی کمپوست و برهمکنش خاک و ورمی کمپوست در تمام زمان‌های مورد مطالعه بر قابلیت جذب نیکل در سطح ۱٪ اثرات معنی دار داشته‌اند. اثر زئولیت و برهمکنش آن با عوامل مختلف در هیچ‌یک از زمان‌های مورد مطالعه بر قابلیت جذب نیکل معنی دار نبود (جدول ۴). میانگین کل نیکل بازیابی شده در شکل قابل جذب در بافت لوم شنی به مراتب بیشتر از بافت رسی بود. به‌عنوان مثال، در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در روز ۵ میانگین کل نیکل قابل جذب در بافت لوم شنی ۱۰/۵۲ و

در بافت رسی ۷/۹۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. در روز ۱۰ نیز میزان نیکل در بافت شنی ۹/۳۹ بود که در بافت رس به ۶/۸۱ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت، این روند در سایر زمان‌ها و سطح ۵۰ میلی‌گرم نیکل در کیلوگرم خاک نیز قابل مشاهده بود (جدول ۵).

بافت رس به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر توانایی تثبیت بیشتری برای نیکل از خود نشان می‌دهد درحالی‌که در خاک شنی به دلیل خاصیت جذب کمتر احتمال آب‌شویی و تحرک نیکل بیشتر است. رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خصوصیت اصلی در ابقای نیکل در خاک‌های شدیداً آهکی است. در خاک‌های شدیداً آهکی با ماده آلی کم (میانگین

جدول ۵. میانگین اثرات اصلی عوامل مختلف بر قابلیت جذب نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) بر اساس سطوح نیکل در زمان‌های مختلف

زمان روز	خاک		ورمی کمپوست		زئولیت		
	شن	رس	صفر	۲٪	صفر	۴٪ فیروزکوه	
۵۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم							
۵	۵/۶۱	۳/۸۸	۴/۴۵	۵/۰۴	۴/۶۵	۴/۷۶	۴/۸۴
۱۰	۵/۱۴	۳/۲۲	۳/۸۹	۴/۴۸	۴/۱۰	۴/۲۳	۴/۲۲
۲۰	۴/۱۱	۲/۵۲	۲/۹۹	۳/۶۴	۳/۲۶	۳/۳۳	۳/۳۶
۳۰	۳/۱۱	۱/۹۲	۲/۲۱	۲/۸۱	۲/۵۰	۲/۵۲	۲/۵۲
۶۰	۳/۰۱	۱/۸۴	۲/۲۱	۲/۶۴	۲/۵۱	۲/۳۶	۲/۴۱
۹۰	۲/۹۱	۱/۶۸	۱/۹۴	۲/۶۵	۲/۲۸	۲/۳۸	۲/۲۳
۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم							
۵	۱۰/۵۲	۷/۹۲	۸/۷۰	۹/۷۵	۹/۱۴	۹/۲۵	۹/۲۹
۱۰	۹/۳۹	۶/۸۱	۷/۵۹	۸/۶۰	۸/۰۰	۸/۰۸	۸/۲۲
۲۰	۷/۸۶	۵/۱۲	۵/۹۰	۷/۰۹	۶/۴۶	۶/۵۹	۶/۴۳
۳۰	۵/۷۸	۳/۹۱	۴/۳۸	۵/۳۰	۴/۸۱	۴/۸۸	۴/۸۴
۶۰	۵/۵۵	۳/۵۰	۳/۹۵	۵/۱۱	۴/۵۷	۴/۵۵	۴/۴۶
۹۰	۵/۲۰	۳/۴۲	۳/۷۵	۴/۸۶	۴/۲۵	۴/۴۱	۴/۲۷

یافت. این روند در سایر زمان‌ها و نیز در سطح ۵۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک قابل مشاهده بود (جدول ۵). ضایعات آلی تازه، مثل کودهای حیوانی، دارای ترکیبات آلی محلول هستند که می‌توانند حلالیت فلزات سنگین را بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی از اضافه کردن این مواد به خاک، افزایش دهند (۱۰). افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی، به‌طور مکرر افزایش آب‌شویی فلزات را از خاک‌های کشاورزی نشان داده است (۲۰ و ۲۸). هم‌چنین افزایش تحرک روی، سرب و کادمیوم در خاک با کاربرد کود مرغی گزارش شده است (۱). با این وجود برخی از محقق عقیده دارند که افزایش ماده آلی باعث افزایش بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شده و با افزایش قابلیت کمپلکس عناصر قابلیت دسترسی زیستی فلزات سنگین کاهش می‌یابد (۱۸، ۱۹، ۲۹ و ۳۰). در مطالعه حاضر اثر ورمی‌کمپوست بر قابلیت جذب نیکل به‌نوع بافت خاک بستگی داشت. حضور ورمی‌کمپوست در خاک لوم شنی با افزایش

نیکل (۱/۵٪)، نگهداری نیکل تحت تأثیر رس است، درحالی‌که در خاک‌های شمال ایران با میزان ماده آلی زیاد (میانگین ۲/۶٪)، نقش pH و ماده آلی نسبت به رس در اولویت است (۸). از آن‌جا که نیکل به‌شکل یک کاتیون دو ظرفیتی در خاک حضور دارد احتمالاً در وهله اول ساز و کار تبادل کاتیونی ابقای آن را در خاک کنترل می‌کند. با افزایش CEC خاک قابلیت دسترسی زیستی اکثر عناصر کمیاب، کاهش می‌یابد (۲ و ۸). گزارش شده است که نگهداری نیکل در خاک‌ها به رس ($r=0/69$ ، $P<0/05$) و ($r=0/79$ ، $P<0/01$) وابسته است (۲۳).

به‌صورت کلی تیمار با ورمی‌کمپوست سبب گردید که مقدار بیشتری نیکل در شکل قابل عصاره‌گیری با DTPA باقی بماند. در روز ۵ میزان نیکل قابل عصاره‌گیری با DTPA در سطح ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک در عدم حضور ورمی‌کمپوست ۸/۷۰ میلی گرم در کیلوگرم بود که در حضور ورمی‌کمپوست به ۹/۷۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک افزایش

(۰/۴۱۹) < کادمیوم (۰/۴۲۶) < نیکل (۰/۴۰۴) < کلسیم (۰/۴۱۲) < سرب (۴۰۱) < باریم (۴۰۴) تعریف شده است (۱۶). که نشان می‌دهد نیکل در مقایسه با کلسیم، سرب و باریم قدرت تبادل کمتری دارد. هرچند این ردیف ممکن است تحت تأثیر نوع کلویید قرار گیرد. تعویض یونی ستونی سرب، کادمیوم، روی و نیکل را در محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به وسیله زئولیت سنتزی نشان داده است که با عبور ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نمک سرب از ستون، ۱۲۰ میلی‌لیتر از محلول نمک روی، ۲۶۰ میلی‌لیتر از محلول نمک کادمیوم و با عبور تنها ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نمک نیکل، غلظت محلول عبوری به بالای ۱ میلی‌گرم بر لیتر رسید. بنابراین این زئولیت را نمی‌توان جاذب خوبی برای نیکل در مقایسه با سه کاتیون دیگر دانست (۳).

نیکل از ظرفیت تبادل کاربردی (Operational (OEC Exchange Capacity و شعاع یونی کوچکی برخوردار است و چگالی بار زیادی دارد، در نتیجه جدا شدن مولکول‌های آب، آب‌پوشی مشکل‌تر بوده و نفوذ این یون به داخل زئولیت سخت‌تر است (۳). بخشی از اثر زئولیت در تثبیت عناصر سنگین می‌تواند به pH بالای زئولیت و افزایش pH خاک در اثر کاربرد زئولیت نسبت داده شود (۱۱). افزایش pH خاک با مصرف زئولیت (۱۱ و ۲۵) می‌تواند ظرفیت ابقای عناصر سنگین را افزایش دهد و تأثیر بیشتر کاربرد زئولیت بر ابقای عناصر سنگین در خاک‌های اسیدی احتمالاً به افزایش pH با کاربرد زئولیت مربوط است و می‌تواند توانایی زئولیت را در شرایط اسیدی نشان دهد. در مطالعه حاضر احتمالاً به دلیل pH قلیایی خاک‌های مورد مطالعه، زئولیت نتوانسته به خوبی اثر خود را نشان دهد.

سینتیک تغییرات قابلیت جذب نیکل

نتایج برازش داده‌های قابلیت جذب نیکل در زمان‌های مختلف با معادلات سینتیکی مختلف نشان داد که تثبیت نیکل برازش خوبی با معادلات الویچ ساده با میانگین ضریب تبیین ۰/۹۰۰

قابلیت جذب نیکل در تمام زمان‌های مورد مطالعه همراه بود درحالی‌که در خاک رسی حضور ورمی کمپوست اثر معنی‌دار بر قابلیت جذب نیکل در زمان‌های مختلف نداشت (شکل ۱A). این اثر نشان می‌دهد که در خاک‌های رسی که قابلیت جذب و ابقای نیکل زیاد است، حضور مواد آلی کمی بر تثبیت و خارج شدن نیکل از شکل قابل جذب دارد.

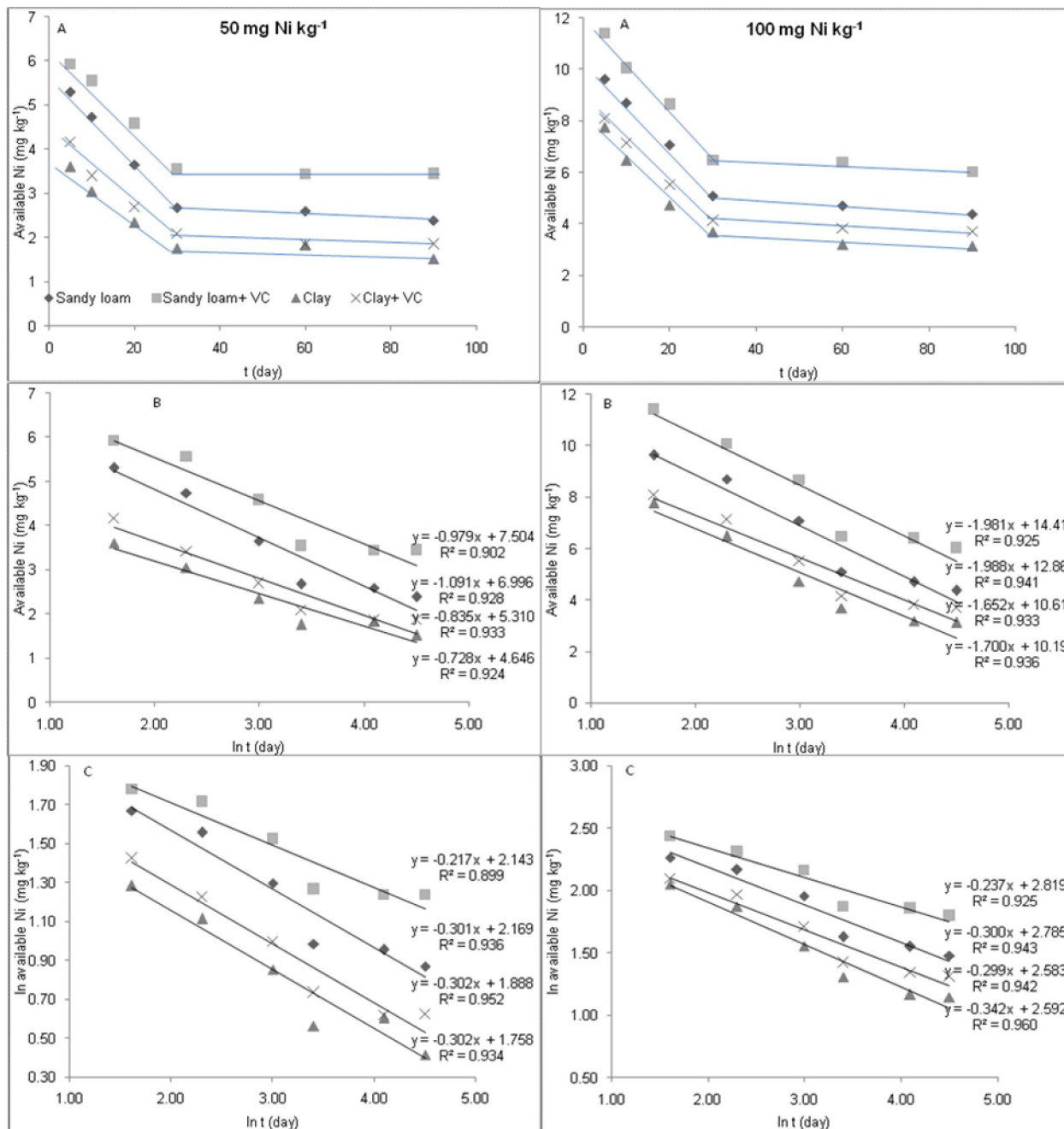
نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر زئولیت بر قابلیت جذب نیکل در هیچ‌یک از زمان‌های مورد مطالعه معنی‌دار نبود (جدول ۴). میانگین کل مقدار نیکل قابل جذب در تیمارهای مختلف زئولیت در جدول (۵) ارائه شده است. زئولیت‌های به‌عنوان جاذب‌های طبیعی با ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد (۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم) به وفور برای حذف عناصر سنگین و تصفیه آب، و زمین‌های کشاورزی از فلزات استفاده شده‌اند (۱۴ و ۲۲). محققین مختلف گزارش نموده‌اند که اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با زئولیت‌ها، غلظت یون‌های فلزی محلول را کاهش داده و رشد گیاه در خاک‌های آلوده را بهبود می‌دهد. تمایل زیاد زئولیت‌ها طبیعی و مصنوعی برای جذب سطحی و کمپلکس کردن عناصر کم مصرف و به‌ویژه فلزات سنگین و کاهش مقدار این عناصر از جمله کادمیوم قابل جذب در خاک (۱۴) و گیاه (۲۲) و میزان سرب گیاه و بنابراین میزان سرب در چرخه غذایی گزارش شده است (۱۷). اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با زئولیت‌ها، غلظت یون‌های فلزی محلول را کاهش داده و باعث بهبود رشد گیاه در خاک‌های آلوده می‌شود (۲۴). درحالی‌که نتایج تحقیق حاضر متناقض با نتایج تحقیقاتی است که بیان داشته‌اند زئولیت سبب کاهش غلظت قابل جذب فلزات سنگین در خاک می‌شود. این اثر را ممکن است به دلیل این‌که تثبیت عناصر بر زئولیت به آب‌پوشیده انجام می‌گیرد، توضیح داد. شعاع آب‌پوشیده زیاد نیکل می‌تواند منجر به عدم توانایی تبادل با کاتیون‌های آب‌پوشی شده موجود در حفرات زئولیت گردد. ردیف لیوتروپی برای فلزات دو ظرفیتی به‌صورت منیزیم (با شعاع آب‌پوشیده ۰/۴۲۸ نانومتر) < روی (۰/۴۳۰) < مس

جدول ۶. ضریب تبیین و خطای استاندارد برازش داده‌های تغییرات نیکل قابل جذب با معادلات مختلف

	مرتبۀ صفر		مرتبۀ اول		مرتبۀ دوم		پخشیدگی پارابولیک		تابع نمایی		الویچ ساده	
	SE	R ^۲	SE	R ^۲	SE	R ^۲	SE	R ^۲	SE	R ^۲	SE	R ^۲
کمترین	۰/۴۳۴	۰/۴۱۱	۰/۴۷۵	۰/۱۱۳	۰/۴۵۲	۰/۰۱۲	۰/۵۱۶	۰/۳۱۴	۰/۶۷۵	۰/۰۵۶	۰/۵۵۱	۰/۱۹۸
میانگین	۰/۶۶۵	۱/۰۰۹	۰/۷۱۲	۰/۱۹۳	۰/۷۵۰	۰/۰۴۶	۰/۷۹۶	۰/۷۷۶	۰/۹۰۶	۰/۱۰۶	۰/۹۰۰	۰/۵۳۱
بیشترین	۰/۸۲۳	۲/۰۱۷	۰/۸۸۲	۰/۳۷۳	۰/۹۴۳	۰/۱۱۷	۰/۹۱۵	۱/۸۲۹	۰/۹۸۰	۰/۳۰۹	۰/۹۶۸	۱/۷۶۳
انحراف معیار	۰/۰۸۲۲	۰/۳۸۵	۰/۰۹۷	۰/۰۴۲	۰/۱۱۷	۰/۰۲۴	۰/۰۷۱	۰/۳۱۱	۰/۰۵۹	۰/۰۳۶	۰/۰۶۱	۰/۲۵۵

و خطای استاندارد ۰/۵۳۱ و معادله تابع نمایی با میانگین ضریب تبیین ۰/۹۰۶ و خطای استاندارد ۰/۱۰۶ و پخشیدگی پارابولیک با میانگین ضریب تبیین ۰/۷۹۶ و خطای استاندارد ۰/۷۷۶ دارد؛ هرچند معادلات تابع نمایی و الویچ ساده برای توضیح سینتیک تغییرات قابلیت جذب نیکل مناسب‌تر بودند (جدول ۶). این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان از شدت کاهش قابلیت جذب نیکل در خاک کاسته می‌شود. رسم داده‌های تغییرات قابل جذب نیکل در برابر زمان براساس معادله مرتبۀ صفر (شکل A ۱) نشان داد که تغییرات قابلیت جذب نیکل در طی زمان می‌تواند به‌خوبی با دو معادله مرتبۀ صفر هم‌زمان توضیح داده شود. در قسمت اول کاهش قابلیت جذب نیکل تا زمان ۳۰ روز شیب بسیار بیشتری در برابر زمان دارد و پس از آن، از شدت کاهش قابلیت جذب نیکل به‌مقدار زیادی کاسته شده و شیب کاهش قابلیت جذب نیکل به‌صورت چشمگیری کاهش یافت. در روز پنجم تقریباً ۱۱ و ۷/۵ درصد از نیکل افزوده شده به‌ترتیب در بافت لوم شنی و رسی به‌شکل قابل جذب بازیابی شد. این مقادیر در روز ۳۰ به‌ترتیب به‌حدود ۶/۲۵ و ۳/۹ درصد از نیکل افزوده شده به خاک کاهش یافتند درحالی‌که در روز ۹۰ این مقادیر به‌ترتیب ۵/۸ و ۳/۳۵ درصد از نیکل افزوده شده به خاک بود. این داده‌ها به‌صورت واضح کاهش شیب تثبیت نیکل را در زمان‌های پس از ۳۰ روز نشان می‌دهد. هرچند تغییرات قابلیت جذب نیکل قبل از روز پنجم اندازه‌گیری نشد،

نتایج نشان داد که در حدود ۸۹ و ۹۲/۵ درصد از نیکل افزوده شده به‌ترتیب در خاک لوم شنی و رسی قبل از این زمان از شکل قابل جذب خارج شده‌اند. گزارش شده است که سینتیک جذب نیکل بر گئوتیت شامل یک مرحله جذب سریع در مدت چند ساعت بود که با یک واکنش بسیار آهسته‌تر وابسته به مجذور زمان، که به‌صورت نفوذ پخشیدگی به ژئوتیت تفسیر شد، دنبال گردید (۱۳). نتایج تحقیق حاضر نشان داد که قسمت زیادی از نیکل وارد شده به‌خاک در زمان‌های ابتدایی (کمتر از ۳۰ روز) از شکل قابل جذب خارج گردید. هر چند شکل کلی تغییرات قابلیت جذب نیکل در برابر زمان در حضور ورمی‌کمپوست تفاوتی با عدم حضور آن نداشت، حضور ورمی‌کمپوست سبب تأخیر در کاهش قابلیت جذب نیکل گردید. این اثر به‌ویژه در خاک شنی به‌وضوح قابل مشاهده است درحالی‌که در خاک رسی اثر حضور ورمی‌کمپوست کمتر بود. در زمان‌های ابتدایی که سرعت تثبیت نیکل زیاد است احتمالاً مکانیسم‌هایی نظیر تبادل کاتیونی یا رسوب در سطح کنترل‌کننده آهنگ واکنش هستند درحالی‌که در زمان‌های پس از ۳۰ روز احتمالاً ساز و کار مؤثر در تثبیت پیوند قوی نیکل و اتم اکسیژن در فاز جامد است. مراحل تثبیت در این مرحله ممکن است شامل رسوب کاتالیز شده-سطحی کربنات‌ها یا هیدروکسیدها، تغییر در هم‌آرایی فلزات با اتم‌های اکسیژن سطحی یا نفوذ پخشیدگی به سطح کانی باشد (۱۷). تغییرات



شکل ۱. تغییرات نیکل قابل جذب در سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک در تیمار ورمی کمپوست (صفر و ۴ درصد وزنی) بر اساس معادلات مرتبه صفر (A)، الویج ساده (B) و تابع نمایی (C)

مقدار نیکل قابل جذب در زمان یک روز در خاک لوم شنی براساس معادله الویج ۱۲/۸۶ و ۱۴/۴۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب در عدم حضور ورمی کمپوست و ۲ درصد وزنی ورمی کمپوست به دست آمد. در خاک رسی این مقدار ۱۰/۱۹ و ۱۰/۶۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب در عدم حضور

قابلیت جذب نیکل در برابر زمان براساس معادله الویج ساده (شکل ۱B) نشان می دهد که افزایش ورمی کمپوست در خاک لوم شنی منجر به افزایش گردید. این ضریب نشان دهنده مقدار نیکل قابل جذب در حالت $\ln t=0$ (زمان یک روز) است. براین اساس در تیمار ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک،

چنین برهمکنشی احتمال دارد قابلیت جذب سایر عناصر را نیز متأثر کند. مصرف زئولیت تأثیری بر قابلیت جذب نیکل نداشت و احتمالاً در شرایط خاک‌های آهکی زئولیت نمی‌تواند به‌خوبی نقش خود را در کاهش قابلیت جذب نیکل ایفا نماید. این اثر ممکن است تا حدودی به عدم کارایی زئولیت در افزایش pH این خاک‌ها مربوط باشد. تغییرات نیکل قابل جذب در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد که تثبیت نیکل از یک مرحله نسبتاً سریع و در ادامه یک مرحله نسبتاً آهسته تشکیل شده است و برآزش قابل قبولی با معادلات الویچ ساده و تابع نمایی نشان داد.

ورمی کمپوست و ۲ درصد وزنی ورمی کمپوست بود. ضریب نشاندهنده آهنگ کاهش قابلیت جذب نیکل است (شکل ۱B). قابلیت جذب نیکل در برابر لگاریتم زمان با شیب ثابتی کاهش یافت و حضور ورمی کمپوست تأثیری بر شیب کاهش قابلیت جذب نیکل نداشت.

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که حضور ورمی کمپوست در خاک‌های بافت سبک، اثر بیشتری بر عدم تثبیت نیکل و باقی ماندن نیکل در شکل قابل جذب دارد، درحالی‌که در خاک‌های بافت سنگین ورمی کمپوست نمی‌تواند نقش خود را نشان دهد.

منابع مورد استفاده

۱. خانبلوکی، گ. ۱۳۸۴. تأثیر کود مرغی در حرکت روی، سرب و کادمیوم با استفاده از ستون‌های آب‌شویی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان.
۲. عرفان منش، م. و م. افیونی. ۱۳۷۹. آلودگی محیط زیست (آب، خاک و هوا). انتشارات ارکان، اصفهان.
۳. قاسمی مبتکر، ح. و ح. کاظمیان. ۱۳۸۴. بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه‌سازی شده. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ۲۴(۲): ۵۱-۶۱
۴. کاظمیان، ح. ۱۳۸۳. مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها، کانی‌های سحرانگیز. نشر بهشت، تهران.
۵. لطیفی، ز. و م. جلالی. ۱۳۸۸. تأثیر اصلاح‌کننده‌های آلی بر حرکت کادمیوم، نیکل و روی در یک خاک لوم شنی. یازدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه گرگان گرگان. ۲۱ تیر تا ۲۴ تیر ۱۳۸۸.
۶. محمدی ثانی، م.، ع. آستارایی، ا. فتوت و ا. لکزبان. ۱۳۸۸. غیر پویاسازی سرب و روی در ضایعات معدن به‌وسیله زئولیت و سوپرفسفات تریپل و تأثیر آن بر رشد گندم. نشریه پژوهش‌های زراعی ایران ۸(۶): ۹۶۴-۹۵۶.
۷. ملکوتی، م. ج و م. م. طهرانی. ۱۳۸۴. نقش ریز مغذی‌ها در افزایش عملکرد و بهبود کیفیت محصولات کشاورزی (عناصر خرد با تأثیر کلان). تهران: دانشگاه تربیت مدرس، دفتر نشر آثار علمی.
8. Adhami, E., A. Salmanpour, A. Omid, N. Khosravi, R. Ghasemi-Fasaei and M. Maftoun. 2008. Nickel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Soil Sediment Contam.* 17:643-653.
9. Agrawal, J.; I. Sherameti, and A. Varma. 2011. Detoxification of Heavy Metals: State of Art. PP. 1-34. *In: Sherameti, I. and A. Varma. (Eds.). Detoxification of heavy metals (Soil Biology). Springer.*
10. Almas, A., B.R. Singh, and B. Salbu. 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.* 28: 1742-1750.
11. Ansari Mahabadi A., M. A. Hajabbasi, H. Khademi, and H. Kazemian. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*, 137: 388-393.
12. Antoniadis, V. and B. J. Alloway. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ. Pollut.* 117:515-521.
13. Brummer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metal. *J. Soil Sci.* 39: 37-52.

14. Cholpecka A. and D. C. Adriano. 1996. Influence of Zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* 207:195-206.
15. Crout N. M. J., A. M. Tye, H. Zhang, S. P. McGrath and S. D. Young. 2006. Kinetics of metal fixation in soils: modeling by isotopic dilution. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 659-663.
16. Essington M. E. 2005. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach.* 399-445. CRC Press. Boca Raton, FL.
17. Gworek, B., 1992. Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant Soil* 143: 71-74.
18. Haghiri, F. 1974. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc and soil temperature. *J. Environ. Qual.* 3: 180-183.
19. Hanc A., P. Tlustos, J. Szakova and J. Habart. 2009. Changes in cadmium mobility during composting and after soil application. *Waste Manag.* 29: 2282-2288.
20. Jackson, B. P., W. P. Miller, A. W. Schumann and M. E. Sumner. 1999. Trace element solubility from land application of fly ash/organic waste mixtures. *J. Environ. Qual.* 28: 639-647.
21. Jordão, C. P., L. L. Fialho, J. C. L. Neves, P. R. Cecon, E. S. Mendonça, and R. L. F. Fontes. 2007. Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal-enriched vermicomposts in lettuce cultivation. *Bioresource Technol.* 98: 2800-2813.
22. Keller, C., M. Marchetti, L. Rossi and N. Lugon-Moulin. 2005. Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant Soil* 276: 69-84.
23. Korte, N. E., J. Skopp, Fuller, W. H., E. E. Niebla, and B. A. Alesii. 1976. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.* 122: 350-359.
24. Lepp, N. W., 1998. Case studies in the field-industrial sites: the Prescott copper rod plant. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.), *Metal-Contaminated Soils: pp. 217-218 In: Situ Inactivation and Phytoremediation.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
25. Lin C. F., S. S. Lo, H. Y. Lin, and Y. Lee. 1998. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.* 60: 217-226.
26. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
27. Page, A. L., R. H. Miller and D. R. Keeney. 1982. *Methods of soil analysis. Part 2, 2nd ed., Am Soc. Agron.* Madison, WI.
28. Richards, B. K., T. S. Steenhuis, J. H. Peverly and M. B. McBride. 2000. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. *Environ. Pollut.* 109: 327-346.
29. Shuman, L. M. 1999. Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci.* 164: 197-205.
30. Tejada, M. 2009. Application of different organic wastes in a soil polluted by cadmium: Effects on soil biological properties. *Geoderma* 153:254-268.
31. Urdaneta, C., L. M. Marcó Parra, S. Matute, M. A. Garaboto, H. Barros, and C. Vázquez. 2008. Evaluation of vermicompost as bioadsorbent substrate of Pb, Ni, V and Cr for waters waters remediation using Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 63: 1455-1460.
32. Yang, X., V. C. Baligar, D. C. Martens and R. B. Clark. 1996. Plant tolerance to nickel toxicity. I: Influx, transport, and accumulation of nickel in four species. *J. Plant Nutr.* 19: 73-85.