

PENGARUH pH PADA ADSORPSI KATION UNSUR HARA Ca^{2+} DAN K^+ OLEH SILIKA DARI LUMPUR LAPINDO

(THE EFFECT OF pH ON THE ADSORPTION OF MICRONUTRIENT CATIONS OF Ca^{2+} AND K^+ BY SILICA FROM LAPINDO MUD)

Jaslin Ikhsan, Siti Sulastri, Erfan Priyambodo

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta,
Jl. Colombo No. 1 Yogyakarta
e-mail: jikhsan@uny.ac.id, jaslinikhsan@gmail.com

Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh pH pada adsorpsi kation unsur hara Ca^{2+} dan K^+ silika lumpur lapindo hasil pemisahan. Data dikumpulkan melalui eksperimen adsorpsi, dimana 3 gram silika hasil pemisahan lumpur Lapindo dilarutkan dalam 300 mL larutan yang berisi Ca^{2+} atau K^+ 0,0001 M atau 0,001 M, dan diaduk selama waktu kesetimbangan, yaitu 2 jam. pH suspensi divariasikan dan dibiarkan 2 jam, sampel diambil dan diukur konsentrasi kation bebas dalam larutan dengan Atomic Absorption Spectrophotometry untuk Ca^{2+} dan Flame Atomic Emission Spectroscopy untuk K^+ . Variasi pH dilakukan dari 3 hingga 10 dengan suhu dan waktu kontak dipertahankan 30 °C dan 2 jam. Hasil penelitian menunjukkan kedua kation tersebut terikat dengan pola sigmoid, membesar seiring dengan meningkatnya harga pH. Pada semua harga pH yang teramati, Ca^{2+} dan K^+ terikat dalam jumlah yang tidak berbeda secara signifikan. Sorben silika dalam air membentuk silanol (SiOH) yang terprotonasi pada pH rendah, membentuk SiOH_2^+ dan terdeprotonasi pada pH tinggi menjadi SiO^- . Baik Ca^{2+} maupun K^+ diikat melalui reaksi pertukaran kation dimana Ca^{2+} atau K^+ menggantikan proton H^+ dari gugus -OH silanol membentuk $[\text{SiO}(\text{CaOH})]$ untuk Ca^{2+} , dan $[\text{SiO-K}]$ untuk K^+ .

Kata kunci: adsorpsi; Ca^{2+} ; K^+ ; pH; silika

Abstract

The aim of this research was to determine the effect of pH on the adsorption of micronutrients of Ca^{2+} and K^+ by silica from lapindo mud. Data were collected by the adsorption experiments, on which 3 grams of silica separated from Lapindo mud were dissolved in 300 mL of 0.0001 or 0.001 M Ca^{2+} or K^+ , and stirred for 2 hours. The pH of suspension was varied and left for equilibrium for 2 hours, and a sample was taken and measured for free concentration of K^+ cation using Flame Atomic Emission Spectroscopy and of Ca^{2+} using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The pH ranges were from 3 to 10. Temperature of 30 °C and contact time of 2 hours were maintained. The research showed that both cations were adsorbed in sigmoid curve, increased with increasing pH values. In entire ranges of observed pH, the percentage of cations adsorbed by silica was not different significantly. The adsorbent of silica formed silanol (SiOH) in water. The -OH groups of silica were protonated forming SiOH_2^+ at lower pH and deprotonated forming SiO^- at higher pH. Whether Ca^{2+} or K^+ cations were bound to silica surfaces via cation exchange reactions, on which Ca^{2+} or K^+ exchanged H^+ of SiOH using one charge of the cations, forming $[\text{SiO}(\text{CaO})]$ for Ca^{2+} , and $[\text{SiO-K}]$ for K^+ .

Keywords: adsorption; Ca^{2+} ; K^+ ; pH; silica

PENDAHULUAN

Adsorpsi merupakan suatu proses sederhana yang dapat dimanfaatkan untuk mengurangi limbah lingkungan terutama dalam fase larutan, yaitu limbah kimiawi baik berupa kation maupun anion. Proses adsorpsi dalam hal ini melibatkan adsorben dalam fase padat dan limbah dalam fase cair. Penelitian tentang adsorpsi dalam interface padat-cair untuk keperluan pengurangan kation logam telah banyak dilakukan, misalnya oleh Angove *et al.* (1998); Bradbury dan Baeyens (1999); Dube *et al.* (2001); Lackovic *et al.* (2003, 2004); Ikhsan *et al.* (2005).

Meskipun penelitian tentang adsorpsi kation telah banyak dilakukan, kesepakatan tentang proses adsorpsi dan mekanisme reaksi belum pernah ada. Pendekatan dan modeling untuk mendeskripsikan proses adsorpsi tersebut juga telah ramai dilakukan, misalnya oleh Hayes *et al.* (1991); Gunneriusson *et al.* (1994); Majone *et al.* (1996); Du *et al.* (1997); Ikhsan *et al.* (1999, 2005), namun karena luasnya faktor yang berpengaruh pada adsorpsi kation, maka penelitian adsorpsi dengan variabel-variabel tertentu menjadi menarik sebagai penambahan pengetahuan tentang adsorpsi dan pemanfaatannya.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh pH pada adsorpsi kation unsur hara Ca^{2+} dan K^+ oleh silika. Penelitian ini sebagai bagian hasil dari penelitian permulaan untuk mempelajari

pengikatan kation dan anion unsur hara oleh silika hasil pemisahan dari lumpur Lapindo, dan oleh silika termodifikasi sebagai penukar kation dan penukar anion. Modifikasi terhadap silika dilakukan agar diperoleh silika yang mampu mengikat kation dan anion unsur hara dengan kuat, sehingga laju desorpsi unsur-unsur tersebut menjadi lambat. Prinsip ini dapat diterapkan dalam pembuatan pupuk lepas lambat.

Faktor yang berpengaruh terhadap adsorpsi kation di antaranya adalah sifat dan konsentrasi adsorben/adsorbat, pH, dan suhu. Adsorben silika di dalam air membentuk silanol (SiOH), yang memiliki gugus fungsional aktif $-\text{OH}$. Dari berbagai pendapat tentang mekanisme reaksi, protonasi dan deprotonasi gugus aktif $-\text{OH}$ silanol diusulkan oleh beberapa peneliti sebagai suatu reaksi dasar yang terjadi pada permukaan logam oksida seperti silika. Pada pH rendah SiOH terprotonasi menjadi bermuatan positif, dan pada pH tinggi terdeprotonasi menjadi bermuatan negatif. Perbedaan muatan pada permukaan silika sebagai akibat dari perbedaan pH sistem sangat berpengaruh pada perilaku adsorpsi kation oleh silika. Disamping itu, pH dapat berpengaruh signifikan pada adsorpsi kation karena pH memengaruhi sifat hidrolisis masing-masing kation. Oleh karena itu, penelitian ini menjelaskan pengaruh pH pada pengikatan kation Ca^{2+} dan K^+ oleh silika, reaksi pembentukan kompleks permukaan

yang terjadi, dan pengaruh konsentrasi awal kation pada adsorpsi kation.

METODE PENELITIAN

Subjek penelitian ini adalah kation unsur hara Ca^{2+} , K^+ , dan silika hasil pemisahan dari lumpur Lapindo, sedangkan objek penelitiannya adalah pengaruh pH pada adsorpsi kation Ca^{2+} atau K^+ oleh silika. Data dikumpulkan melalui (1) eksperimen adsorpsi sebagai fungsi pH, dan (2) eksperimen adsorpsi sebagai fungsi pH dengan konsentrasi awal kation berbeda. Eksperimen dilakukan pada suhu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan waktu kontak 2 jam. Langkah eksperimen diadopsi dari eksperimen adsorpsi tepi yang dilakukan oleh Ikhsan *et al.* (2005).

Eksperimen variasi pH pada adsorpsi dilakukan dengan melakukan adsorpsi Ca^{2+} atau K^+ dimana konsentrasi awal kation adalah $0,0001\text{ M}$. Silika hasil pemisahan dari lumpur Lapindo dengan berat 3 gram dilarutkan dalam $0,0001\text{ M}$ Ca^{2+} atau K^+ , dan diaduk secara kontinu dengan menggunakan magnetic stirrer sehingga terjadi suspensi homogen. pH suspensi yang berisi adsorben silika dan adsorbat Ca^{2+} atau K^+ tersebut diturunkan dengan menambahkan larutan HCl ke dalamnya sehingga mencapai pH 3. Setelah pengadukan 2 jam (waktu tercapainya kesetimbangan), 6 mL sampel diambil dan dipusingkan (*centrifuge*). Filtrat hasil *centrifuge* dianalisis untuk menentukan konsentrasi Ca^{2+} atau K^+ bebas

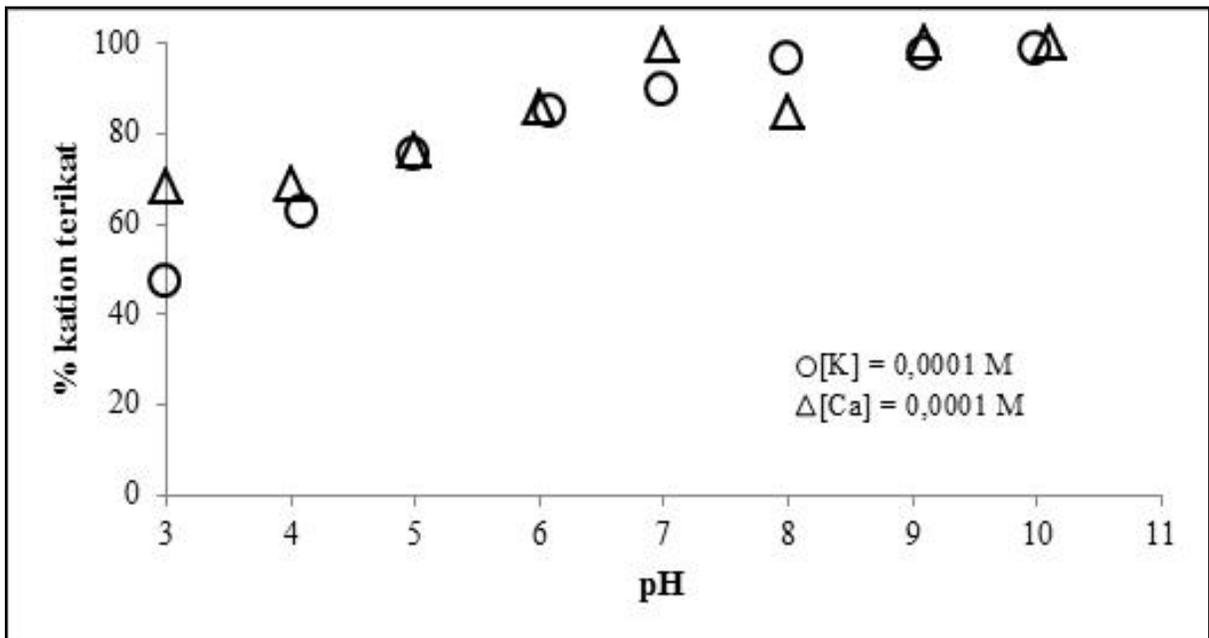
dengan menggunakan AAS untuk Ca^{2+} dan *Flame Atomic Emission Spectroscopy* untuk K^+ . pH suspensi sisa dinaikkan menjadi 4 dengan meneteskan $0,1\text{ M}$ larutan KOH, dan selalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam, kemudian sampel diambil lagi, dipusingkan, dan filtratnya dianalisis untuk konsentrasi Ca^{2+} atau K^+ . Pengambilan sampel dan pengukuran Ca^{2+} atau K^+ bebas dilanjutkan pada pH 5, 6, 7, 8, 9 dan 10. pH pada terjadinya pengikatan Ca^{2+} atau K^+ dalam jumlah maksimal ditentukan sebagai pH optimum.

Eksperimen variasi pH untuk kation dengan konsentrasi awal berbeda dilakukan sama dengan eksperimen variasi pH, namun konsentrasi awal kation yang berbeda, bukan $0,0001\text{ M}$, melainkan $0,001\text{ M}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

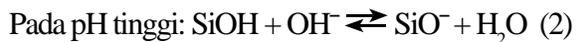
Studi Komparasi Pengaruh pH pada Adsorpsi Ca^{2+} dan K^+

Pengaruh pH pada adsorpsi Ca^{2+} dan K^+ ditunjukkan oleh Gambar 1. Pada rentang pH eksperimen, yaitu dari 3 sampai dengan 10, adsorpsi kation semakin naik seiring dengan naiknya pH. pH dapat berpengaruh secara signifikan terhadap adsorpsi karena dapat mengubah sifat permukaan dan sifat kation. Sifat permukaan yang dalam hal ini adalah gugus aktif permukaan (SiOH) silika mengalami protonasi pada pH rendah membentuk SiOH_2^+ , dan deprotonasi pada pH tinggi menjadi SiO^- , seperti permukaan



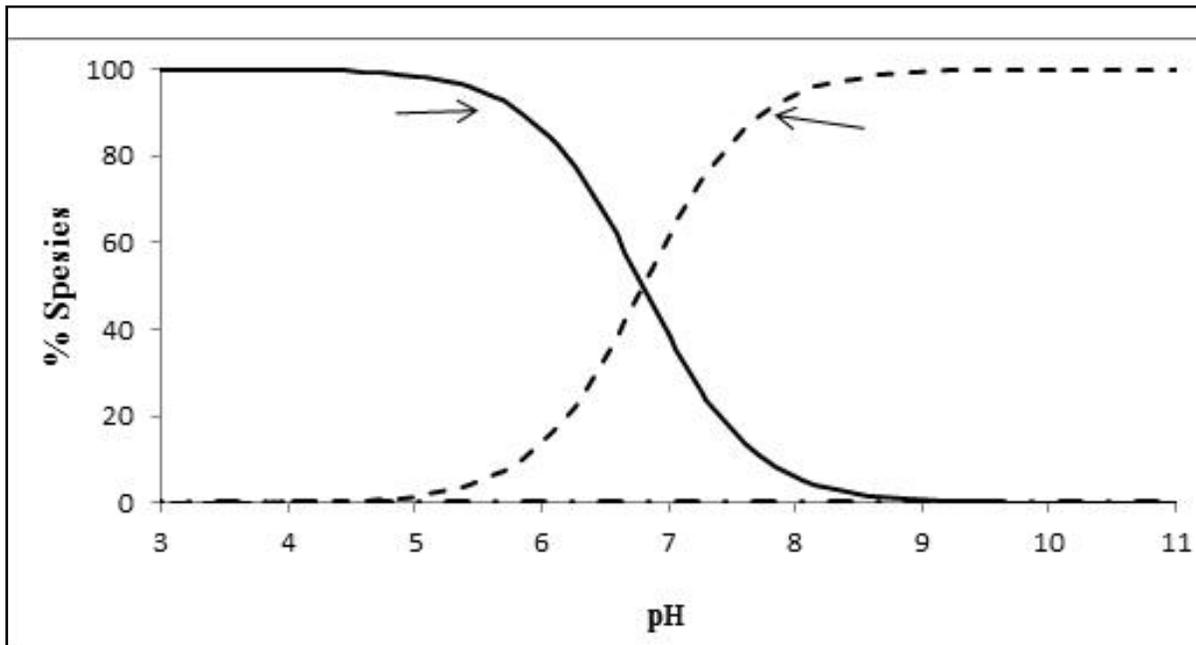
Gambar 1. Adsorpsi Ca²⁺ dan K⁺ oleh Silika dari Lumpur Lapindo

logam oksida lainnya, mengikuti persamaan reaksi 1 dan 2 (Sposito, 1984, Ikhsan *et al.* 2012).



Tinggi-rendahnya pH yang menentukan protonasi-deprotonasi gugus aktif silika tersebut ditentukan oleh point zero charge (PZC), suatu harga pH (point) yang net muatan permukaannya adalah netral atau nol. PZC silika dilaporkan oleh Kosmulski (2009) dan Ha (1998) berharga sangat kecil. Pada pH lebih kecil dari PZC, permukaan silika cenderung bermuatan positif dan pada pH tinggi bermuatan negatif. Oleh karena itu, pH tinggi dapat meningkatkan afinitas kation terhadap gugus aktif silika, yang akibatnya dapat meningkatkan adsorpsi kation (Schindler *et al.*, 1987).

Naiknya pH mengakibatkan berkurangnya muatan kation. Hal ini terjadi karena kecenderungan kation membentuk spesies logam-hidroksida dalam air pada pH tinggi. Kation Ca²⁺ membentuk spesies Ca(OH)⁺ (Baes dan Mesmer, 1984; Kotrlý dan Šůcha, 1985). Distribusi spesies kalsium dalam hidrolisis sebagai fungsi pH diberikan oleh Gambar 2. Gambar tersebut dibuat dengan aplikasi perangkat lunak komputer GRFIT (Ludwig, 1992), dengan melibatkan harga konstanta kesetimbangan (K_1) Ca(OH)⁺ yang besarnya adalah 1,30 (Kotrlý dan Šůcha, 1985), dan K_{sp} pembentukan Ca(OH)₂ adalah $1,3 \times 10^{-6}$ (Zumdahl, 1989). Pada pH rendah (pH < 5.0) kalsium cenderung berada dalam spesies Ca(OH)⁺. Keberadaan spesies Ca²⁺ pada semua rentang pH eksperimen sangat kecil dan dapat diabaikan. Sementara itu, pada pH tinggi terjadi pembentukan endapan



Gambar 2. Distribusi Spesies Kalsium-Hidroksi sebagai Fungsi pH

Ca(OH)_2 dalam jumlah yang signifikan. Dalam eksperimen adsorpsi, pengurangan konsentrasi Ca^{2+} karena adsorpsi tidak dapat dibedakan dengan pengurangannya karena pengendapan (Farley *et al.*, 1985, Gunneriusson *et al.*, 1994). Berdasarkan kelimpahan spesies Ca(OH)^+ pada rentang pH 3-8, spesies ini merupakan satu-satunya spesies yang mungkin berikatan dengan gugus aktif di permukaan silika. Pada pH di atas 8, kalsium tidak ditemukan bebas dalam larutan karena membentuk endapan.

Tidak seperti Ca^{2+} , kation K^+ merupakan spesies kation bebas yang dominan ada dengan muatan +1 pada semua rentang pH eksperimen. Oleh karena itu, spesies ion K^+ merupakan spesies yang berikatan dengan gugus aktif di permukaan silika.

Perbedaan adsorpsi kation sangat dipengaruhi oleh sifat kation, terutama hidrolisis (Zachara dan McKinley, 1993), jari-jari ionik, dan elektronegativitas. Tabel 1 menyajikan data perbedaan sifat-sifat kation Ca^{2+} dan K^+ .

Tabel 1 menunjukkan bahwa Ca^{2+} dan K^+ memiliki perbedaan ditinjau dari sifat hidrolisis, jari-jari, dan elektronegativitas. Namun, Gambar 1 menunjukkan tidak adanya perbedaan yang signifikan adsorpsi silika terhadap Ca^{2+} dan K^+ pada pH 3-11. Berdasarkan data distribusi spesies (Gambar 2), baik Ca^{2+} maupun K^+ berada melimpah pada pH 3-11 sebagai spesies Ca(OH)^+ dan K^+ yang bermuatan sama, yaitu plus satu (+1). Data ini mengkonfirmasi bahwa kedua kation terikat oleh permukaan silika dengan

Tabel 1. Perbedaan Sifat Kalsium dan Kalium

	Sifat	Kalsium	Kalium	
1	Hidrolisis	$M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)]^{(n-1)+} + (n-1)H^+$	(Log K = 1,3) ^a	--
		$M^{n+} + 2 H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2 H^+$	(Log K = 1,3 x 10 ⁻⁶) ^b	--
	Atom	1,97 Å ^b	2,31 Å ^b	
2	Jari-jari	Ion	1,00 Å ^c	1,33 Å ^b
		Terhidrat	4,12 Å ^c	1,49 Å ^c
3	Elektronegativitas	1,0 ^b	0,8 ^b	

Keterangan:

^a Kotrlý dan Šûcha (1985)

^b Zumdahl (1989)

^c Volkov *et al.* (1997)

menggunakan muatannya, yaitu plus satu (+1), yang terikat oleh gugus fungsional dengan muatan minus satu (SiO⁻) dari gugus silanol melalui pertukaran kation. Ion H⁺ dari silanol SiOH ditukar oleh Ca(OH)⁺ atau K⁺ dengan ikatan elektrostatik seperti yang diusulkan oleh Gunneriusson *et al.* (1994), dengan reaksi yang direpresentasikan oleh persamaan reaksi 3 dan 4.



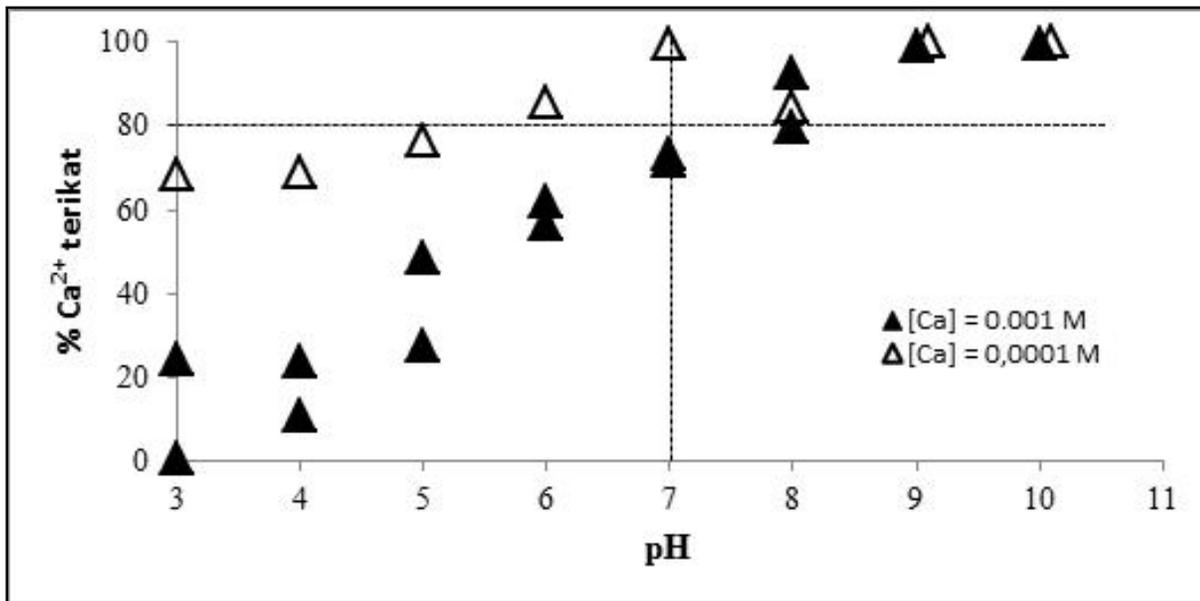
Mekanisme reaksi ini didukung oleh stoikiometri proton yang diperoleh dari hasil eksperimen isotherm adsorpsi. Eksperimen adsorpsi Ca²⁺ oleh silika pada variasi konsentrasi dan dilakukan pada pH tetap (pH 7) dan suhu tetap (30 °C) menunjukkan adanya pelepasan proton (reaksi 3), dan memerlukan penambahan basa. Sebaliknya pada eksperimen isotherm adsorpsi untuk

kation K⁺, penambahan basa tersebut tidak signifikan jumlahnya (reaksi 4).

Pengaruh pH dan Konsentrasi pada Adsorpsi Kation

Konsentrasi awal Ca²⁺ yang berbeda menyebabkan persentase Ca²⁺ terikat berbeda signifikan. Gambar 3 menunjukkan pengaruh pH pada adsorpsi Ca²⁺ dengan konsentrasi awal 0,0001 M dan 0,001M.

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal kation, semakin kecil persentase kation terikat pada semua harga pH. Suatu contoh, pada pH 7, konsentrasi awal kation lebih kecil, terikat oleh gugus aktif silika dengan persentase lebih besar. Jika persentase kation Ca²⁺ terikat sama, maka pH terjadinya ikatan tersebut lebih tinggipada kation dengan konsentrasi awal lebih besar. Sebagai contoh, terikatnya kation Ca²⁺ sebesar 80% terjadi pada pH 6-6,5 untuk



Gambar 3. Adsorpsi 0,0001 M dan 0,001 M Ca²⁺ oleh Silika

konsentrasi awal 0,0001 M, tetapi tercapai pada pH 8 untuk konsentrasi awal 0,001 M. Data ini juga mendukung mekanisme reaksi menurut persamaan 3 dan 4. Permukaan silika mengikat kation melalui gugus aktif SiO⁻. Gugus aktif tersebut terjadi karena adanya deprotonasi silanol SiOH, yang tercapai pada pH yang lebih tinggi daripada PZC. Semakin tinggi pH dari PZC, semakin banyak pula muatan negatif tersedia dari gugus aktif di permukaan silika yang siap untuk mengikat kation. Sejalan dengan itu, Spark *et al.* (1995) menemukan bahwa naiknya konsentrasi sorben membuat luas permukaan aktif sorben semakin tinggi dan mengakibatkan adsorpsi kation bergeser ke pH yang lebih kecil. Dengan kata lain, konsentrasi awal kation Ca²⁺ yang lebih besar memerlukan gugus aktif pengikat yang lebih banyak, dan itu tercapai pada pH yang lebih tinggi.

KESIMPULAN

Adsorpsi kation secara signifikan dipengaruhi oleh pH. Semakin tinggi pH, semakin tinggi pula persentase kation terikat oleh silika. pH dapat mengubah muatan gugus aktif permukaan silika, netral pada pHPZC (*Point Zero Charge*) menjadi positif pada pH rendah di bawah (PZC), dan menjadi negatif pada pH tinggi di atas pHPZC. pH juga memengaruhi sifat kation terutama pada pembentukan kompleks logam hidroksida. Spesies [Ca(OH)]⁺ merupakan kompleks kalsium hidroksida dengan distribusi paling dominan sepanjang rentang pH eksperimen. Sedangkan K⁺ cenderung berada sebagai kation bebas. Kedua kation terikat oleh gugus aktif silika melalui pergantian kation H⁺ oleh spesies dengan muatan plus satu (+), yaitu Ca(OH)⁺ atau K⁺. Pada konsentrasi yang lebih tinggi, adsorpsi kation bergeser ke pH

yang lebih besar karena konsentrasi kation yang lebih besar membutuhkan gugus aktif permukaan (SiO^-) dalam konsentrasi lebih besar, dan untuk itu pH sistem harus lebih tinggi.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh DP2M Ditjen DIKTI melalui BOPTN UNY, dengan nomor kontrak: 04/FUNDAMENTAL-BOPTN/UN.34.21/2014. Penulis bersyukur atas kesempatan ini dan menyampaikan terima kasih kepada DP2M DIKTI dan UNY.

DAFTAR PUSTAKA

- Angove, M.J., Johnson, B.B., and Wells, J.D. 1998. The Influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 204, 92-103.
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E. 1976. *The Hydrolysis of Cations*. New York: John Wiley & Sons.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. 1999. Modelling the Sorption of Zn and Ni on Ca-Montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, 325-336.
- Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, B., and Buszewski, B. 2001. Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 10, No. 1, 1-10.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. 1997. Adsorption of Copper at Aqueous Illite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 187, 232-242.
- Farley, K.J., Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. 1985. A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 106, 226-242.
- Gunneriusson, L., Lövgren, L., and Sjöberg, S. 1994. Complexation of Pb(II) at Goethite (-FeOOH)/Water Interface: The influence of Chloride. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, 4973-4983.
- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. and Leckie, J.O. 1991. Surface Complexation Models: an Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 142, 448-469.
- Ha, J.W. 1998. The Morphology of Silica Supported MoO_3 Catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 4, No. 4, 290-297.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B. and Wells, J.D. 1999. A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *Journal Colloid and Interface Science*, Vol. 217, 403-410.
- Ikhsan, J., Wells, J.D., Johnson, B.B., Angove, B.B. 2005. Sorption of 3-amino-1,2,4-triazole and Zn(II) onto Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 53, No. 2, 137 -146.
- Ikhsan, J., Widjajanti L.F.X., E., Sunarto. 2012. Thermodynamic Parameters on the Sorption of Phosphate Ions by Montmorillonite. *Proceedings of International Conference*

of the Indonesian Chemical Society 2012, Malang: Unibraw.

- Kosmulski, M. 2009. pH-dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. IV. Update and New Approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 337, 439–448.
- Kotrlý, S. and Šůcha, L. 1985. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Lackovic, K., Angove, M.J., Wells, J.D., and Johnson, B.B. 2003. Modelling the Adsorption of Cd(II) onto MuloorinaIllite and Related Clay Minerals. *Journal Colloid and Interface Science*, Vol. 257, No. 1, 31-40.
- Lackovic, K., Angove, M.J., Wells, J.D., and Johnson, B.B. 2004. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Goethite in the Presence of Citric Acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 269, No. 1, 37-45.
- Ludwig, C. 1992. *GRFIT – A Computer Program for Solving Speciation Problem: Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations and Orher Physical Parameters*. Switzerland: University of Berne.
- Majone, M., Papini, M.P., and Rolle, E. 1996. Modeling Lead Adsorption on Clays by Models with and without Electrostatic Terms. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 179, 412-425.
- Schindler, P.W., Lietchi, P., and Westall, J.C. 1987. Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solution to the Kaolinite/Water Interface. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, Vol. 35, 219-230.
- Spark, K.M., Wells, J.D. and Johnson, B.B. 1995. Characterizing Trace Metal Adsorption on Kaolinite. *European Journal of Soil Science*, Vol. 46, 633-640.
- Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford: Oxford University Press.
- Volkov, A.G., Paula, S., Deamer, D.W. 1997. Two Mechanisms of Permeation of Small Neutral Molecules and Hydrated Ions Across Phospholipid Bilayers, *Bioelectrochemistry Bioenergetics* Vol. 42, 153-160, accessed from http://www.electrobionics.org/ionic_radii.pdf on March 26, 2015.
- Zachara, J.M. and McKinley, J.P. 1993. Influence of Hydrolysis on the Sorption of Metal Cations by Smectites: Important of Edge Coordination Reactions. *Aquatic Science*, Vol. 55, 250-260.
- Zumdahl, S.S. 1989. *Chemistry*. 2nd edition, Lexington: D.C. Heath and Company.