

MODEL ADSORPSI Mn^{+2} , Cd^{+2} DAN Hg^{+2} DALAM SISTEM AIR-SEDIMEN DI SEPANJANG SUNGAI CODE, YOGYAKARTA

Hadi Prasetyo Suseno

Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Sains Terapan
Institut Sains & Teknologi AKPRIND Yogyakarta
Jl.Kalisahak no.28 Balapan Yogyakarta 55222
Email : hadiprasetyosuseno@yahoo.co.id

ABSTRACT

It has been predicted adsorption model of Mn^{+2} , Cd^{+2} and Hg^{+2} in the water-sediment system along Code river Yogyakarta. The aim of this study was to predict the displacement model of metal ions Mn^{+2} , Cd^{+2} , and Hg^{+2} from the body of water into the sediment based on adsorption isotherm phenomena. In addition, this study was expected to be able to provide information toward the colour of Code river, dynamics, and condition of metal ions of Mn^{+2} , Cd^{+2} and Hg^{+2} along the Code river from upstream to downstream. Based on the experimental data, it was found that displacement of metal in Mn^{+2} and Cd^{+2} and Hg^{+2} into sediment would follow Langmuir, adsorption model with coefficient of determination (R^2) were respectively 0.9929 and 0.9701, respectively while the value of the adsorption energy was 20.95 kJ / mol and 16.85 kJ / mol, Displacement of metal ion Hg^{+2} , would tend to follow adsorption model of Freundlich. From the adsorption energy that was obtained, it was found that the bond of metal ion Mn^{+2} into sediment would be chemisorption while metal ion Cd^{+2} tended to follow physisorption and the strength of the bond could be sorted as Mn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} .

Keywords: adsorption model, the initial value of the river, chemisorption, physisorption, metal.

INTISARI

Telah dilakukan prediksi model adsorpsi Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2} dalam sistem air-sedimen di sepanjang sungai Code, Yogyakarta. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memprediksi model perpindahan ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} , dan Hg^{+2} dari badan air ke dalam sedimen berdasarkan fenomena adsorpsi isotherm. Selain itu, penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi terhadap rona awal sungai Code, dinamika, dan keadaan ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2} di sepanjang sungai Code dari hulu hingga hilir. Berdasarkan data percobaan ternyata perpindahan ion logam Mn^{+2} dan Cd^{+2} ke dalam sedimen akan mengikuti model adsorpsi Langmuir, dengan koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9929 dan 0,9701, sedangkan nilai energi adsorsinya masing-masing adalah 20,95 kJ/mol dan 16,85 kJ/mol. Perpindahan ion logam Hg^{+2} ternyata akan cenderung mengikuti model adsorpsi Freundlich. Dari energi adsorpsi yang didapat ternyata ikatan untuk ion logam Mn^{+2} ke dalam sedimen akan berupa kimisorpsi, sedangkan ion logam Cd^{+2} akan cenderung mengikuti fisisorpsi, dan kekuatan ikatannya dapat diurutkan sebagai $Mn^{+2} > Cd^{+2} > Hg^{+2}$.

Kata kunci : model adsorpsi, rona awal sungai , kimisorpsi, fisisorpsi, logam.

PENDAHULUAN

Pencemaran di lingkungan perairan sungai dapat terjadi antara lain karena, (1) masih kurangnya peraturan pemerintah yang jelas tentang fungsi dan kegunaan sungai, dan (2) masih kurangnya kesadaran masyarakat terhadap kelestarian lingkungan perairan sungai sehingga sungai sering dimanfaatkan sebagai tempat pembuangan akhir limbah rumah tangga atau kegiatan industri. Kriteria lingkungan sungai yang

sehat harus memenuhi baku mutu air yang ditetapkan oleh pemerintah.

Wilayah perairan sungai code mempunyai potensi terhadap pencemaran berbagai logam yang cukup tinggi dari berbagai sumber seperti pelapukan batuan dan mineral (Mg, Ti, Mn, V, Cr, Cd, Hg, As, Se, dan lain lain), buangan limbah pertanian (As, Cd, Mn, Zn dan Se), industri (Zn, Ti, Cr, Cd dan lain lain), limbah domestik (Ti, Zn, Se, Hg, As, dan lain lain), sehingga perairan

sungai Code diperkirakan tidak memenuhi syarat baku mutu air. Dilaporkan bahwa hasil evaluasi kualitas sungai Code hingga tahun 2005 secara umum hampir seluruhnya masuk ke dalam golongan C, yakni hanya layak dipakai untuk tujuan irigasi. (Anonim, 2005).

Limbah-limbah industri maupun perkotaan setiap detik mengalir melalui sungai-sungai dan saluran-saluran perkotaan yang terus menerus mencemari perairan sungai hingga ke hilir sungai. Bilamana sisa-sisa tersebut dilepaskan ke perairan bebas, akan terjadi perubahan nilai dari perairan itu baik kualitas maupun kuantitas, sehingga perairan dapat dianggap tercemar (Stumm dan Morgan, 1991).

Menurut Goegoen dan Domini (2003), konsentrasi logam berat yang terkandung pada air sungai dan sedimen dapat digunakan sebagai indikator pencemaran sungai, dengan demikian kualitas suatu sungai dapat diketahui. Selanjutnya laporan data konsentrasi logam yang didapat dalam air dan sedimen yang terdeteksi di sepanjang sungai dapat dikembangkan menjadi laporan ilmiah yang menarik, seperti perpindahan ion logam ke dalam sedimen.

Menurut Schnoor (1996), perjalanan perpindahan ion logam dalam air ke dalam sedimen terutama melalui proses partisi air-sedimen, yaitu perpindahan logam dari bentuk terlarut dalam air ke dalam sedimen dengan melalui proses fenomena adsorpsi. Berdasarkan dari pernyataan diatas, maka tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui penomena model adsorpsi ion-ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} , dan Hg^{+2} dalam sistem air-sedimen di sepanjang sungai Code, Yogyakarta. Dipilihnya logam-logam tersebut karena logam-logam tersebut banyak mencemari lingkungan perairan sungai Code. Seperti limbah industri, pertanian, dan domestik dan keberadaannya yang berlebihan di sungai, maka dapat mengganggu kehidupan ekosistem sungai Code. Selanjutnya penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi terhadap rona awal sungai Code, dinamika dan keberadaan ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2} di sepanjang sungai Code dari hulu hingga hilir.

Batasan masalah dalam penelitian adalah untuk mengetahui perpindahan ion logam dalam air ke dalam sedimen dan menentukan sistem pemodelan adsorpsi ion-ion logam

TINJAUAN PUSTAKA

Adsorpsi merupakan suatu fenomena yang terjadi pada permukaan batas antar dua fasa sebagaimana akibat dan akumulasi atau permukaan substansi adsorbad (ion atau atom) pada permukaan adsorben. Fenomena perpindahan ini dapat terjadi pada antar muka antara dua fasa, misalnya fasa cair dengan fasa cair, fasa gas dengan fasa cair, fasa gas dengan fasa padat, dan fasa cair dengan fasa padat. Oscik (1982) secara umum mengklasifikasikan adsorpsi ke dalam dua kategori, yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisika terjadi jika reaksi antara adsorben dan adsorbad melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti ikatan hidrogen atau van der Waals. Pada proses ini molekul yang teradsorpsi mudah dilepas kembali dengan menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut. Zat yang teradsorpsi dapat membentuk beberapa lapisan tunggal dan kondisi kesetimbangan akan tercapai segera setelah adsorben bersentuhan dengan adsorbad. Panas adsorpsi yang menyertai adsorpsi fisika lebih rendah bila dibandingkan dengan panas adsorpsi yang terjadi pada adsorpsi kimia.

Logam cadmium (Cd) merupakan bahan alami yang terdapat dalam kerak bumi, berwarna putih, ditemukan dalam bentuk senyawa gabungan seperti kadmium osida, kadmium chloride, dan kadmium swulfide.

Cd masuk ke dalam air bersih dari sumber yang berasal dari industri. Air sungai dan irigasi untuk pertanian yang mengandung Cd akan terjadi pengendapan pada sedimen dan lumpur. Sebagian besar kadmium dalam tanah berpengaruh pada pH, larutan material organik, logam yang negandung oksida, tanah liat dan zat organik, maupun anorganik. Rata-rata kadar kadmium alamiah di kerak bumi sebesar 0,1-0,5 ppm. (Stum dan Morgan, 1991). Secara umum keterdapatn mangan(mn) dapat dikelompokan menjadi dua jenis. Pertama, endapan mangan primer dan kedua mangan sekunder. Mangan primer terjadi dan terbentuk karena proses hidrotermal dengan ciri mengandung silika membentuk breksi hidrotermal. Kedua, endapan mangan terbentuk akibat proses sedimentasi dimana media air memegang peranan penting dalam proses pembentukannya.

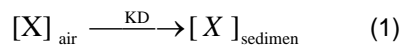
Raksa (nama lama: **air raksa**) atau **merkuri** atau **hydrargyrum** (bahasa Latin: *Hydrargyrum*, *air/cairan perak*) adalah unsur kimia pada tabel periodik dengan simbol **Hg** dan nomor atom 80. Raksa banyak digunakan sebagai bahan amalgam gigi, termometer, barometer, dan peralatan ilmiah

lain. Walaupun penggunaannya untuk bahan pengisi termometer telah digantikan (oleh termometer alkohol, digital, atau termistor) dengan alasan kesehatan dan keamanan karena sifat toksik yang dimilikinya. Unsur ini diperoleh terutama melalui proses reduksi dari *cinnabar* mineral. Densitasnya yang tinggi menyebabkan benda-benda seperti bola biliard menjadi terapung jika diletakkan di dalam cairan raksa hanya dengan 20 persen volumenya terendam.

Landasan Teori Teori

Menurut Schnoor (1996) perpindahan ion logam dari badan air ke dalam sedimen dapat melalui fenomena proses adsorpsi isotherm berdasarkan tiga model adsorpsi yaitu model partisi, Freundlich, dan Langmuir.

Model partisi, model ini berdasarkan penjabaran dari reaksi kesetimbangan fase cair-padat yaitu,



$$KD = \frac{[X]_{\text{sed}}}{[X]_{\text{air}}} \quad \text{atau}$$

$$[X]_{\text{sed}} = KD [X]_{\text{air}} \quad (2)$$

Hubungan antara $[X]_{\text{sed}}$ dan $[X]_{\text{air}}$ akan linier, bila koefisien determinasi (R^2) mendekati 1. Notasi X menggambarkan konsentrasi ion logam, $[X]_{\text{sed}}$ merupakan konsentrasi ion logam di dalam sedimen (mg/L), $[X]_{\text{air}}$ adalah konsentrasi ion logam di dalam sedimen (mg/kg), dan KD merupakan koefisien partisi antara fasa padat dan cair.

Model Freundlich, model merupakan modifikasi model KD, dan hanya berlaku pada permukaan adsorbat yang heterogen dan proses adsorpsi yang terjadi lebih dari satu permukaan, maka notasi (1/n) berlaku dengan $n > 1$.

$$[X]_{\text{sed}} = K_f [X]_{\text{air}}^{1/n} \quad \text{atau}$$

$$\log[C]_{\text{sed}} = \frac{1}{n} \log[X]_{\text{air}} + \log K_f \quad (3)$$

Akibatnya hubungan antara $\log [C]_{\text{sed}}$ dan $\log[X]_{\text{air}}$ pada persamaan (3) akan linier, dengan 1/n sebagai slope dan $\log K_f$ intersep, maka n merupakan jumlah permukaan adsorpsi dan K_f merupakan konstante Freundlich.

Model Langmuir. Model ini biasanya terjadi pada adsorpsi kimia, dan proses adsorpsi biasanya hanya terjadi di daerah satu permukaan yang dinyatakan dengan,

$$\frac{[C]_{\text{air}}}{[C]_{\text{sed}}} = \frac{1}{K_L b} + \frac{[C]_{\text{air}}}{b} \quad (4)$$

Kemudian berdasarkan pada persamaan (4) kurva antara $\frac{[C]_{\text{air}}}{[C]_{\text{sed}}}$ dengan $[C]_{\text{air}}$, maka akan linier, dengan 1/b merupakan slope dan $\frac{1}{K_L b}$ adalah intersep.

Notasi b merupakan kapasitas adsorpsi K_L konstanta kesetimbangan adsorpsi. Energi adsorpsi (E_{ads}) dapat dihitung dengan persamaan,

$$E_{\text{ads}} = RT \ln K_L \quad (5)$$

Notasi R merupakan tetapan gas ideal (8,314 J/K.mol), T suhu dalam derajat Kelvin. Bila suatu adsorpsi berlangsung sebagai kimisorpsi, maka energi adsorsinya harus lebih besar dari 20 kJ/mol (Stum dan Morgan, 1991).

METODA PENELITIAN

Pengambilan sampel diambil pada hari yang sama dari daerah hulu hingga hilir sungai Code. Sampel berupa air dimasukkan ke dalam jerigen air kapasitas 5 liter kemudian ditetesi $\text{HNO}_3 \pm 5 \text{ mL}$, hingga mempunyai pH 1. Sampel sedimen dimasukkan dalam kantong plastik dan diberi label sesuai dengan lokasi.

Preparasi sampel air dilakukan pada masing-masing lokasi sebelum siap dikenakan iradiasi. Hal ini dilakukan untuk mencegah sampel terkontaminasi dengan bahan atau peralatan lain. Sampel air dalam jerigen diambil 1 liter untuk disaring kotorannya dengan kertas saring sehingga kotoran yang terdapat di dalamnya terbuang. Air sungai hasil penyaringan sebanyak 1 liter tersebut kemudian dipekatkan 50 kali dengan alat pendingin kering, menjadi 20 mL dan dari sampel tersebut diambil sebanyak 1 mL di isikan dalam vial dan ditutup. Selanjutnya masing-masing vial dimasukkan dalam kelongsong dan siap untuk dilakukan iradiasi dengan reaktor Kartini.

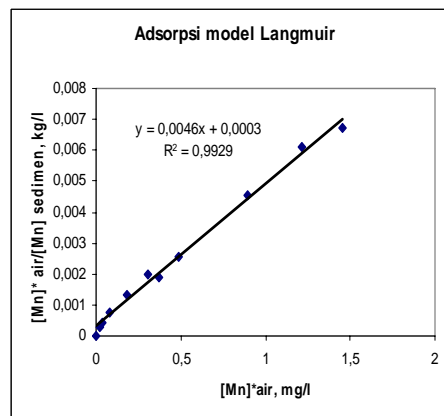
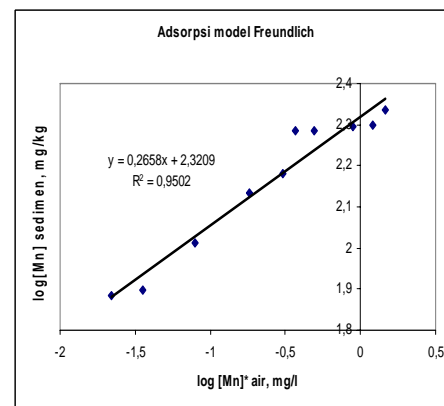
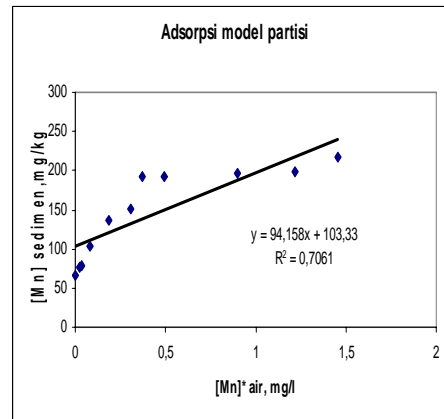
Sampel sedimen dibersihkan dari kotoran, kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Sedimen kering ditumbuk dalam lumpang stainless steel, selanjutnya sampel sedimen diayak dengan ukuran 100 mesh. Selanjutnya sedimen dihomogenkan dan disimpan dalam plastik klip berlabel. Sebanyak masing-masing 0,2 gram cuplikan dimasukan ke dalam vial, dan selanjutnya

vial dimasukkan kelongsong dan siap untuk diiradiasi dengan reaktor Kartini.

Sampel air dan sedimen yang telah dimasukkan dalam vial, dibungkus dengan plastik klip dan dimasukkan dalam kelongsongan dan ditutup rapat. Pada penelitian ini tiap-tiap kelongsongan yang dipersiapkan terdiri dari sampel sedimen, air, vial kosong dan sampel standar dalam satu kelongsong yang diatur sedemikian rupa sehingga diperkirakan iradiasi dalam teras reaktor mempunyai fluks neutron yang sama. Kelongsongan yang telah dipersiapkan dimasukkan ke dalam fasilitas iradiasi Lazy Susan selama 12 jam. Setelah diiradiasi kelongsongan dikeluarkan dari reaktor untuk didinginkan selama ± 4 hari dan siap untuk dicacah dengan spektrometer gamma.

PEMBAHASAN

Penomona perpindahan ion logam dari badan air ke dalam sedimen yang kaya akan bahan organik biasanya melalui proses adsorpsi isoterm berdasarkan tiga model yaitu partisi, Freundlich atau Langmuir. Model perpindahan tersebut berlaku untuk ion logam yang berada dekat di dasar sungai, sehingga diperkirakan pengaruh debit air atau arus sungai dapat diabaikan, dengan demikian kesetimbangan akan mudah tercapai (Schnoor, 1996). Pada Gambar 1A, 1B dan 1C dapat ditampilkan hasil pemodelan perpindahan ion logam Mn^{2+} dari badan air ke dalam sedimen di sepanjang sungai Code berdasarkan tiga macam model yaitu partisi, Freundlich dan Langmuir. Dari ke tiga model tersebut ternyata pada gambar 1A hingga 1C tersebut ke tiga model khususnya untuk ion logam Mn^{2+} semuanya mempunyai nilai koefisien determinasi lebih besar dari 0,6. Akibatnya hubungan antara konsentrasi ion logam dalam air dengan konsentrasi didalam sedimen cukup signifikan dan linear (Mendenhall and Sincich, 2003), sehingga dapat diperkirakan logam Mn^{2+} akan berpindah ke dalam sedimen. Kemudian berdasarkan model adsorpsi isoterm Langmuir (Gambar 1 C), yang mempunyai nilai koefisien determinasi 0,993 berarti proses perpindahan logam Mn^{2+} di sepanjang sungai Code mengikuti model adsorpsi Langmuir



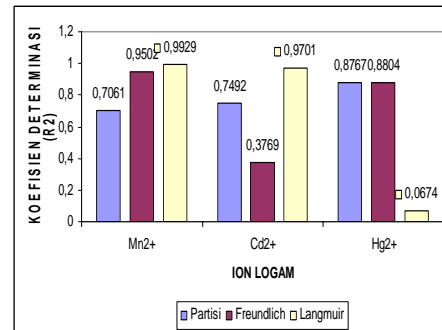
Gambar 1, Model adsorpsi isotermal ion logam Mn^{2+} di sepanjang sungai Code, 1A model partisi, 1B. model Freundlich dan 1C model Langmuir

Model Langmuir tersebut terpilih karena nilai koefisien determinasi (R^2) lebih besar bila dibandingkan dengan model partisi ataupun Freundlich. Dengan demikian proses perpindahan ion logam Mn^{2+} ke dalam sedimen kemungkinan akan mengikuti adsorpsi secara kimisorpsi. Hal ini terbukti dengan perhitungan energi adsorsinya (persamaan 5) didapat sebesar 20,95 kJ/mol (Stum dan Morgan, 1991). Selanjutnya model perpindahan

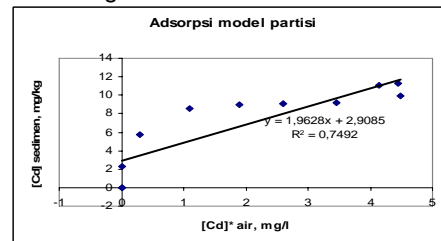
untuk ion logam Cd^{+2} ke dalam sedimen di sepanjang sungai Code juga dapat di modelkan kedalam adsorpsi isoterm partisi, Freundlich dan Langmuir dapat dilihat pada Gambar 3A, 3B dan 3C. Pada Gambar 3A, 3B dan 3C.tersebut hubungan Ternyata antara logam Cd^{+2} dalam air dengan konsentrasinya di dalam sedimen di sepanjang sungai Code, mempunyai nilai koefisien determinasi lebih besar dari 0,6, kecuali pada model Freundlich sebesar 0,3769. Akibatnya diperkirakan ion logam Cd^{+2} juga akan berpindah ke dalam sedimen. Kemudian berdasarkan permodelan adsorpsi Langmuir isoterm (Gambar 2C), ternyata proses perpindahan logam Cd^{+2} di sepanjang sungai Code mengikuti model adsorpsi Langmuir. Model Langmuir ini terpilih karena nilai koefisien determinasi (R^2) lebih besar bila dibandingkan dengan model partisi ataupun Freundlich. Berdasarkan perhitungan energi adsorsinya (persamaan 5) ternyata didapat nilai 16,85 kJ/mol. Karena energi adsorsinya < 20 kJ/mol, berarti hal ini untuk ion logam Cd^{+2} proses perpindahan ke dalam sedimen akan mengikuti adsorpsi secara fisisorpsi (Stum and Morgan, 1991). Jadi walaupun ion logam Mn^{2+} dan ion logam Cd^{+2} proses perpindahannya sama-sama mengikuti model Langmuir, ikatannya dalam sedimen berbeda. Hal ini dengan berbeda pada harga energi adsorsinya, sehingga diperkirakan ion logam Mn^{2+} akan mempunyai ikatan yang lebih kuat dari pada ion logam Cd^{+2} . Fenomena ini ternyata tidak menyalahi pada teori "Hard and Soft", yang menyatakan bahwa logam Mn masuk kedalam golongan intermediate, sedangkan logam Cd masuk kedalam golongan "Soft" (Martell and Hancock, 1996).

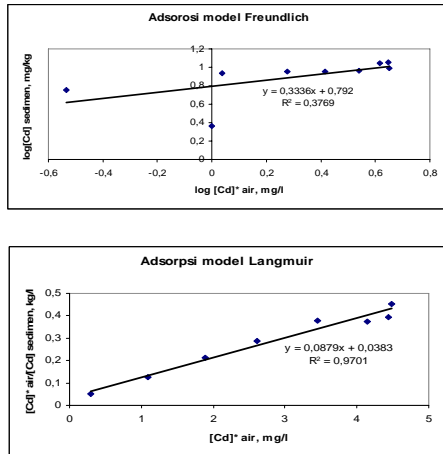
Selanjutnya pada Gambar 4A, 4B dan 4C berikut dapat diperlihatkan bahwa hubungan antara ion logam Hg^{+2} dalam air dengan konsentrasinya dalam sedimen di sepanjang sungai Code, ternyata mempunyai harga koefisien determinasi lebih besar dari 0,6 untuk model partisi dan Freundlich, sedangkan model Langmuir hanya sebesar 0,0674. Akibatnya hubungan tersebut cukup signifikan dan linear, maka diperkirakan ion logam Hg^{+2} juga akan mengalami perpindahan dari badan air ke dalam sedimen. Berdasarkan model adsorpsi isotermal pada Gambar 4A, 4B dan 4C, proses perpindahan ion logam Hg^{+2} diperkirakan mengikuti model adsorpsi Freundlich atau partisi, karena kedua model

mempunyai bernilai koefisien determinasi (R^2) jauh lebih besar dari pada model Langmuir (Mendenhall and Sincich, 2003). Selanjutnya peneliti cenderung memilih bahwa, untuk ion logam Hg^{+2} diperkirakan akan mengikuti model adsorpsi Freundlich. Alasan tersebut berdasarkan bahwa nilai koefisien determinasi (R^2) untuk model adsorpsi Freundlich sedikit lebih besar bila dibandingkan dengan model partisi. Selanjutnya dengan dipilihnya untuk ion logam Hg^{+2} mengikuti model adsorpsi Freundlich, berarti ikatannya dalam sedimen mempunyai ikatan yang tidak spesifik dan lebih lemah daripada ion logam Mn^{2+} ataupun ion logam Cd^{+2} . Fenomena ini ternyata tidak menyalahi pada teori "Hard and Soft", yang menyatakan bahwa walaupun logam Cd dan Hg sama-sama termasuk pada golongan "Soft", tetapi terletak pada periode yang berbeda. Pada teori "Hard and Soft" tersebut logam Cd termasuk pada periode 5, sedangkan logam Cd masuk ke dalam periode 6 (Martell and Hancock, 1996). Akibatnya untuk ikatan ketiga ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2} ke dalam sedimen sepanjang sungai code, kekuatan ikatannya diperkirakan $Mn^{+2} > Cd^{+2} > Hg^{+2}$. Hal ini juga sesuai dengan harga "Parameter Pearson's Hardness". (Martell and Hancock, 1996), yaitu ion $Mn^{+2} = 0,123$; ion $Cd^{+2} = 0,081$ dan ion $Hg^{+2} = 0,064$.

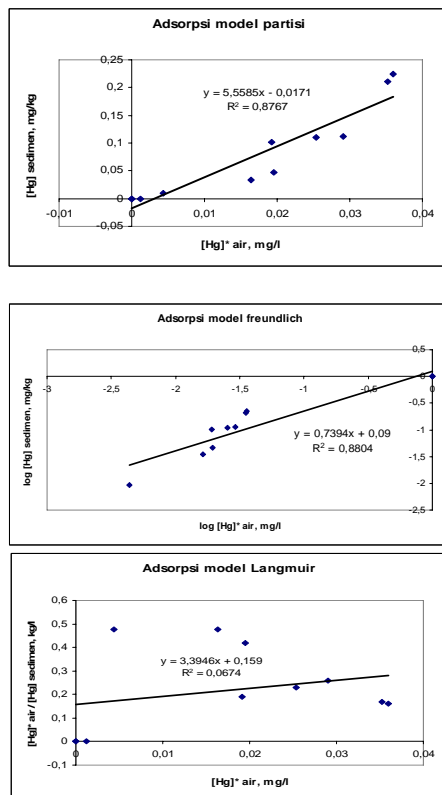


Gambar 2, Harga koefisien determinasi (R^2) pada model perpindahan ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2}





Gambar 3. Model adsorpsi isothermal logam Cd di sepanjang sungai Code, 3A model partisi, 3B. model Freundlich dan 3C model Langmuir



Gambar 4. Model adsorpsi isothermal logam Hg di sepanjang sungai Code, 4A model partisi, 4B. model Freundlich dan 4C model Langmuir

KESIMPULAN

Perpindahan ion logam Mn^{+2} , Cd^{+2} dan Hg^{+2} dari badan air ke dalam sedimen dapat di modelkan berdasarkan model

adsorpsi partisi, Freundlich, dan model Langmuir. Ternyata perpindahan ion logam Mn^{+2} dan Cd^{+2} ke dalam sedimen akan mengikuti model adsorpsi Langmuir, dengan koefisien determinasi (R^2) masing-masing sebesar 0,9929 dan 0,9701, sedangkan nilai energi adsorsinya adalah 20,95 kJ/mol dan 16,85 kJ/mol. Perpindahan ion logam Hg^{+2} ternyata akan cenderung mengikuti model adsorpsi Freundlich. Berdasarkan energi adsorpsi, ikatan untuk ion logam Mn^{+2} ke dalam sedimen akan berupa kimisorpsi, sedangkan ion logam Cd^{+2} lebih cenderung berupa fisorpsi, dan kekuatan ikatannya dapat diurutkan sebagai $Mn^{+2} > Cd^{+2} > Hg^{+2}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2003,2004 dan 2005, Laporan Monitoring Kualitas Air, Balai PSDA Progo,Opak, Oyo dan Code.
- Chen,Y.N. and Schnitzer M, 1978, The Surface Tension of Aqueous Solution of Soil Humic Substances " *Soil Science*", Vol.125.1.
- Carver.A.M., and Ninton.T.G., 2007., Reduce plant uptake of Zr-95 Gown in Illite-amended sediments., *Water Air Soil Pollut.*, 185, 255-263..
- Goegoen,C. and Domini,J.,2003, Partitioning of Trace Metals between Particulate, Colloidal and Trully Dissolved Fractions in Polluted River: The Upper Vistula River (Poland), *Applied Geochemistry*, vol 18, pp.457-470.
- Martell,A.E and Hancock,R.D., 1996, Metal Complexes in Aqueous Solutions, Plenum Press, New York.
- Mendenhall,W.and Sincich.T., 2003, Statistic for engineering and the sciences., Prentice-Hall International,Inc., New Jersey.
- Oscik, 1982, " *Adsorption*", Ellis Horwood Limited, England.
- Ross,S.M.,1994, Toxic Metals in Soil-Plant Systems., John Wiley & Sons., New York.
- Stumm,W. and Morgan.J.J., 1991, Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equibria in Natural Water, John Wiley & Sons, New York.
- Schnoor,J, 1996, Environmental modeling., John Wiley & Son,Inc., New
- TAN.K.H., 1996, Soil Sampling, Preparation, and Analysis., Marcel Dekker,Inc, New York.