

DINAMIKA JERAPAN PERMUKAAN KOMPLEKS Fe OKSIDA-SENYAWA HUMAT

The Dynamics Surface Adsorption of Fe Oxide-Humic Substance Complexes

A. Fahmi

Balai Penelitian Pertanian Lahan Rawa, Jl. Kebon Karet, Lok Tabat, Banjarbaru 70700

ABSTRAK

Besi (Fe) oksida adalah oksida logam yang paling banyak ditemukan di dalam tanah, bersifat sangat reaktif sehingga memiliki pengaruh yang sangat besar terhadap dinamika keseimbangan kimia dalam tanah baik dari sisi kesuburan tanah maupun dari sisi dekontaminasi lingkungan dari logam beracun. Secara alamiah, permukaan Fe oksida hampir selalu diselubungi senyawa organik dalam bentuk kompleks, hal ini dapat berpengaruh pada reaktifitas dan daya retensinya terhadap ion-ion terlarut dalam tanah. Keberadaan senyawa humat dapat meningkatkan atau menurunkan kapasitas jerapan dari Fe oksida dimana kapasitas jerapan dari kompleks tersebut sangat tergantung pada beberapa faktor lingkungan. Pembentukan kompleks Fe oksida-bahan humat meningkatkan penjerapan kation khususnya pada pH yang sangat masam. Kekuatan ion cenderung berpengaruh hanya pada pH basik dan peningkatan kekuatan ion meningkatkan jerapan kompleks. Proses jerapan juga dipengaruhi oleh konsentrasi, berat molekul dan jenis bahan penjerap (adsorbent) dan bahan terjerap (adsorbat). Adanya kompetisi antar ion dan proses *bloking* oleh senyawa organik pada proses jerapan menurunkan jumlah ion terjerap.

Kata kunci : Fe-oksida, jerapan, senyawa humat

ABSTRACT

Iron (Fe) oxide is the most abundant metallic oxides in the soils, it is highly reactive so that it has a huge influence on the dynamics of chemical balance in the soil both in terms soil fertility and environmental decontamination from toxic metal. Naturally, the surface of Fe oxide is coated with organic substances in the form of complexes compound, this condition may influence on its reactivity and retention capacity to ions in the soil solution. The presence of humic substances may increase or decrease the adsorption capacity of Fe oxide in which the complexes adsorption capacity is highly dependent on some environmental factors. Complexes formation of Fe oxide – humic substances increase cation adsorption especially in very acid condition. Ionic strength tends to influence on cation adsorption only at basic pH condition and the increasing of ionic strength is increased cation adsorption by complexes. Adsorption processes is also influenced by concentration, molecule weight and type of adsorbent and adsorbate material. The presence of competition between ions and blocking process on adsorption process decreases a number of sorbed ion.

Keywords : Fe-oxide, adsorption, humic substances

Besi (Fe) oksida (meliputi Fe oksida, hidroksida dan hidrooksida) adalah oksida logam yang paling banyak ditemukan di dalam tanah. Besi oksida dapat terhidrolisis secara sempurna, sehingga Fe oksida dapat berikatan dengan anion, kation bahkan dengan molekul yang tidak bermuatan (Liu, 1999). Fe oksida dapat mengikat kation *divalent* walupun pada pH yang lebih rendah dari titik nol muatan atau *point zero charge* (PZC) Fe oksida tersebut, mekanismenya berupa pergantian proton pada permukaan oksida dengan kation (pertukaran ion). Sedangkan penjerapan anion dapat terjadi

melalui mekanisme pertukaran ligan (Violente *et al.*, 2005). Beberapa bentuk/spesies Fe oksida yang umum ditemui di alam adalah gutit (α - FeOOH), hematit (α - Fe₂O₃), lepidokrosit (γ - FeOOH), maghemit (γ - Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄), limonit (Fe₂O₃ 3 H₂O) ferihidrit (5 Fe₂O₃ 3 H₂O) (Breemen, 1975; Reddy and Delaune, 2008).

Salah satu bentuk Fe oksida yang banyak ditemukan di dalam tanah adalah mineral kristalin hematit. Hematit banyak terdapat di daerah yang beriklim tropis (Violente *et al.*, 2005). Hematit adalah salah satu penjerap anorganik yang penting dalam tanah, luas

permukaannya sekitar 10-120 m²/g dan nilai PZC sekitar 8,2-9,5 (Essington, 2004; Violente *et al.*, 2005).

Bentuk Fe oksida lainnya yang banyak ditemui di dalam tanah adalah gutit. Gutit adalah oksida Fe yang terdapat hampir pada semua jenis tanah terutama pada daerah yang beriklim basah. Gutit memiliki luas permukaan berkisar 60-200 m²/g dan nilai PZC sekitar 9,0 (Essington, 2004).

Asam humat dan asam fulvat mempunyai peranan penting terhadap perubahan sifat tanah. Senyawa humat mampu berinteraksi dengan ion logam atau kation lainnya melalui gugus fungsionalnya. Menurut Reddy dan DeLaune (2008) asam humat mengandung sekitar 560-890 cmol(+)/kg mengandung sekitar 640-1420 cmol(+)/kg total kemasaman, sedangkan KTK dari senyawa humat dapat mencapai 150-300 cmol (+)/kg (Bohn *et al.*, 2001).

Pengikatan logam ataupun ion yang ada di larutan tanah oleh permukaan mineral dipengaruhi oleh keberadaan senyawa humat yang ada di larutan tanah (Violente *et al.*, 2005). Keberadaan senyawa humat dapat meningkatkan jerapan ataupun sebaliknya dapat menurunkan jerapan ion oleh permukaan mineral karena permukaan mineral telah diselimuti oleh senyawa humat (membentuk kompleks). Anda *et al.* (2008) menyatakan bahwa senyawa organik dan sesquioksida yang menyelimuti permukaan mineral mempengaruhi perubahan nilai PZC mineral tersebut dan ditegaskan oleh Shamshuddin dan Anda (2008) bahwa keberadaan senyawa organik menurunkan nilai PZC mineral. Selanjutnya, fenomena tersebut didukung oleh hasil penelitian Grafe *et al.* (2001) yang menunjukkan jerapan geotit terhadap As pada pH 3,0-8,0 menurun dengan adanya asam humat dan fulvat dimana penurunannya lebih besar akibat adanya asam fulvat.

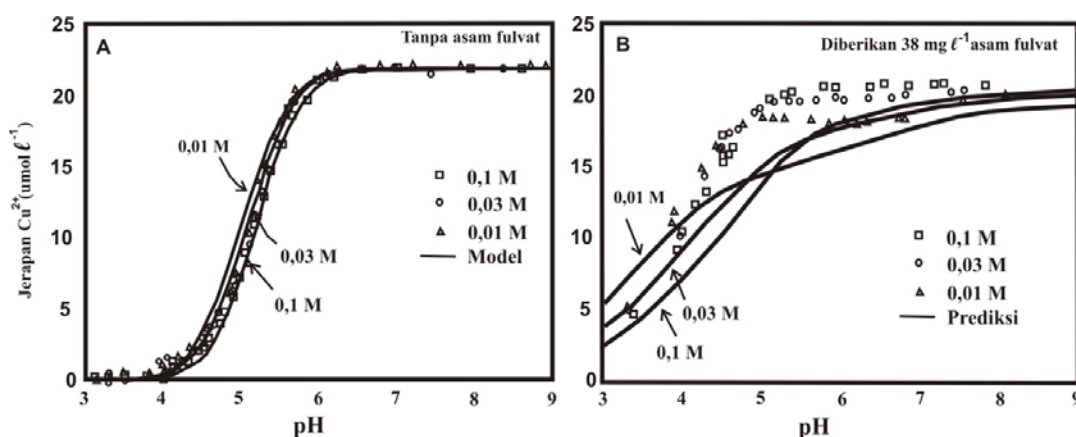
Secara umum implikasi dari pengetahuan tentang kompleks antara senyawa humat-logam oksida sudah sangat lama berkembang seperti upaya perbaikan ketersediaan hara di tanah ultisol melalui pemberian bahan organik ataupun upaya

peningkatan daya retensi fosfat (P) di tanah gambut dengan memberikan mineral yang mengandung Fe. Walaupun informasi tentang adanya kompleks antara senyawa humat dengan logam oksida telah lama diketahui, tetapi pemahaman secara lebih spesifik tentang sifat dari kompleks yang terbentuk tersebut dalam kaitannya dengan pengikatan kation/anion yang terlarut dalam tanah masih terbatas, khususnya dalam hubungan dengan faktor-faktor yang mempengaruhinya. Tulisan ini setidaknya diharapkan bisa memberikan sedikit informasi tambahan tentang dinamika keseimbangan secara kimia akibat interaksi yang terjadi antara mineral Fe oksida, senyawa organik dan ion-ion di larutan tanah pada beberapa kondisi lingkungan tertentu. Dalam tulisan ini akan dibahas faktor yang mempengaruhi jerapan kompleks Fe oksida-senyawa humat dan fenomena jerapan permukaan terhadap kation logam dan anion P dalam kaitannya dengan faktor yang mempengaruhi jerapan kompleks tersebut.

Faktor yang mempengaruhi jerapan kompleks Fe oksida-senyawa humat

Secara spesifik Fe oksida dan senyawa humat di dalam tanah berinteraksi dalam bentuk kompleks yang sifat reaktifitas dan kestabilannya sangat dipengaruhi oleh banyak faktor, antara lain : pH larutan, kekuatan ion (*ionic strength*), ligan atau senyawa organik yang terlibat dalam reaksi kompleks serta keberadaan ion lainnya (*counter ion*) (Essington, 2004; Tipping, 2004; Sposito, 2008).

Menurut Navackova (2011) ada dua tipe kompleks yang terbentuk antara logam dan senyawa humat, yaitu *innersphere complexes* dan *outersphere complexes*. *Innersphere complexes* adalah bentuk ikatan ion atau molekul pada suatu permukaan ligan atau mineral penjerap dimana ion atau molekul tersebut terikat secara langsung di permukaan ligan, tetapi jika antara ion dan ligan terdapat setidaknya satu molekul air maka tipe ikatan kompleks tersebut disebut *outersphere complexes*.



Gambar 1. Jerapan Cu^{2+} pada hematit sebagai fungsi pH dan kekuatan ion (A) tanpa asam fulvat, (B) diberikan 38 mg/l asam fulvat (konsentrasi Cu^{2+} adalah 22 μM dan konsentrasi hematit adalah 2 g/l) (Christl, 2000)

pH larutan

Salah satu contoh pengaruh pH terhadap jerapan kation logam oleh kompleks Fe oksida-bahan humat dapat dilihat dalam gambar 1B, jerapan Cu^{2+} secara drastis meningkat sampai sekitar pH 5, sedangkan pada pH 6 sampai 9 jerapan Cu^{2+} cenderung tetap tinggi. Hal ini berhubungan dengan nilai $\text{pK}_{a,1}$ hematit yaitu 5,7 (Essington, 2004) dan gugus COOH senyawa humat yaitu 3,0 (Tan, 2003), pada nilai pH larutan mendekati nilai pK_a maka mulai terjadi perkembangan muatan negatif dari suatu senyawa sehingga memungkinkannya untuk menyerap kation.

Selain berpengaruh pada proses jerapan Cu^{2+} oleh kompleks Fe oksida-senyawa humat, pH larutan yang berada di atas nilai PZC suatu mineral juga dapat mempengaruhi kestabilan kompleks yang selanjutnya akan berpengaruh pada jumlah Cu^{2+} yang terjerap. Menurut Cristl (2000) interaksi asam fulvat dan hematit lebih banyak hanya terjadi pada $\text{pH} < 8$ karena pH tersebut masih berada di bawah PZC hematit, pada $\text{pH} > 8,2$ hematit lebih bermuatan negatif sehingga akan menurunkan stabilitas kompleks tersebut dan akibatnya hematit lebih cenderung langsung menyerap Cu^{2+} yang bermuatan positif.

Kekuatan ion

Berdasarkan Gambar 1B, pada pH larutan yang rendah ($\text{pH} < 4,7$) jerapan Cu^{2+} oleh

kompleks Fe oksida-senyawa humat tidak dipengaruhi oleh kekuatan ion. Pengaruh kekuatan ion terhadap jerapan Cu^{2+} oleh kompleks Fe oksida-senyawa humat dapat dilihat pada $\text{pH} > 4,7$, peningkatan kekuatan ion cenderung meningkatkan jerapan Cu^{2+} oleh kompleks Fe oksida-senyawa humat. Menurut Tipping (2004) hal ini merupakan fenomena yang umum terjadi dalam suatu reaksi pengkomplekan yang melibatkan reaktan dengan muatan yang berbeda, hal ini juga menunjukkan besarnya pengaruh kekuatan ion terhadap bahan humat yang memiliki berat molekul yang lebih besar dibandingkan ligan lainnya yang memiliki berat molekul lebih rendah.

Selain itu, adanya pengaruh kekuatan ion pada peningkatan jerapan Cu^{2+} oleh kompleks Fe oksida-senyawa humat dapat berhubungan dengan terjadinya bloking terhadap permukaan mineral akibat interaksi elektrostatis antar molekul asam fulvat. Menurut Cristl (2000) jika muatan permukaan molekul asam fulvat ditutupi oleh "*background electrolyte*" maka semakin tinggi konsentrasi *background electrolyte* tersebut akan meningkatkan jerapan mineral terhadap molekul asam fulvat sehingga hal tersebut akan meningkatkan jumlah tapak jerapan dari kompleks Fe oksida-senyawa humat terhadap Cu^{2+} .

Senyawa organik dan mineral yang terlibat dalam pembentukan kompleks Fe oksida-senyawa humat

Jenis dan konsentrasi senyawa organik yang membentuk kompleks dengan Fe-oksida dapat mempengaruhi reaksi jerapan permukaan kompleks Fe oksida-senyawa humat, semakin besar berat molekul bahan humat dan semakin besar luas permukaan mineral maka potensi daya jerap kompleks yang terbentuk juga akan semakin besar terhadap ion yang tentunya secara elektrostatis memiliki muatan yang berbeda dengan muatan permukaan kompleks tersebut. Murphy dan Zachara (1995) menunjukkan jerapan Co oleh kompleks asam humat-Al-gutit yang lebih tinggi daripada jerapan Co oleh kompleks asam humat-kaolinit pada pH > 6,0 (Gambar 2A). Menurut Essington (2004) luas permukaan kaolinit hanya berkisar 10-20 m/g, sedangkan luas permukaan gutit dapat mencapai 60-200 m/g.

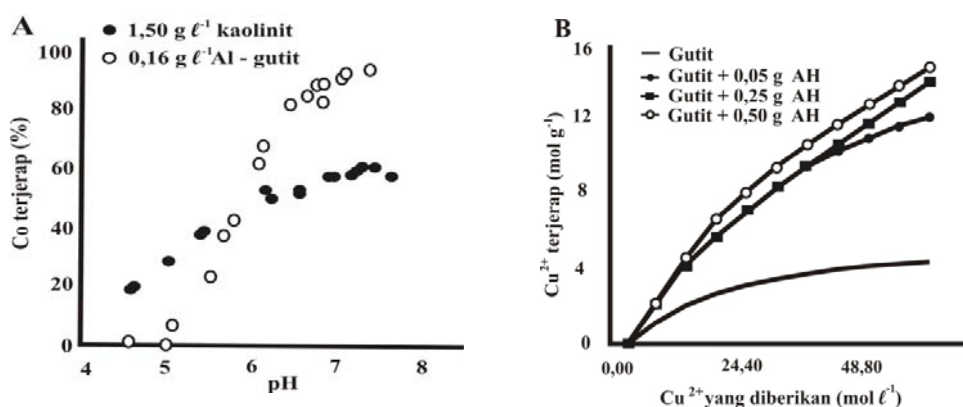
Pengaruh konsentrasi senyawa organik yang membentuk kompleks dengan Fe-oksida dapat dilihat dari jerapan kompleks asam humat-gutit pada beberapa tingkat konsentrasi asam humat (Gambar 2B). Hasil penelitian Olu-Owolabi dan Ajayi (2003) menunjukkan pemberian 0,50 g asam humat mampu meningkatkan jerapan kompleks yang terbentuk terhadap Cu^{2+} dibandingkan pemberian 0,05 dan

0,25 g asam humat. Menurut Klavins *et al.* (2009) kestabilan dan reaktifitas kompleks Fe oksida-senyawa humat berhubungan dengan kandungan gugus fungsional dari asam humat dan asam fulvat.

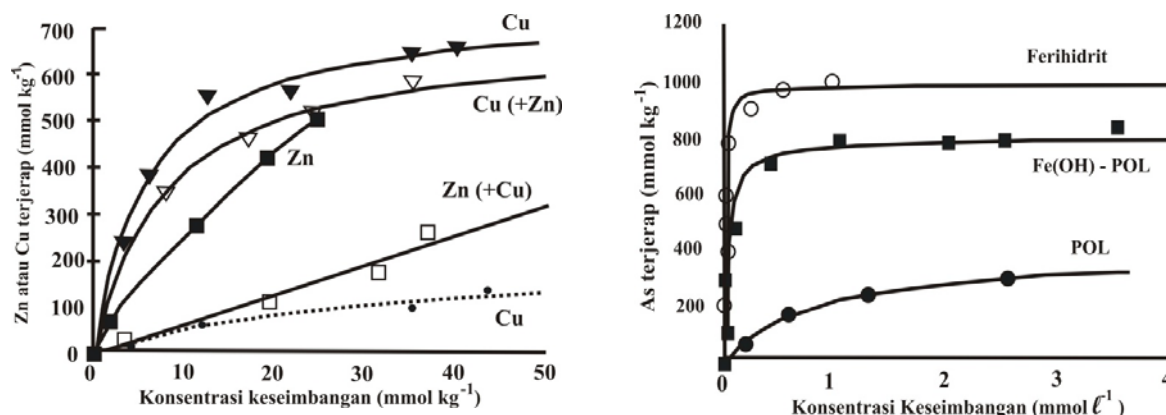
Keberadaan ion atau senyawa lainnya

Kompetisi suatu ion atau senyawa untuk terjerap pada permukaan mineral dapat mempengaruhi proses jerapan. Gambar 3A menunjukkan jerapan Cu^{2+} pada kompleks $\text{Fe}(\text{OH})_x$ -asam humat serupa polimer (POL) adalah lebih rendah dibandingkan jerapan Cu^{2+} pada permukaan POL. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan POL telah memblokir permukaan mineral atau dapat dikatakan terjadi kompetisi antara senyawa organik dan ion untuk terjerap pada permukaan mineral penjerap. Keberadaan senyawa organik dapat menghalangi penjerapan atau berkompetisi dengan anion-anion yang ada di larutan untuk terjerap (Hernandez *et al.*, 1985; Violente, 2005).

Adanya POL pada permukaan oksida Fe (kompleks $\text{Fe}(\text{OH})_x$ - POL) menyebabkan jerapan As lebih rendah daripada ferihidrit (Gambar 3B), hal ini disebabkan keberadaan POL pada kompleks membatasi penjerapan As. Menurut Grafe *et al.* (2001) keberadaan senyawa organik pada permukaan mineral dapat membatasi



Gambar 2. (A) Jerapan Co pada permukaan kompleks asam humat-kaolinit dan kompleks asam humat-Al-gutit (Murphy dan Zachara, 1995). (B) jerapan Cu^{2+} pada kompleks gutit-asam humat (B) (Olu-Owolabi and Ajayi, 2003)



Gambar 3. (A) Jerapan Cu dan Zn dengan penambahan “humic acid like polymer” (POL) (Cu;Zn) atau campuran (Cu terjerap dengan adanya Zn [Cu(+Zn)]); Zn terjerap dengan adanya Cu [Zn(+Cu)]. Garis titik-titik menunjukkan konsentrasi Cu²⁺ terjerap pada kompleks Fe(OH)_x-POL. (B) Jerapan As (anion) pada ferihidrit, kompleks Fe(OH)_x-POL dan POL (Violente *et al.*, 2005)

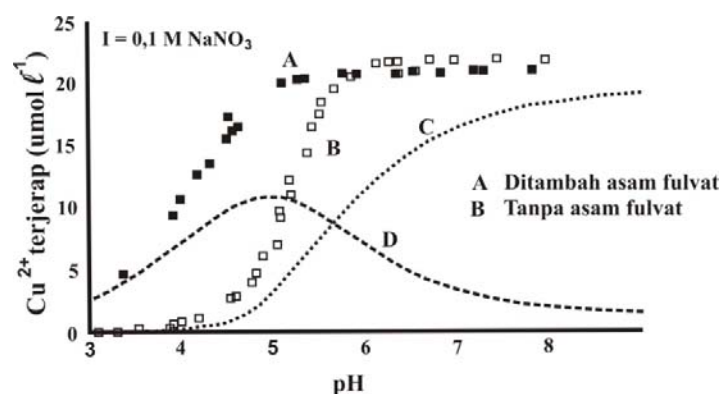
penjerapan ion dari larutan tanah. Penjerapan As pada kompleks Fe(OH)_x-POL (Gambar 3B) lebih tinggi daripada penjerapan Cu dan Zn pada kompleks Fe(OH)_x-POL (Gambar 3A), hal ini disebabkan adanya gaya elektrostatis dari Fe(OH)_x terhadap As (bermuatan negatif) yang lebih besar daripada Cu dan Zn (bermuatan positif).

Seperti dijelaskan sebelumnya bahwa kapasitas penjerapan ion oleh oksida, senyawa organik dan kompleks adalah berbeda-beda, demikian pula yang terjadi pada penjerapan As. Gambar 3B menunjukkan isoterm jerapan dari ion As pada pH 4,0 oleh tiga penjerap yang berbeda, dimana As terjerap paling banyak pada permukaan ferihidrit dan terendah pada permukaan POL. Tingginya jerapan As pada permukaan ferihidrit disebabkan adanya gaya elektrostatis antara As dan ferihidrit dimana pada pH 4,0 ferihidrit memiliki muatan positif yang lebih besar daripada muatan POL dan muatan kompleks Fe(OH)_x-POL. Nilai PZC dari mineral ferihidrit sekitar 7.3-8,6 (Violente *et al.*, 2005; Kaiser *et al.*, 2007), artinya pada pH 4,0 ferihidrit memiliki muatan positif yang cukup besar untuk menyerap/menarik As.

Penjerapan ion logam pada permukaan kompleks Fe-Oksida-senyawa humat

Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa selain dipengaruhi oleh spesies ion, penjerapan ion juga dipengaruhi oleh pH, kekuatan ion, keberadaan ion lainnya dan keberadaan senyawa organik serta oleh kondisi permukaan mineral oksida tersebut. Pada semua kondisi pH yang diamati (Gambar 4) diketahui pembentukan kompleks asam fulvat dan hematit (A) meningkatkan penjerapan Cu²⁺ dibandingkan jerapan oleh asam fulvat (D) dan hematit (C) yang tidak membentuk kompleks. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan ion atau senyawa organik yang bersifat sebagai *counter ion* akan menurunkan kemampuan bahan penjerap (*adsorben*) untuk menyerap ion lainnya (*adsorbat*) karena terjadinya proses kompetisi antar *adsorbat* dan bloking terhadap permukaan *adsorben*.

Berdasarkan konsentrasi Cu²⁺ yang terjerap, pembentukan kompleks (A) meningkatkan jerapan Cu²⁺ pada pH yang sangat masam dan jumlahnya lebih tinggi dibandingkan dengan penjerapan Cu²⁺ oleh



Gambar 4. Jerapan Cu^{2+} pada permukaan hematit yang diselubungi asam fulvat sebagai fungsi pH (konsentrasi asam fulvat 38 mg/l, konsentrasi Cu^{2+} adalah 22 μM dan konsentrasi hematit adalah 2 g/l). Garis titik-titik adalah Cu^{2+} terjerap pada hematit (C) dan garis putus-putus adalah Cu^{2+} terjerap asam fulvat (D) (Christl, 2000)

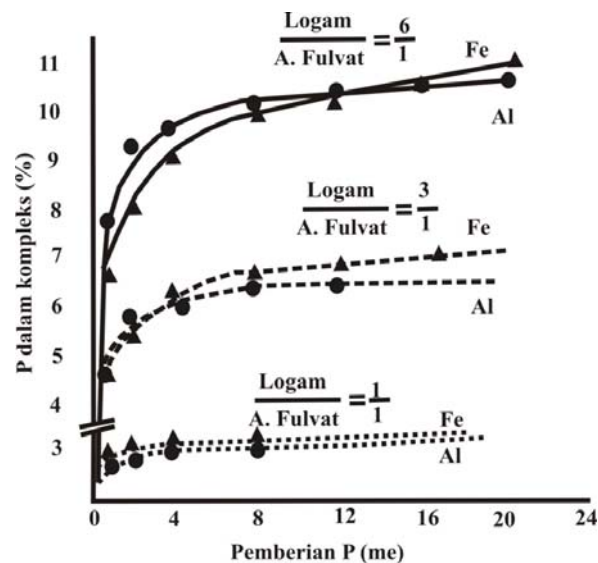
permukaan hematit pada kondisi larutan tanpa asam fulvat (B) (Gambar 4). Hal ini berarti bahwa penyerapan Cu^{2+} pada pH yang sangat masam oleh permukaan hematit sangat dipengaruhi oleh keberadaan asam fulvat, asam fulvat sebagai bagian dari kompleks telah menyumbangkan muatan negatifnya untuk menyerap kation. Muatan negatif tersebut disumbangkan dari disosiasi gugus COOH asam fulvat, menurut Tan (2003) gugus COOH dari senyawa humat mulai terdisosiasi pada pH 3,0.

Rendahnya jerapan Cu^{2+} pada permukaan hematit (C) dibandingkan permukaan hematit pada kondisi larutan tanpa asam fulvat (B) (Gambar 4) menunjukkan bahwa adanya asam fulvat di larutan memberikan pengaruh kompetitif dan bloking terhadap hematit untuk menyerap Cu^{2+} . Menurut Hernandez *et al.* (1985) dan Violente (2005) keberadaan senyawa organik dapat menghalangi penyerapan atau berkompetisi dengan ion untuk terjerap pada permukaan *adsorben*. Sedangkan rendahnya jerapan Cu^{2+} oleh asam fulvat yang terjerap pada permukaan hematit (D) diduga berhubungan dengan menurunnya muatan negatif dari asam fulvat karena telah berikatan dengan hematit.

Penjerapan P pada permukaan kompleks Fe-senyawa humat

Tanah-tanah yang banyak mengandung sesquioxida biasanya memiliki kemampuan memfiksasi P yang tinggi. Pemberian bahan organik sering dikaitkan dengan upaya peningkatan ketersediaan P pada tanah yang memiliki kapasitas fiksasi P yang tinggi. Menurut Shuai dan Zinati (2009) jerapan gutit terhadap P pada kisaran pH 3,5-6,0 menurun dengan adanya asam humat. Pemberian P selama pembentukan kompleks antara asam fulvat dan Fe menyebabkan persentase P yang terfiksasi oleh kompleks menjadi lebih besar seiring dengan peningkatan konsentrasi Fe (Gambar 5). Hal ini berarti bahwa P terikat pada asam fulvat melalui jembatan logam (Fe) dan P tidak terikat langsung pada asam fulvat (Schnitzer, 1969). Menurut Geisler *et al.* (2005) pengikatan P pada kompleks Fe-senyawa organik meningkat dengan peningkatan kandungan Fe dalam kompleks.

Gambar 5 juga menunjukkan peningkatan kandungan P dalam kompleks seiring dengan pertambahan molar Fe, hal ini membuktikan bahwa keberadaan Fe merupakan salah satu faktor pembatas yang sangat mempengaruhi proses fiksasi P oleh kompleks Fe-asam fulvat.



Gambar 5. Pengaruh pemberian P terhadap kandungan P dalam kompleks asam fulvat-Fe pada beberapa rasio molar (Schnitzer, 1969)

Hasil penelitian Larsen *et al* (1969) menunjukkan bahwa pemberian Fe-oksida pada tanah organik meningkatkan kapasitas jerapan P pada tanah tersebut. Sebaliknya dikatakan oleh Gerke dan Herman dalam Geisler *et al.* (2005) bahwa jumlah P yang terfiksasi dari kompleks Fe-senyawa humat dapat mencapai 6 kali lebih besar jika dibandingkan dengan jerapan P oleh Fe-oksida amorf, hal ini berhubungan dengan sistem interaksi tiga arah (*ternary system*) antara P-Fe-senyawa humat, dimana Fe yang berada dalam kompleks tersebar secara lebih merata dan tidak berada sebagai polymer sehingga tapak permukaannya mampu memfiksasi P dalam jumlah yang lebih besar.

KESIMPULAN

1. Pembentukan kompleks Fe oksida-bahan humat meningkatkan penyerapan kation khususnya pada pH yang sangat masam.
2. Pengaruh kekuatan ion pada jerapan kompleks Fe oksida-bahan humat terhadap kation cenderung hanya terjadi pada pH basik dimana peningkatan kekuatan ion meningkatkan jerapan kompleks terhadap kation.

3. Proses jerapan dipengaruhi oleh konsentrasi, berat molekul dan jenis bahan penyerap (*adsorben*) dan bahan terjerap (*adsorbat*) berat molekul bahan humat dan luas permukaan mineral yang terlibat dalam pembentukan kompleks maka potensi daya jerap kompleks yang terbentuk juga akan semakin besar.
4. Adanya kompetisi antar ion dan proses *blocking* oleh senyawa organik pada proses jerapan menurunkan jumlah ion terjerap.

DAFTAR PUSTAKA

- Anda, M., J. Shamshuddin, C.I. Fauziah, and S.R. Syed Omar. 2008. Mineralogy and factors controlling charge development of three oxisols developed from different parent materials. *Geoderma*. 143:153-167.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. O'Connor. 2001. *Soil Chemistry*. 3rd Edition. John Wiley and Sons. New York, USA. P 307.
- Breemen, N.V. 1975. Acidification and deacidification of coastal plain soils as a result of periodic flooding. *Soil Science*

- Society of America Journal 39:1153-1157.
- Christl, D.I. 2000. Influence of Humic Substances on the Sorption of Heavy Metal Cations on Mineral Surfaces. A Dissertation. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Swiss. P 136.
- Essington, M.E. 2004. Soil and Water Chemistry; An integrative approach. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA. P 532.
- Grafe, M., M.J. Eick, and P.R. Grossl. 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. Soil Science Society of America Journal 65:1680-1687.
- Hernandez, D.L., D. Siegert, and J.V. Rodriguez. 1985. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. Soil Science Society of America Journal 50:1460-1462.
- Kaiser, K., R. Mikuta, and G. Gugenberger. 2007. Increased stability of organic matter sorbed to ferrihydrite and goethite on aging. Soil Science Society of America Journal 71:711-719.
- Klavins, M., I. Silamikele, O. Nikodemus, L. Kalnina, E. Kuske, V. Rodinov, and O. Purmalis. 2009. Peat properties, major and trace element accumulation in bog peat in Latvia. Baltica 22:37-49.
- Larsen, J.E., G.F. Warren, and R. Langston. 1969. Effect of iron, aluminum and humic acid on phosphorus fixation by organic soils. Soil Science Society of America Journal 23:438-440.
- Liu, C. 1999. Surface Chemistry of Iron Oxide Mineral Formed in Different Ionic Environment. A Dissertation. Department of Soil Science, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada P 259.
- Murphy, E.M. and J.M. Zachara. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. Geoderma 67:103-124.
- Navackova, K. 2011. Stability of Complexes of Humic Acids. A Thesis. Faculty of Chemistry, Brno University of Technology. Brno. P 76.
- Olu-Owolabi B.I. and S.O. Ajayi. 2003. Cation adsorption on goethite-humic acid complex. Scientia Iranica 10(3):329-333.
- Reddy, K.R. and R.D. Delaune. 2008. The Biogeochemistry of Wetlands: Science and applications. CRC Press. New York, USA. P 77.
- Schnitzer, M. 1969. Reaction between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Science Society of America Journal 33:75-81.
- Shamshuddin, J. and M. Anda. 2008. Charge properties of soils in Malaysia dominated by kaolinite, gibbsite, goethite and hematite. Geological Society of Malaysia, Bulletin 54:27-31.
- Shuai, X. and G. Zinati. 2009. Proton charge and adsorption of humic acid and phosphate on goethite. Soil Science Society of America Journal 73:2013-2020.
- Sposito, G. 2008. The Chemistry of Soils. 2nd Edition. Oxford University Press, Inc. New York, USA. P 329.
- Tan, K.H. 2003. Humic Matter in the Soil and the Environment; Principles and controversies. Marcel Dekker, Inc. New York. USA. P 359.
- Tipping, E. 2004. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge University Press. Cambridge, UK. P 434.
- Violente, A., M. Ricciardella, M. Pigna, and R. Capasso. 2005. Effects of organic ligands on the adsorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes. Pp 157-182. In P. M. Huang and G. R. Gobran. (Eds.) Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere. Elsevier.