

## การตรวจเอกสาร

### สมบัติทางเคมีของโบรอน (B)

โบรอนเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ 3A ของตารางพีริออดิก แต่เนื่องจากโบรอนเป็นธาตุที่อยู่ในช่วงต่อระหว่างโลหะและอโลหะธาตุ ดังนั้นโบรอนจึงจัดเป็นสารพวกกึ่งโลหะ (metalloid) โดยมีสมบัติบางอย่างคล้ายโลหะคือนำไฟฟ้าได้บ้างเล็กน้อย แต่โดยสมบัติทางเคมีแล้ว โบรอนจัดว่าเป็นอโลหะและมีความคล้ายคลึงกับซิลิกอน (Si) ซึ่งอยู่ในหมู่ 4A ความความสัมพันธ์เชิงแขนงมากกว่าที่จะคล้ายธาตุในหมู่เดียวกัน (กฤษณา, 2523; Cotton and Wilkinson, 1980) โบรอนมีสมบัติต่าง ๆ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าผลรวมของพลังงานที่จะทำให้อิเล็กตรอนสามตัวแรกของวงนอกสุดหลุดออกไปสูงมาก จนไม่สามารถที่จะใช้พลังงานโครงผลึกของสารประกอบไอออนิก หรือพลังงานที่เกิดจากการไฮเดรชันของไอออนในสารละลายมาชดเชยได้ ดังนั้นเราจะไม่นับโบรอนในรูปของไอออน +3 เสนอว่าจะอยู่ในของแข็งหรือในสารละลาย แต่จะพบโบรอนในรูปของสารประกอบหรือไอออนโคเวเลนต์

โบรอนมีสัมพรรคภาพ (affinity) สูงมากกับออกซิเจน (O) กำมะถัน (S) ฟลูออรีน (F) และคลอรีน (Cl) แต่เนื่องจากในอากาศและผิวโลกมีปริมาณของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่มาก ดังนั้นสารประกอบโบรอนที่เกิดในธรรมชาติเกือบทั้งหมดจึงอยู่ในรูปที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ จากอัตราส่วนรัศมีไอออนของธาตุต่าง ๆ ค่ารัศมีไอออนของออกซิเจนในตารางที่ 2 พบว่าอัตราส่วนของรัศมีโบรอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 0.15 ทำให้คาดคะเนได้ว่าควรจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 3 ซึ่งในสภาพธรรมชาติแล้วก็พบว่าโครงสร้างของโบรอนในผลึกหรือสารละลายจะเป็นสามเหลี่ยม (trigonal BO<sub>3</sub> unit) หรือเตตระฮีดรอล (tetrahedral BO<sub>4</sub> unit) (Remy et al., 1956;

Well, 1962; Cotton and Wilkinson, 1980)

ตารางที่ 1 สมบัติทางเคมีของโบรอน

สมบัติ	โบรอน	
เลขเชิงอะตอม (atomic number)	5	
โครงแบบอิเล็กตรอนวงนอกสุด (electron configuration)	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	
ไอโซโทป (isotopes)	<sup>10</sup> B (19.6%), <sup>11</sup> B (80.4%)	
น้ำหนักเชิงอะตอม (atomic weight)	10.81	
รัศมีเชิงโลหะ (metallic radius) [°A]	0.98	
รัศมีไอออน (ionic radius, M <sup>3+</sup> ) [°A]	0.20	
รัศมีโควาเลนต์ (covalent radius) [°A]	0.82	
ปริมาตรเชิงอะตอม (atomic volume) [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	4.6	
จุดเดือด (boiling point) [°C]	2550	
จุดหลอมเหลว (melting point) [°C]	2300	
เอนทัลปีของการหลอม (enthalpy of fusion) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	22.1	
เอนทัลปีของการเป็นไอ (enthalpy of vaporization) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	536	
เอนทัลปีของการเป็นอะตอม (enthalpy of atomization) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	562	
ความหนาแน่น (density) [g cm <sup>-3</sup> ]	2.34	
สภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity, A/R)	2.0	
พลังงานการแตกตัวเป็นไอออน [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ชั้นที่ 1	800
	ชั้นที่ 2	2427
	ชั้นที่ 3	3658
	ชั้นที่ 4	25024
สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	15	
เลขโคออร์ดิเนชันสามัญ (common coordination numbers)	3, 4	
สถานะออกซิเดชันสามัญ (common oxidation states)	3	

ที่มา : Kneen et al. (1971) ; Cotton and Wilkinson (1980)

ตารางที่ 2 เลขโคออร์ดิเนชันของออกซิเจนต่อธาตุต่าง ๆ จากการคาดการณื และที่พบจริง

ไอออน	รัศมี ( $\text{\AA}$ )	อัตราส่วนรัศมี*:		เลขโคออร์ดิเนชัน		อัตราส่วนรัศมี ความหนาแน่นที่จำกัด เลขโคออร์ดิเนชัน
		รัศมีไอออน รัศมี $\text{O}^{2-}$	ที่คาดการณื	ที่พบจริง		
Cs <sup>+</sup>	1.78	1.35	12	12		
K <sup>+</sup>	1.46	1.11	12	8-12		
						1.00
Sr <sup>2+</sup>	1.21	0.92	8	8		
Na <sup>+</sup>	1.10	0.83	8	6, 8		
Ca <sup>2+</sup>	1.08	0.82	8	6, 8		
						0.73
Mn <sup>2+</sup>	0.91	0.69	6	6		
Fe <sup>2+</sup>	0.86	0.65	6	6		
Mg <sup>2+</sup>	0.80	0.61	6	6		
Al <sup>3+</sup>	0.61	0.46	6	4, 6		
						0.41
Si <sup>4+</sup>	0.34	0.26	4	4		
						0.22
S <sup>6+</sup>	0.20	0.15	3	4		
B <sup>3+</sup>	0.20	0.15	3	3, 4		

\* รัศมีของ  $\text{O}^{2-}$  มีค่าเท่ากับ 1.32  $\text{\AA}$

ที่มา: Krauskopf (1979)

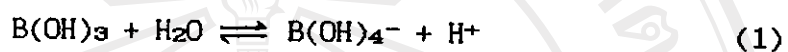
โครงสร้างของโพลิเมอร์ในผลึกสารประกอบ จะมีการจับเรียงต่อกันเป็นวง (cyclic) หรือเป็นพอลิเมอร์เส้นตรง (linear polymer) โดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน การจับเรียงต่อกันอาจจะเป็นรูปหนึ่งรูปใด รูปเดียว หรือผสมกันทั้งสองรูปของ  $BO_3$  กับ  $BO_4$  ก็ได้ ดังตัวอย่างสารประกอบในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สารประกอบโพลิเมอร์เดี่ยวและสารประกอบโพลิเมอร์ผสม

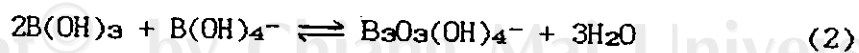
$BO_3$	$BO_3$ and $BO_4$	$BO_4$
$H_3BO_3$	$B_2O_3$	$BPO_4, BAsO_4$
$InBO_3, CaSn(BO_3)_2$	$HBO_2-II$	$CaB_2Si_2O_8$
$Co_3(BO_3)_2$	$KH_4B_5O_{10} \cdot 2H_2O$	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
$Be_2(BO_3)OH$	$CaB_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O$	$Na_2ClB(OH)_4$
$Mg_2B_2O_5, Co_2B_2O_5$	$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$	$CuClB(OH)_4$
$HBO_2-III$		
$Ca(BO_2)_2, NaBO_2,$	mixed coordination groups	
$KBO_2$		
	$BO(OH)_3$ in $Mg[(OH)_3B \cdot O \cdot B(OH)_3]$	
	$BO_2(OH)_2$ in $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	
	$BO_3(OH)$ in $CaBSiO_4(OH)$	

ที่มา : Wells (1962)

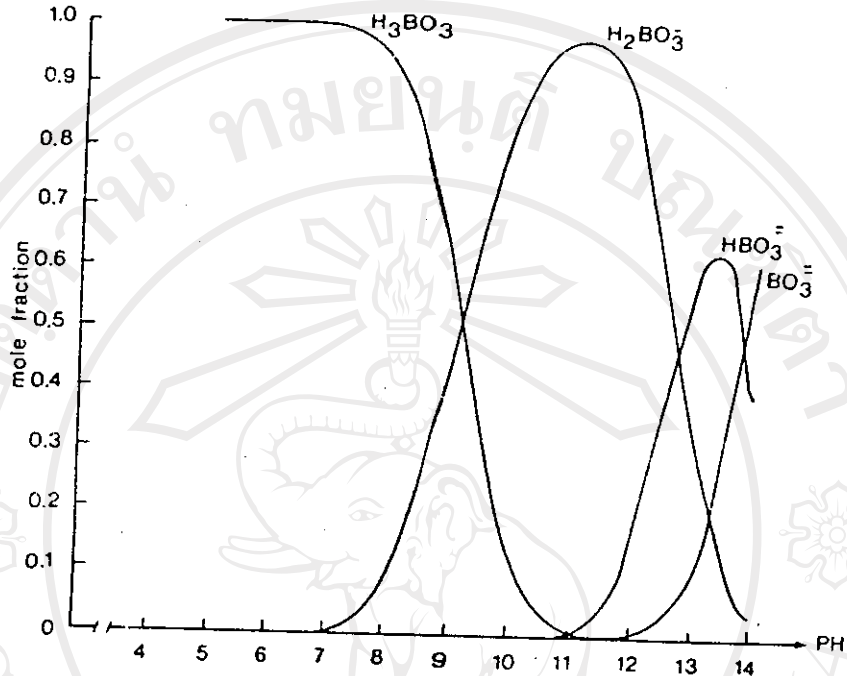
รูปของโบรอนในสารละลายมักจะอยู่ในรูปของกรดโบริก (orthoboric acid) และโบเรตไอออน เนื่องจากกรดโบริก เป็นกรดที่อ่อนมาก ดังนั้นจึงแสดงความเป็นกรดโดยการรับไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ตามทฤษฎีกรด-เบสลิวิส (Lewis theory) ดังสมการที่ 1



ค่าคงตัวของสมดุล (equilibrium constant, K) ของกรดโบริกที่ทำให้เกิดไฮดรเจนไอออน( $\text{H}^+$ ) เป็นลำดับดังนี้  $K_{a1} = 7.3 \times 10^{-10}$ ,  $K_{a2} = 1.8 \times 10^{-13}$ ,  $K_{a3} = 1.60 \times 10^{-14}$  ที่อุณหภูมิ 20 °C จากค่าดังกล่าวข้างต้นสามารถแสดงความสัมพันธ์ของโมลแฟร็กชัน (mole fraction) ของอนุสโมลโบเรตกับความเป็นกรด-เบส (pH) ได้ ดังรูปที่ 1 จากรูปที่ 1 จะเห็นว่า ถ้าความเป็นกรดเบสต่ำกว่า 7 กรดโบริกเกือบทั้งหมดจะอยู่ในรูปของโมเลกุล [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B(OH)}_3$ ] แต่ถ้าความเป็นกรด-เบสสูงกว่า 7 ขึ้นไปก็จะพบ  $\text{B(OH)}_4^-$ ,  $\text{B(OH)}_5^{2-}$  และ  $\text{B(OH)}_6^{3-}$  ตามลำดับ โดยที่อนุสโมลโบเรตจะอยู่ในรูปอิสระ(mononuclear species) เมื่อความเข้มข้นของโบรอนต่ำ [Cotton and Wilkinson (1980) < 0.025 M, Baes and Mesmer (1976) < 0.01 M] แต่ถ้าความเข้มข้นของโบรอนสูงแล้ว อนุสโมลโบเรตก็จะรวมตัวกันเป็นพอลิเมอร์ (polyborate species) ดังตัวอย่างในสมการที่ 2



นอกจากอนุสโมล  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  แล้ว ยังอาจเกิดเป็นอนุสโมล  $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$  และ  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  ได้อีก



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลแทรกชั้นของอนุมูลโบเรตกับความเป็นกรด-เบส  
ที่มา : (สฤษดิ์ , 2526)

Reardon (1976) พบว่า  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  สามารถเกิดเป็นคู่อิออน (ion pair)

ได้กับ Na, Ca, Mg, Sr, Ba โดยมีค่าคงตัวของการแตกตัว (dissociation constant,  $K_a$ ) ดังต่อไปนี้

$$pK_a (\text{MgH}_2\text{BO}_3^+) = 1.625$$

$$pK_a (\text{CaH}_2\text{BO}_3^+) = 1.801$$

$$pK_a (\text{SrH}_2\text{BO}_3^+) = 1.551$$

$$pK_a (\text{BaH}_2\text{BO}_3^+) = 1.493$$

$$pK_a (\text{NaH}_2\text{BO}_3^0) = 0.22 \pm 0.1$$

### วัตถุประสงค์งานเขียนของโบรอนในดิน

แร่ที่มีโบรอนเป็นองค์ประกอบที่พบในธรรมชาติ จะอยู่ในรูปของสารประกอบโบเรต โบโรซิลิเกต โบโรซิลิเฟต คลอโรโบเรต และโบโรฟอสเฟต ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แร่ที่มีโบรอนเป็นองค์ประกอบ

Name	Structure
<b>1. Hydrated Borates</b>	
Kernite (Rasorite)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tincalconite (Mohavite)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Borax (Tincal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgite	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ezcurrite	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertite (Kramerite)	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ulexite (Hayesine, Franklandite)	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Nobleite	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerite	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Frolovite	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Colemanite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Inyoite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Priceite	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(Pandermitte, Cryptomorphite)	
Tertschite	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Ginorite	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoite	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Paternoite	$\text{MgB}_6\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kurnakovite (triclinic)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Inderite (Lesserite) (monoclinic)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Preobrazhenskite	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Hydroboracite	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Inderborite	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Kahborite (Hemtzite)	$\text{KMg}_3\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Larderellite	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborite	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
Veatchite	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatchite	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



ตารางที่ 4 (ต่อ)

Name	Structure
<b>2. Compound Borates</b>	
(with hydroxyl and/or other salts)	
Teepleite	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bandyite	$\text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hilgardite (monoclinic)	$3\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Parahilgardite (triclinic)	$3\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Boracite	$\text{Mg}_3\text{B}_{14}\text{O}_{26} \cdot \text{MgCl}_2$
Fluoborite	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})_3$
Hambergite	$\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})$
Sussexite series	
Sussexite	$(\text{Mn},\text{Zn})(\text{BO}_2)(\text{OH})$
(Ascharite Camellite)	
Szaibelyite	$\text{Mg}(\text{BO}_2)(\text{OH})$
Roweite	$(\text{Mn},\text{Mg},\text{Zn})\text{Ca}(\text{BO}_2)_2(\text{OH})_2$
Seamanite	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)(\text{BO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Wiserite	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_9(\text{OH},\text{Cl})_4$
Lunenburgite	$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cahnite	$\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)$
Sulfoborite	$\text{Mg}_6\text{H}_4(\text{BO}_3)_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Johachidolite	$\text{H}_6\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_5\text{B}_6\text{O}_{20}$
<b>3. Boric Acid</b>	
Sassolite	$\text{H}_3\text{BO}_3$
<b>4. Anhydrous Borates</b>	
Jeremejewite (Eichwaldite)	$\text{AlBO}_3$
Kotoite	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$
Nordenskioldite	$\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$
Rhodizite	$\text{NaKLi}_4\text{Al}_4\text{Bi}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}(?)$
Warwickite	$(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_6$
Ludwigite series	
Ludwigite (Ferroludwigite, Vonsenite)	$(\text{Mg},\text{Fe}^{II})_2\text{Fe}^{III}\text{BO}_3$
Paigeite	$(\text{Fe}^{II},\text{Mg})_2\text{Fe}^{III}\text{BO}_3$
Pinakiolite	$\text{Mg}_3\text{Mn}^{II}\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsite	$(\text{Fe}^{II},\text{Ca},\text{Mg})_4(\text{Fe}^{III}\text{Sn}^{IV})_2\text{B}_2\text{O}_{10}(?)$
<b>5. Borofluorides</b>	
Avogadrite	$(\text{K},\text{Cs})\text{BF}_4$
Ferruccite	$\text{NaBF}_4$



## ตารางที่ 4 (ต่อ)

Name	Structure
<b>6. Borosilicate</b>	
Axinite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$
Bakerite	$8\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2(?)$
Cappelenite	$\text{Ba}, \text{Y}, \text{H}, \text{B}, \text{Si}, \text{O}$ $(\text{B}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})_3(\text{Y}, \text{Ce}, \text{La})_4(\text{BO}_3)_6 \text{Si}_3\text{O}_7^*$
Caryocerite	$\text{Th}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Y}, \text{Ca}, \text{H}, \text{F}, \text{Si}, \text{O}$
Danburite	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Datelite	$2\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Dumortierite	$8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Grandidierite	$11(\text{Al}, \text{Fe}, \text{B})_2\text{O}_3 \cdot 7(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2(\text{H}, \text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$
Homilite	$2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Howlite	$4\text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Hyalotekite	$16(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{F} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Kornerupine	$8\text{MgO} \cdot 6(\text{Al}, \text{B})_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2(?)$
Manandonite	$7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Malanocerite	$\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Y}, \text{Ca}, \text{H}, \text{F}, \text{B}, \text{Si}, \text{O}$ $\text{Ce}_4\text{CaBSi}_2\text{O}_{12}(\text{OH})^*$
Sapphirine	$5\text{MgO} \cdot 6(\text{Al}, \text{B})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(?)$
Searlesite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Serendibite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Tourmaline (A group name including several species)	$\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{H}, \text{F}, \text{B}, \text{Si}, \text{O}$
Elbaite	$\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F})_4^*$
Schorl	$\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4^*$
Dravite	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4^*$
Tritomite	$\text{Th}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{H}, \text{F}, \text{B}, \text{Si}, \text{O}$ $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{B}, \text{Al})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}^*$
Vesuvianite	$\text{Al}, \text{B}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{H}, \text{Si}, \text{O}$ $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$

ที่มา : Greenwood (1973) ; \* Robert et al. (1931)

สำหรับปริมาณเฉลี่ยของโบราณที่พบในเปลือกโลก หิน ดิน และน้ำทะเลนั้น  
แสดงไว้ในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ปริมาณเฉลี่ยของโบราณที่พบในเปลือกโลก หิน ดิน และน้ำทะเล

	ปริมาณของโบราณ (พีพีเอ็ม)
เปลือกโลก (Earth's crust)	10
หินอัคนี - หินแกรนิต (Granite)	15
- หินบะซอลต์ (Basalt)	5
หินตะกอน - หินปูน (Limestone)	20
- หินทราย (Sandstone)	35
- หินดินดาน (Shale)	100
ดิน	7 - 80
น้ำทะเล	4.4

ที่มา : Krauskopf (1979)

จากตารางที่ 5 จะเห็นว่าปริมาณของโบราณมีน้อยมากในหินอัคนี และมีปริมาณเพิ่มขึ้นในหินตะกอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งหินดินดานจะมีปริมาณมากที่สุด เหตุที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะ ในขณะที่ยังมีหินอัคนี เกิดการตกผลึกเป็นหินอัคนี เนื่องจากโบราณซึ่งมีขนาดอะตอมเล็กมาก จึงไม่ค่อยเหมาะสมต่อการเป็นไอออนบวกที่มีโคออร์ดิเนชันเลขสี่หรือหกและออกทึ่ตรีออล (octahedral) ซึ่งเป็นโครงสร้างของแร่ซิลิเกต ดังนั้นโบราณ

จึงตกค้างอยู่ในสารละลายหินหนืดที่เหลือ พร้อมกันนี้โบริอนที่ละลายอยู่ในสารละลายหินหนืดนั้นสามารถระเหยไปได้ จึงทำให้โบริอนสามารถกระจายออกไปจากแหล่งเดิมได้ ประกอบกับแร่เบเรตที่เกิดขึ้นโดยส่วนใหญ่จะละลายน้ำได้ค้่มาก ดังนั้นจึงพบโบริอนมากในหินตะกอนและในตะกอนที่เกิดในทะเลสาบและทะเล (Krauskopf, 1972; Krauskopf, 1979; Mellor, 1961) นอกจากนี้แร่คินเทียวยสามารถดูดซับโบริอนไว้ได้มาก ทำให้ในบรรดาหินตะกอนด้วยกัน หินดินดานมีปริมาณโบริอนอยู่สูงสุด

จากการจัดอันดับเสถียรภาพ (stability) ของแร่ต่าง ๆ ในหินอัคนีแร่ทัวร์มาลีน (Tourmaline) เป็นแร่ที่ทนทานต่อการสลายตัวมาก (Mitchell, 1964) และจากรายงานการวิจัยของ Graham (1957) ตารางที่ 6 ก็สนับสนุนการจัดอันดับดังกล่าว คือแร่ทัวร์มาลีนไม่ว่าจะละลายในน้ำหรือในสภาพเป็นกรดก็ปลดปล่อยโบริอนออกมาน้อยมาก ในขณะที่แร่ฮาวไลท์ (Howlite) เบคเคอไรต์ (Bakerite) และ โคลมานิต์ (Colemanite) ละลายน้ำได้ค่อนข้างมาก และละลายได้มากขึ้นเมื่ออยู่ในสภาพเป็นกรดหรือมีสารคีเลต (chelating agent) อยู่ด้วย

#### พฤติกรรมของโบริอนในดิน

โบริอนที่ได้จากการสลายตัวของอินทรีย์วัตถุ แร่ดินภาเนดิน รวมทั้งที่ได้จาก

บู่ จะอยู่ในดิน 2 รูปแบบ คือ

##### 1. โบริอนที่ถูกดูดซับอนุภาคที่อยู่ในดิน

โบริอนอาจถูกดูดและ เกิดปฏิกิริยากับผิวของแร่คินเทียวย เหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ และ อินทรีย์วัตถุ ได้ในลักษณะที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งพอจักแบ่งความประ เภทของการดูดได้ดังนี้

1.1 การดูดทางฟิสิกส์ การดูดประ เภทนี้เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นแรงดูดที่ต่ำมากและไม่เฉพาะเจาะจง การดูด

ตารางที่ 6 ปริมาณบรอนที่ออกมาจากรั่ว เมื่อละลายในน้ำ กรด และสารคีเลต

ปริมาณบรอนที่ละลายออกมาจากรั่ว (mg/g)				
	Howlite	Bakerite	Colemanite	Tourmaline
น้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง (distilled water at room temperater)	3.4	11.2	16.9	<0.01
น้ำกลั่นร้อน (hot distilled water in a soxlet distillation)	10.4	17.6	38.5	0.02
IR-20* ที่อิ่มตัวด้วยกรด (H-saturated IR-20)	156.0	138.0	128.0	0.06
แรคินเหนียวหัดนมที่อิ่มตัวด้วยกรด (H-saturated patnum clay)	110.0	100.0	62.0	<0.01
โซเดียมเอ็ดต้า (Sodium EDTA)	101.0	125.0	88.0	0.16

\* IR-20 คือ เรซินแอมเบอร์ไลต์สังเคราะห์ (synthetic resin amberite)

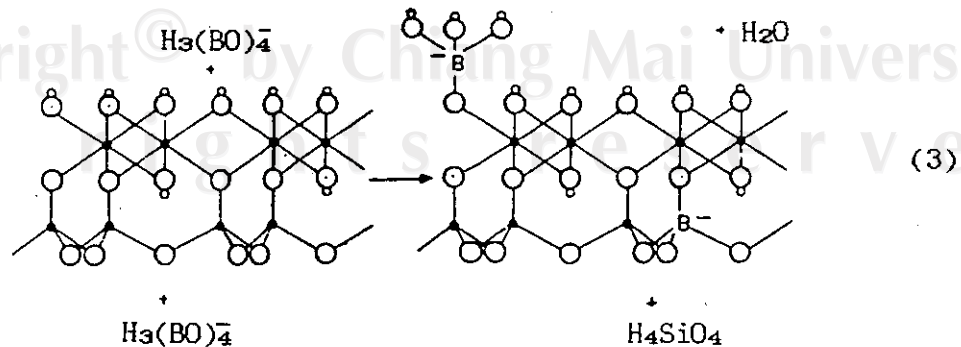
ที่มา : Graham (1957)

ประเภทนั้นจะเกิดขึ้นในสภาพที่ทรงปริมาตรมีประจุสุทธิเป็นศูนย์ ซึ่ง เป็นช่วงที่ความเป็นกรด-เบสของดินค่ากว่า 7

1.2 การดูดไอออน การดูดประเภทนี้เกิดจากแรงดูดระหว่างประจุไฟฟ้าบวกกับประจุไฟฟ้าลบ การดูดประเภทนี้จะมีแรงดูดสูงกว่าการดูดทางฟิสิกส์ ส่วนแรงดูดจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวนประจุและระยะทางระหว่างไอออนทั้งสอง ถ้าในสภาพที่เหมาะสมแล้ว ไอออนที่ถูกดูดเหล่านั้นก็สามารถแลกเปลี่ยนที่กับไอออนตัวอื่นที่อยู่ในสารละลายดินได้ ดังนั้นถ้าความเป็นกรด-เบสของสารละลายดินสูงกว่า 7 แล้ว ก็จะมีอนุมูลลบเรตเพิ่มมากขึ้นทั้งปริมาณและจำนวนประจุต่ออนุมูล ทำให้เกิดการดูดไอออนมากขึ้นและด้วยแรงสูงขึ้น

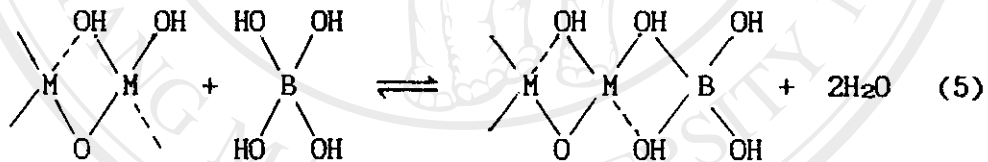
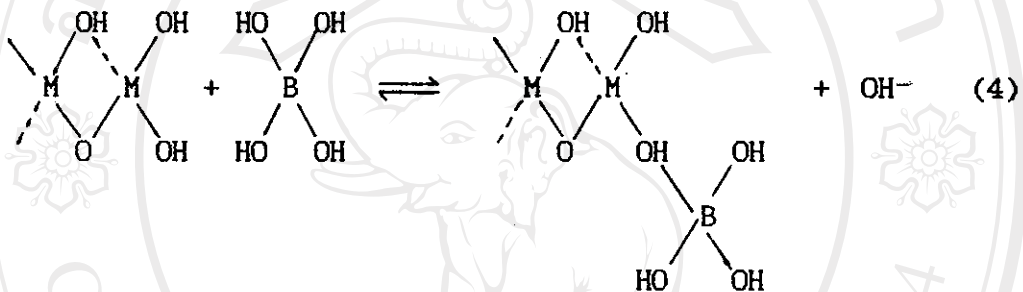
1.3 การดูดทางเคมี การดูดไอออนไว้ที่ผิวของอนุภาคสารโคเวเลนต์นั้น จะ เป็นไปได้โดยเกิดปฏิกิริยาช้า ๆ กับผิวสาร ซึ่งผลที่สุดอนุมูลหรือโมเลกุลที่ถูกดูดก็จะเกิดพันธะติดกับโครงสร้างของสาร ดังนั้นการดูดประเภทนี้จะมีแรงดูดสูง การผันกลับของปฏิกิริยาก็ เป็นไปได้ยาก ดังนั้นอนุมูลก็จะถูกดูดโดยปรีชาย การดูดโบรอนโดยวิธีการดูดทางเคมีนี้สามารถแบ่งออก เป็นคร่าว ๆ ตามชนิดของสารประกอบที่ดูด 3 ชนิด คือ

1.3.1 การรวมตัวกับแร่ดินเหนียว โบรอนซึ่งสามารถเรียงตัวกับออกซิเจนเป็นการจัดเรียงตัวแบบเพอร์ซึคโตรอนนั้น สามารถแทนที่กลุ่มไฮดรอกซิลบนผิวแร่ดินเหนียวได้ และยังสมารถที่จะไปเกาะที่ขอบที่แตกหักทางด้านเพอร์ซึคโตรล ดังนั้นการที่ 3 จากตำแหน่งนี้โบรอนสามารถที่จะถูกฝังเข้าไปในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวเมื่อมีการเจริญของผลึกแร่ดินเหนียวต่อไป



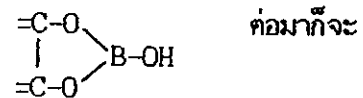
1.3.2 การรวมตัวกับเหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างของสารประกอบที่เกิดการรวมตัวกันของ เหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์กับโบรอน ได้แก่  $2Al_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 11H_2O$ ,  $Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$  และ  $3Fe_2O_3 \cdot 4B_2O_3 \cdot 15H_2O$  ซึ่งเป็นสารประกอบที่เกิดในสภาพที่เป็นกรด (Sims and Bingham, 1968a) สำหรับรูปแบบการรวมตัวของ เหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ อาจเป็นได้ดังนี้

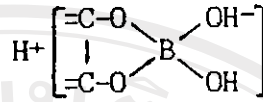


1.3.3 การรวมตัวกับสารอินทรีย์ โบรอนสามารถเกิดสาร

ประกอบเชิงซ้อนได้กับสารอินทรีย์กลุ่มที่มีหมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ (dihydroxy or diol compound) สำหรับรูปแบบการรวมตัวน่าจะเป็นการรวมตัวของโบรอนกับสารอินทรีย์กลุ่มที่มีหมู่กรดอัลฟาไฮดรอกซี (alpha hydroxy acid) ยกตัวอย่างเช่นกลุ่มของ เบนซีนที่มี ortho ไดไฮดรอกซี หรือกลุ่มของสารออลิฟาติกที่มีหมู่อัลฟาไฮดรอกซี (ortho dihydroxy derivative of benzene or alpha hydroxy aliphatic acid) (Parks and White, 1952) โดยเริ่มแรกจะมีการรวมตัวเกิดเป็น

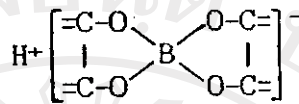


เปลี่ยนไปเป็นกรดที่มีการแตกตัวขั้นแรก



เมื่อมีโมเลกุลใหม่

เข้ามาทำปฏิกิริยาอีก ก็จะเกิดเป็น



ซึ่งสามารถแสดงความ

เป็นกรดที่แรงขึ้นกว่ากรดบริกเคิม โดยสมบัติเช่นนี้ก็พบได้จากสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดบริกเคิมกับแมนนิทอล (mannitol) ที่ให้ค่า  $pK_a$  ลดลงจาก 9.19 เป็น 5 (สพจน์, 2526)

## 2. โบรอนในสารละลาย

โบรอนในส่วนนี้จะเป็นส่วนที่เหลืออยู่ในสารละลาย หลังจากที่มีบางส่วนถูกดูดซับโดยดินแล้ว โดยที่ส่วนนี้จะเป็นส่วนที่พืชสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ทันที โดยทั่วไปในดินที่ทำการเกษตรส่วนใหญ่ที่อยู่ในเขตชุ่มชื้น จะมีโบรอนในดินที่ละลายน้ำได้ประมาณ 0.1 ถึง 3 พีพีเอ็ม แต่ถ้าเป็นดินในเขตแห้งแล้งซึ่งมีการสะสมของพวกเกลือแร่โบรอนปริมาณโบรอนในดินที่ละลายน้ำได้จะค่อนข้างสูงมาก จนอาจถึง 1,000 พีพีเอ็ม ก็มีรายงานมาแล้ว (Fleming, 1980)

**ลักษณะสมบัติของดินที่มีผลต่อพฤติกรรมของโบรอนในดิน**

### 1. ชนิดและปริมาณของแร่ดินเหนียว

โดยทั่วไป จะพบว่ามีการเคลื่อนที่ของโบรอนในดิน เนื้อหามากกว่าในดินเนื้อละเอียด และปริมาณโบรอนในดินเนื้อหยาบมีน้อยกว่าในดินเนื้อละเอียด ซึ่งก็เป็นการบ่งบอกถึง ความสามารถในการดูดซับโบรอนของดินเนื้อละเอียดว่าดีกว่าดินเนื้อหยาบ (Kubota et al., 1948; Wear and Patterson, 1962; Gupta, 1978; Mezumen and Karen, 1981; Pinyerd et al., 1984) จากการตรวจสอบเอกสารของ Goldberg and Glaubig (1986) ได้สรุปว่า ลำดับของการดูดซับโบรอนของแร่ดินเหนียว



ชนิดต่าง ๆ เป็นดังนี้ เครโอลินต์ < มอนต์มอริสไลน่ < อิลไลต์ แต่ผลการทดลองของ Goldberg and Glaubig (1986b) จะออกมาเป็นลำดับการดูดซับนี้ เครโอลินต์ < อิลไลต์ < มอนต์มอริสไลน่ ซึ่งเขาทั้งสองได้อธิบายว่า ความไม่สอดคล้องเนื่องมาจากการใช้ตัวอย่างแร่ดินเหนียวที่บริสุทธิ์ 100 % ในการทดลองของเขานั่นเอง

ตำแหน่งการดูดซับของแร่ดินเหนียวคาดว่าจะมี 2 ตำแหน่ง คือบนผิว (planar) และที่ขอบ (edge) ของแผ่นแร่ดินเหนียว แต่โครงสร้างบนผิวและขอบของแผ่นแร่ดินเหนียวแตกต่างกันมาก โดยที่ขอบของแผ่นแร่ดินเหนียว จะมีความสมบูรณ์ของการจับตัวของอะตอมองค์ประกอบน้อยกว่าตำแหน่งที่ผิวแร่ดินเหนียวเอง ดังนั้นบริเวณจึงน่าจะถูกครอบงำที่ขอบของผลึกแร่ดินเหนียวมากกว่าบนผิวของแผ่นแร่ดินเหนียว โดยอาจแทนที่ (substitute) กลุ่มไฮดรอกซิลที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างแร่ดินเหนียวที่ตำแหน่งขอบผิว หรือแทนที่กลุ่มซิลิกอนหรืออลูมิเนียมเพระฮิดรอลตรงตำแหน่งขอบโครงสร้างของแร่ Goldberg and Glaubig (1986b) อ้างถึงผลงานของ Jasmund and Linder (1973) ว่าเขาทั้งสองสังเคราะห์แร่เครโอลินต์ มอนต์มอริสไลน่ และอิลไลต์ ที่มีบริเวณอยู่ด้วย จากนั้นก็ตรวจสอบโครงสร้างของแร่ที่สังเคราะห์ พบว่ามีบริเวณเพระฮิดรอล ในอิลไลต์และมอนต์มอริสไลน่ แต่ไม่พบในเครโอลินต์ ดังนั้นเขาทั้งสองจึงสรุปว่า บริเวณเพระฮิดรอลสามารถแทนที่อลูมิเนียมเพระฮิดรอลมากกว่าที่จะเป็นซิลิกอนเพระฮิดรอล Karen et al. (1981) ก็พบว่า พื้นที่บริเวณที่ถูกคว่ำไว้ทั้งหมดโดยวิธีเค็ม มอนต์มอริสไลน่มีปริมาณน้อยมาก เมื่อเทียบกับพื้นที่ว่างทั้งหมดของมอนต์มอริสไลน่ ซึ่งเขาก็สรุปว่าบริเวณ น่าจะถูกครอบงำที่ขอบของแร่ดินเหนียวมากกว่าบนผิว ต่อมา Karen and Talpaz (1984) ก็สนับสนุนข้อสรุปดังกล่าว โดยพบว่า การทำให้มอนต์มอริสไลน่ แดกหักมีขนาดเล็กลงทำให้สามารถดูดซับได้มากขึ้น นอกจากนี้การที่อิลไลต์สามารถดูดซับบริเวณไว้ได้มากกว่ามอนต์มอริสไลน่ ทั้ง ๆ ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า ก็แสดงให้เห็นว่าบริเวณน่าจะถูกครอบงำที่ขอบแผ่นแร่ดินเหนียวมากกว่าบนผิว โดยบริเวณจะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอลูมิเนียมเพระฮิดรอลซึ่งมีอยู่ เป็นปริมาณมากในอิลไลต์

## 2. เซสควิออกไซด์ (Sesquioxides)

Sims and Bingham (1967) พบว่าการใช้กรดชะล้างมอนต์มอริลไลนส์ ซึ่งทำให้เหล็กและอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ถูกกำจัดออกไป มีผลทำให้การดูดซับได้น้อยกว่า เวอร์มิคิวไลต์และเคลอไลนส์ที่ใหม่ได้กำจัดเหล็กและอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ออกไป เขาทั้งสองก็สรุปว่า เหล็กและอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ซึ่งปรากฏในหลีบหรือเป็นสารเจือปนในแร่ดินเหนียว จะตอบสนองต่อการดูดซับอน ต่อมาในปี 1968 เขาทั้งสองก็ได้ศึกษาเรื่องนี้ต่อพบว่า เหล็กและอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์สามารถที่จะดูดซับอนไว้ได้จริง กล่าวคืออลูมิเนียมไฮดรอกไซด์สามารถที่จะดูดซับอนไว้ได้มากกว่าเหล็กไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากไฮดรอกไซด์ที่เป็นตัวสำคัญในการเกิดการดูดซับอนนั้นจะมีอยู่ค่อนข้างสูงในตะกอนอลูมิเนียม แต่ไฮดรอกไซด์นี้จะมีอยู่ค่อนข้างน้อยในตะกอนของเหล็ก ซึ่งเป็นที่เชื่อกันว่าตะกอนของเหล็กนั้นจะเป็นรูปผสมระหว่างออกไซด์และไฮดรอกไซด์ และตะกอนผสมนี้จะยิ่งเป็นรูปออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ในขณะที่ตะกอนของอลูมิเนียมนั้นโดยส่วนใหญ่ยังคงรูปอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์อยู่ นอกจากนี้แล้ว เหล็กหรืออลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่ตกตะกอนใหม่ ๆ ก็สามารถที่จะดูดซับอนไว้ได้มากกว่า เหล็กหรืออลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เก่ามากขึ้น ซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดลองของ Hatcher et al. (1967) สำหรับเหตุผลที่เหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ดูดซับอนได้น้อยลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้คือ เมื่อเวลาผ่านไป เหล็กหรืออลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่ตกตะกอนใหม่จะเปลี่ยนจากอสัณฐาน (amorphous) ไปเป็นรูปผลึก (crystal) ที่สมบูรณ์ขึ้นเรื่อย ๆ (Lindsay, 1979) และจากการทดลองการดูดซับอนของแร่เหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์ชนิดต่าง ๆ โดย Goldberg and Glaubig (1985) สรุปได้ว่า การดูดซับอนจะลดลงตามความสมบูรณ์ของผลึกแร่ เนื่องจากแร่ที่เป็นผลึกมากขึ้นจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยลง ทำให้มีตำแหน่งที่ใช้ดูดซับอนลดลงตามไปด้วย นอกจากนั้น Sims and Bingham (1978b) ยังพบต่อมาอีกว่าการเคลือบมอนต์มอริลไลนส์และเคลอไลนส์ด้วยอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ รวมทั้งการเคลือบมอนต์มอริลไลนส์ด้วยเหล็กไฮดรอกไซด์ทำให้มีการดูดซับอนเพิ่มขึ้น ซึ่ง เขาก็สรุปว่า เหล็กและอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่

เคลื่อนอยู่บนแร่ดินเหนียวมีบทบาทในการดูดซับมากกว่าชนิดของแร่ดินเหนียว แต่ศึกษ  
 วนานแร่ดินเหนียวบางชนิด อย่างไรก็ตาม Karen and Gast (1983) ซึ่งทดลองผสม  
 อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์กับแร่มอนต์มอริลลันต์ 2 แบบ คือแบบกายภาพและแบบเคมี พบว่า  
 การผสมทางเคมีซึ่งคาดว่าทำให้อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เข้าไปอยู่ระหว่างหลืบของแร่ดินเหนียว  
 มีการดูดซับได้น้อยกว่าการผสมทางกายภาพ ดังนั้นเขาจึงเสนอว่า อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์  
 ที่เข้าไปอยู่ในหลืบของแร่ดินเหนียวน่าจะไม่มีบทบาทในการดูดซับ

### 3. อินทรีย์วัตถุในดิน

บริเวณสามารถรวมตัวกับอินทรีย์วัตถุในดินได้ ดังนั้นปริมาณของอินทรีย์วัตถุใน  
 ดินจึงมีความสัมพันธ์กับปริมาณบริเวณในสารละลายดินด้วย Berger and Truog (1945)  
 พบว่าในสภาพที่ดินมีความเป็นกรด-เบสอยู่ระหว่างกรดถึง เป็นกลาง ถ้าดินมีปริมาณอินทรีย์  
 วัตถุอยู่สูงจะมีปริมาณบริเวณในสารละลายดินสูงด้วย เช่นเดียวกับ Gupta (1968) ก็พบ  
 ความสัมพันธ์ที่คล้าย ๆ กัน Park and White (1952) แสดงให้เห็นว่าชีวมีสามารถ  
 ดูดซับไว้ได้จริง นอกจากนี้เขายังให้ความเห็นอีกว่าน่าจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง  
 บริเวณและสารประกอบอินทรีย์กลุ่มที่หมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ซึ่งได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้นสาร  
 มัธยม (intermediate product) ที่พบระหว่างการสลายตัวของอินทรีย์วัตถุในดินเช่น  
 กาแลคทอส กลูโคส อลาบินส แมนนิส ฯลฯ จึงเป็นกลุ่มที่ น่าจะดูดซับไว้ เมื่อสาร  
 ประกอบเชิงซ้อนเหล่านั้นสลายตัวในเวลาต่อมา ก็จะมีการคายบริเวณออกมา และ  
 Yermiyaho et al. (1988) ก็พบว่าบัพหัทสามารถที่จะดูดซับไว้ได้เช่นกัน

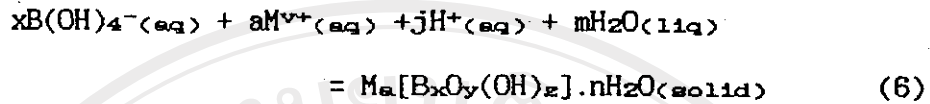
### 4. ความเป็นกรด-เบส

การดูดซับบริเวณในดินจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเป็นกรด-เบสของดิน คือ  
 เมื่อความเป็นกรด-เบสของดินสูงขึ้น ดินก็สามารถที่จะดูดซับบริเวณได้มากขึ้น (Hatcher  
 et al., 1967; Okazaki and Chao, 1968; Mezuman and Karen, 1981;  
 Karen et al., 1984) นอกจากนี้ Bingham et al. (1971) และ Goldberg  
 and Glaubig (1986a) ยังพบอีกว่าการดูดซับบริเวณที่เพิ่มขึ้นตามความเป็นกรด-เบสของ

ดินที่สูงขึ้น จะมีการดูดซับสูงสุดที่ความเป็นกรด-เบสประมาณ 8 - 10 หลังจากนั้นถ้าความเป็นกรด-เบสของดินเพิ่มขึ้นอีกการดูดซับก็จะลดลง ผลของความเป็นกรด-เบสที่มีต่อพฤติกรรมของการดูดซับของแร่ดินเหนียวบริสุทธิ์แต่ละชนิด (Karen and Muzuman, 1981; Karen and Gast, 1981; Karen *et al.*, 1981; Goldberg and Glaubig, 1986b; Karen and Talpaz, 1984) มีแนวโน้มไปในลักษณะเดียวกับดินสำหรับพฤติกรรมของการดูดซับของเหล็กและอลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ (Hatcher *et al.*, 1967; Sims and Bingham, 1968a; Goldberg and Glaubig, 1985) ก็ได้รับผลกระทบจากความเป็นกรด-เบสในลักษณะเดียวกับดิน โดยแสดงการดูดซับสูงสุดที่ความเป็นกรด-เบสระหว่าง 7 - 9 แม้แต่บ่อน้ำก็ยังสามารถดูดซับได้เพิ่มขึ้นเมื่อความเป็นกรด-เบสเพิ่มจาก 7 จนถึง 8.9 (Yermiyaho *et al.*, 1988)

อิทธิพลของความเป็นกรด-เบส ที่มีผลต่อการดูดซับของดินและวัตถุที่เป็นองค์ประกอบของดินดังที่ได้กล่าวมาแล้ว สามารถอธิบายได้ดังนี้ คือในกรณีที่เป็นกรด-เบสต่ำกว่า 7 โบรอนจะอยู่ในรูปของโมเลกุลของกรดโบริก ( $H_3BO_3$ ) เป็นส่วนใหญ่ แต่เนื่องจากในสภาพโมเลกุลที่ไม่มีประจุนี้ กรดโบริกจะถูกดินและวัตถุองค์ประกอบของดินดูดไว้ค่อนข้างยาก ดังนั้นปริมาณการดูดซับจึงน้อย เมื่อความเป็นกรด-เบสเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของโบเรตไฮดรอกไซด์  $[B(OH)_4^-]$  ก็เพิ่มมากขึ้นตาม ปริมาณของโบรอนที่ถูกดูดซับก็จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในกรณีที่ความเป็นกรด-เบสของดินต่ำกว่า 8 ไฮดรอกซิลไอออน ( $OH^-$ ) ไม่ค่อยมีผลในฐานะ เป็นคู่แข่งกับโบเรตไฮดรอกไซด์ต่อการที่จะให้ดินดูดไว้ แต่เมื่อความเป็นเบสสูงขึ้นอีก ปริมาณไฮดรอกซิลไอออนจะมีปริมาณมากพอที่จะ เป็นคู่แข่งกับโบเรตไฮดรอกไซด์ จนมีผลทำให้การดูดซับลดลง

ความเป็นกรด-เบสจะมีผลต่อการละลายและการตกตะกอนของแร่โบเรตของ แอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ท (alkali and alkaline earth borate minerals) โดยจะเห็นได้จากสมการที่ 5 ซึ่งมีไฮดรเจนไอออนเกี่ยวข้องอยู่ในปฏิกิริยา



โดยที่  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $a$  และ  $n$  เป็นสัมประสิทธิ์ของปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric coefficients) ของโบรอน ออกซิเจน ไฮดรอกซิล แคลไฮดรอกไซด์ และน้ำ ในโครงสร้างของแร่เบเรต ตามลำดับ

$v^+$  เป็นเวเลนซ์ของแคลไฮดรอกไซด์และแอลคาไลน์เอิร์ท (alkali and alkaline earth cations, M)

$$-va = (-3x+2y+z)$$

$$j \text{ เป็นจำนวนของโปรตอนที่เข้าทำปฏิกิริยา} = (4x-2y-z)$$

$$\text{และ } m \text{ เป็นจำนวนของโมเลกุลของน้ำที่เข้าทำปฏิกิริยา} = (-4x+y+z+n)$$

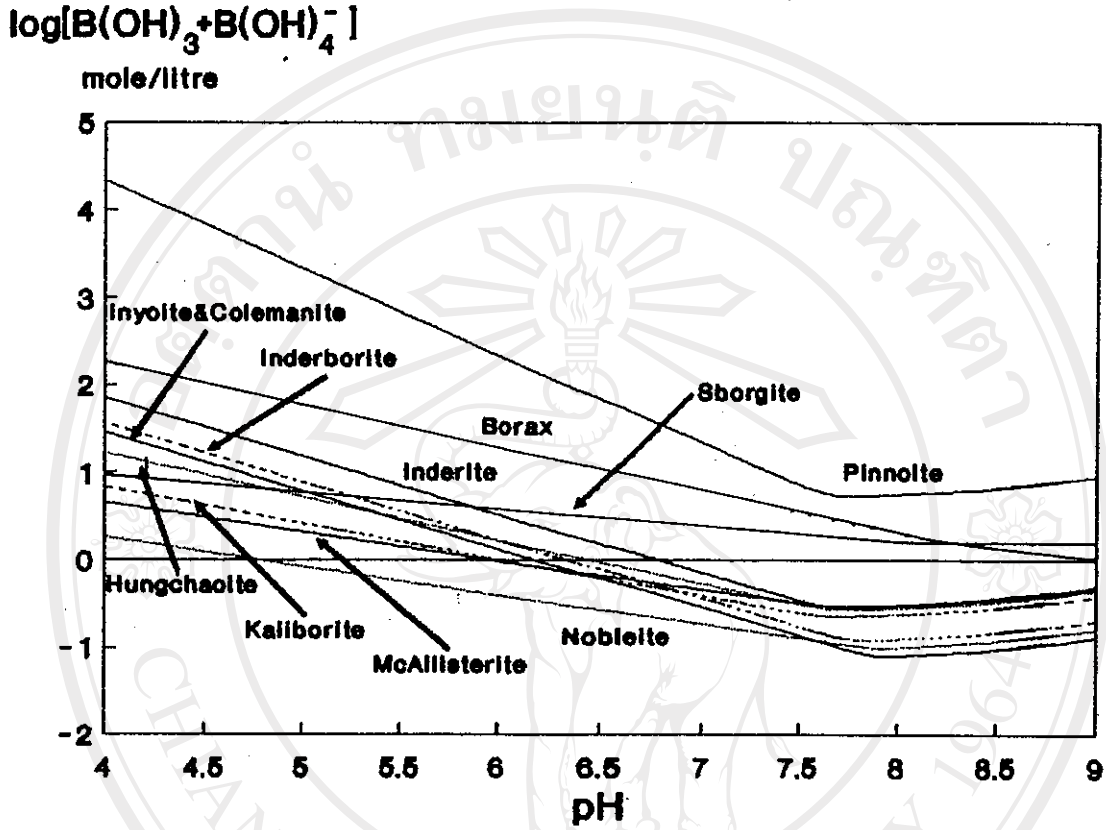
จากค่าพลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy, G) ของปฏิกิริยาในสมการที่ 6 ของแร่เบเรตของแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ท (Mattigod, 1983) สามารถเปลี่ยนให้เป็นค่าคงตัวของสมดุลของปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 7 และจากค่าดังกล่าวสามารถนำมาสร้างกราฟแสดงการละลายของแร่เบเรตซึ่งสมดุลกับแร่ต่าง ๆ ที่ควบคุมการละลาย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2 จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าแร่เบเรตของแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ทส่วนใหญ่จะละลายออกมามาก เมื่อความเป็นกรด-เบสต่ำ แต่จะละลายได้น้อยลง เมื่อความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น จนกระทั่งความเป็นกรด-เบสประมาณ 7.5-7.8 แร่ดังกล่าวจะมีความคงตัวมากที่สุดหรือละลายออกมาน้อยที่สุด หลังจากนั้นถ้าความเป็นกรด-เบสเพิ่มขึ้นไปอีก ก็จะมีการละลายสูงขึ้น ปรากฏการณ์เช่นนี้จะเกิดขึ้นได้กับหินที่อยู่ในเขตแห้งแล้ง ซึ่งมีแร่เบเรตของแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ทสะสมอยู่หรือดินที่มีการเติมปุ๋ยโบรอนในรูปของแร่ต่าง ๆ

ตารางที่ 7 พลังงานเสรีกิ๊บส์ของปฏิกิริยา ( $\Delta G^\circ_r$ ) และค่าคงตัวของสมดุล (K) ของการเกิดแร่บริเวณของแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทบางชนิด

Mineral	Structural formula	$-\Delta G^\circ_r$ , kJ/mole	$-pK_f$
Pinnoite	$Mg[B_2O(OH)_6]$	26.23	4.60
Inderite	$Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$	96.15	16.85
Inyoite	$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$	100.08	17.54
Colemanite	$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$	100.04	17.53
Inderborite	$Ca_{1/2}Mg_{1/2}[B_3O_3(OH)_5] \cdot 6H_2O$	99.70	17.47
Hungchaoite	$Mg[B_4O_4(OH)_6] \cdot 6H_2O$	152.05	26.64
Borax	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$	145.35	25.47
Sborgite	$Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$	227.44	39.85
McAllisterite	$Mg[B_6O_7(OH)_6] \cdot 4.5H_2O$	261.79	45.87
Kaliborite	$H_{1/2}K_{1/2}Mg[B_6O_6(OH)_5] \cdot 2H_2O$	252.76	44.29
Nobleite	$Ca[B_6O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$	272.50	47.75

ที่มา : Mattigod (1983)





รูปที่ 2 การละลายของแร่บริเวณของแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ท ซึ่งสมมูลกับแร่ต่าง ๆ ที่ควบคุมการละลาย\*

\* ค่าของแร่ควบคุมการละลายที่ใช้ในการสร้างกราฟได้มาจาก Lindsay (1979)

K เมื่อ pH < 7.5 ใช้ Soil-K

ถ้า pH > 7.5 ใช้ Microcline ที่สมมูลกับ Kaolinite และ Soil-Si

Ca เมื่อ pH < 7.9 ใช้ Soil-Ca

ถ้า pH > 7.9 ใช้ Calcite ที่สมมูลกับ CO<sub>2</sub> 0.0003 บรรยากาศ

Mg เมื่อ pH < 7.6 ใช้ Soil-Mg

ถ้า pH > 7.6 ใช้ Dolomite-Calcite ที่สมมูลกับ CO<sub>2</sub> 0.0003 บรรยากาศ

Na ใช้ Soil-Na



การใส่ปูนลงไปในดินกรด เพื่อยกระดับความเป็นกรด-เบสของดินให้สูงขึ้นจะทำให้การดูดซับของเพิ่มขึ้นประมาณ 2-5 เท่า (Hatcher *et al.*, 1967) ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในขณะที่ดินกรดได้รับการใส่ปูน ก็คือการแทนที่ของแคลเซียม (Ca) คออลูมินัม (Al) ที่แลกเปลี่ยนได้คงแสดงในสมการที่ 7 หลังจากนี้คออลูมินัมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นใหม่จากปฏิกิริยาซึ่งมีความสามารถที่จะดูดซับได้สูงก็จะดูดซับไว้



เมื่อ X เป็นตำแหน่งที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable sites) ของดิน

นอกจากลักษณะสมบัติของดินดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ก็ยังมีปัจจัยอื่นที่มีอิทธิพลต่อการดูดและคายโพรงในดิน ซึ่งปัจจัยเหล่านั้นได้แก่ อุณหภูมิ ความชื้นและแอนไอออนอื่น ๆ ที่มีอยู่ในดิน การที่ดินถูกทำให้เปียก-แห้งสลับกันหลาย ๆ ครั้ง ก็มีผลทำให้มีการดูดโพรงได้สูงขึ้น (Parks and White, 1952; Biggar and Fireman, 1960; Karen and Gast, 1981) แต่ Gupta (1968) พบว่าไม่มีความแตกต่างในการดูดโพรงของดินที่ใช้ทดลองถึงแม้ว่าจะมีความชื้นต่างกันระหว่าง 50 ถึง 100 % ของความจุสนาม (field capacity) Park and White (1952) เสนอว่าถ้ามีความชื้นเพียงพอและมีสภาพที่เหมาะสมต่อการเพิ่มขึ้นของกิจกรรมจุลินทรีย์ดิน อาจจะทำให้เกิดสภาพการขาดโพรงขึ้นได้ เนื่องจากมีการเกิดของสารประกอบพวกไดโกล (diol) มาก และสารประกอบดังกล่าวสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้กับโพรง ทำให้โพรงอยู่ในสภาพที่ไม่เป็นประโยชน์ชั่วคราวหนึ่ง และต่อมาถ้ามีความชื้นเพียงพอก็จะมีคาร์บอนกิจกรรมของจุลินทรีย์ดินต่อไป ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของโพรงที่เกิดขึ้นถูกย่อยสลายโพรงที่ถูกดูดไว้ก็จะถูกปลดปล่อยออกมา แต่ถ้าความชื้นไม่เพียงพอกิจกรรมของจุลินทรีย์ดินก็จะหยุดชงัก โพรงก็ยังคงถูกดูดต่อไป สำหรับผลของอุณหภูมิต่อการดูดโพรงในดินยังมี

ความขัดแย้งกันอยู่โดย Biggar and Fireman (1960) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 25 °C เป็น 40 °C ทำให้การดูดซับลดลง แต่ Bingham et al., (1971) ทดลองในที่ดินเกิดจากภูเขาไฟ ที่อุณหภูมิ 10 °C และ 40 °C พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การดูดซับไอออนบางชนิดในดินมักจะเป็นไปในแบบของการดูดจำเพาะหรือการดูดทางเคมี (specific sorption or chemical sorption) ซึ่งมักเกิดกับไอออนที่อยู่ในรูปของอนุมูลเชิงซ้อนของออกซิเจนที่เป็นกรดอ่อน เช่นโบรเมตและฟอสเฟต (เห็นพูน, 2528; ไพบูลย์, 2530) และเนื่องจากโครงสร้างของ  $B(OH)_4^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เป็นรูปเพอร์ออกไซด์เหมือนกัน ดังนั้นจึงน่าจะมีการแข่งขันกันในการดูดซับระหว่างไอออนทั้งสอง

#### ไอโซเทอร์มการดูดและการคายโปรตอนในดิน

โดยทั่วไปแล้ว พฤติกรรมการดูดโปรตอนบนพื้นผิวของอนุภาคหรือสมกุลพลวัต (dynamic equilibrium) ระหว่างโปรตอนในสารละลายและที่ถูกดูดซับบนผิวของอนุภาคสาร มักจะถูกอธิบายด้วยไอโซเทอร์มการดูด 2 ชนิด คือ

##### 1. ไอโซเทอร์มการดูดของแลงเมียร์

(Langmuir sorption isotherm)

ไอโซเทอร์มการดูดของแลงเมียร์เกิดมาจากทฤษฎีจลนศาสตร์ (Kinetic theory) การดูดของแก๊สบนผิวของแข็ง (Levine, 1978; Kemp, 1979; Atkin, 1982; Alberty, 1983) โดยมีสมมติฐานดังต่อไปนี้

##### 1.1 การเกาะยึดของแก๊สบนพื้นผิวของของแข็งจะเกิดเพียงชั้นเดียว

(monolayer)

##### 1.2 พื้นผิวของแข็งที่ดูดจะต้องเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous)

เพื่อให้การดูดที่เกิดขึ้นมีแรงเท่า ๆ กันทุก ๆ จุด

1.3 โมเลกุลของแก๊สทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกัน

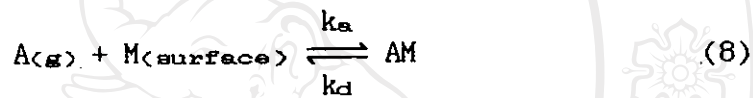
1.4 มีตำแหน่งการดูดที่แน่นอน ทำให้สามารถกำหนดการเกาะยึดใน

ปริมาณสูงสุดได้

ถ้าให้ A เป็นแก๊ส

M เป็นพื้นผิวที่ดูด

$k_a$  และ  $k_d$  เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตราการดูดและการคายตามลำดับ  
ก็สามารถที่จะเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



$$\theta = \frac{\text{ตำแหน่งที่ดูดแล้ว (adsorption sites filled)}}{\text{ตำแหน่งที่ดูดได้ทั้งหมด (adsorption sites available)}} = \frac{Y}{Y_m}$$

$P_A$  = ความดันของแก๊ส A

ดังนั้น อัตราการดูด =  $k_a P_A (1 - \theta)$

อัตราการคาย =  $k_d \theta$

ณ จุดสมดุล อัตราการคายจะเท่ากับอัตราการดูด

ดังนั้น  $k_d \theta = k_a P_A (1 - \theta)$  (9)

จากสมการที่ 9 สามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$\theta = \frac{k_a P_A}{k_d + k_a P_A}$$

ถ้าให้  $K = \frac{k_a}{k_d}$  ดังนั้น

$$\theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A} \quad (10)$$

แทนค่า  $\theta = \frac{Y}{Y_m}$  ลงในสมการที่ 10 จะได้

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

$$Y = \frac{K P_A Y_m}{1 + K P_A} \quad (11)$$

สมการที่ 11 สามารถจัดแปลงไปใช้ได้กับไอออนในสารละลายที่ถูกดูดซับของแข็ง ด้วยการเปลี่ยนให้เป็นรูปดังสมการที่ 12

$$x/m = \frac{b K C}{1 + K C} \quad (12)$$

โดย  $x/m$  เป็นปริมาณไอออนที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของของอนุภาคที่ใช้ดูด

$b$  เป็นปริมาณไอออนที่ถูกดูดไว้ได้สูงสุด

$c$  เป็นความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่สมดุลกับไอออนที่ถูกดูด

## 2. ไอโซเทอร์มการดูดของพรอยคัลลิซ

(Freundlich sorption isotherm)

ไอโซเทอร์มการดูดของพรอยคัลลิซ ได้มาจากการทดลองหาสมการที่เหมาะสม

กับข้อมูลจากการทดลอง (empirical equation) รูปแบบของไอโซเทอร์มการดูด

ของพรอยคัลลิซที่ใช้กับการดูดไอออนในสารละลายเป็นดังสมการที่ 13

$$x/m = k C^{1/n} \quad (13)$$

โดย  $k$  และ  $n$  เป็นค่าคงที่ (empirical constant)

ไอโซเทอร์มการดูดสองสมการดังกล่าว มีผู้นำมาใช้กับการดูดไบรมอนของดิน Okazaki and Chao (1968), Biggar and Fireman (1960) และ Elrashidi and O'Connor (1982) พบว่าการดูดไบรมอนของดินจะเป็นไปตามไอโซเทอร์มการดูดของแลงเมียร์ เฉพาะในกรณีที่มีความเข้มข้นของไบรมอนในสารละลายยังต่ำเท่านั้น ถ้าระดับความเข้มข้นของไบรมอนในสารละลายสูงจะเกิดการ เบี่ยงเบนออกไปจาก ไอโซเทอร์ม ทั้งนี้ เพราะว่า ในขณะที่ความเข้มข้นของไบรมอนในสารละลายต่ำ การดูดไบรมอนของดิน เกิดเพียงชั้นเดียว ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้ใช้ในการสร้างสมการ แต่เมื่อความเข้มข้นของไบรมอนในสารละลายสูงขึ้นเกินระดับหนึ่งแล้ว การดูดจะเพิ่มขึ้นเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ไม่เป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้ ไอโซเทอร์มการดูดของแลงเมียร์จึงไม่อาจจะใช้ได้ต่อไป แต่ไอโซเทอร์มการดูดไบรมอนของดินตามสมการของพรอยคิลิสสามารถใช้ได้ตลอดช่วงของการทดลอง (Elrashidi and O'Connor, 1982)

การคายไบรมอนจากดินเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดไบรมอนของดิน พบว่ามี 2 ชนิด คือ ชนิดแรกไอโซเทอร์มการคายเป็นไปเช่นเดียวกับไอโซเทอร์มการดูด ทำให้คาดว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีการผันกลับได้ (reversible) ซึ่ง Elrashidi and O'Connor (1982) พบในดิน 4 ชนิด จาก 10 ชนิดที่เข้ทดลอง ส่วน Karen and Gast (1981) ก็พบพฤติกรรมเช่นเดียวกัน ในรัชเคียมมอนต์มอริลไลนิต์และแคลเซียมมอนต์มอริลไลนิต์ ส่วนการคายไบรมอนชนิดที่สองนั้น ไอโซเทอร์มการคายเป็นคนละเส้นกับการดูด ซึ่งเป็นลักษณะที่เรียกว่าฮีสเทรีซิส (hysteresis) ซึ่ง Okazaki and Chao (1968) และ Elrashidi and O'Connor พบในดิน ส่วน Yermiyaho et al. (1988) พบในอินทรีย์วัตถุ สำหรับ Goldberg and Glaubig ซึ่งอ้างถึงผลงานของ Harder (1961) ว่าการดูดไบรมอนโดยซิลิเกตและคลอไรต์ไม่สามารถผันกลับได้ ซึ่งตรงกันข้ามกับการดูดไบรมอนของ เคโอไลนิต์และมอนต์มอริลไลนิต์ที่ผันกลับได้