
* 学术争鸣 *

水—汽离子通量的顾函数计算值*

顾 宏 堪

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 作者近十年来在研究痕量金属离子的水—汽界面转移时, 发现宏观热力学无法解释转移机制, 而微观量子化学及键参数与离子转移浓度之间, 却存在函数关系——顾函数。即水蒸发时水汽带出的 Zn^{2+} 等离子浓度 C ($\mu\text{g/L}$), 正相关于比电子亲和常数 I_z/Z (eV) (与水合力相关), 负相关于离子体积 V (\AA^3) 及配位数 N (与水合数相关)。本研究运用顾函数方法进行水—汽离子通量 (F) 计算, 结果表明, 世界海洋的 $F=C \times 0.35 (10^{12} \text{ g/a})$, 黄海的 $F=C \times 0.42 (10^9 \text{ g/a})$, 揭示了自然规律。水汽化学离子浓度测定的可靠性, 已由生物毒性实验证实。

关键词 水汽化学 顾函数 水—汽离子通量

“水汽化学”, 已在中国科学院海洋研究所被创立。其基本内容为, “防吸附物理涂汞电极系统”; 天然水循环中 Zn^{2+} 等痕量离子的“均匀分布规律”及“水—汽定值转移规律”, 后一化学规律为前一地球化学规律的机理; 原始天然水由 Zn^{2+} 等饱和的水蒸气形成; 宏观热力学呈反常而微观量子化学及键参数呈正常——“顾函数”。“水汽化学”, 作为一门科学, 它已具有了自己的概念、方法、规律及理论 (顾宏堪, 1991; 顾宏堪等, 1991; Gu, 1988, 1991; Gu et al., 1984, 1986)。

作者已有的研究表明, 青藏高原长江源头水到长江、东海、太平洋及南极天然水的现场分析数据, 与实验室海—汽模型研究结果, 是一致的, 并且离子浓度与量子化学及键参数间存在函数关系 (顾宏堪, 1991; Gu, 1991)。

本文在水汽化学离子的顾函数计算浓度的基础上, 计算水—汽离子通量, 揭示自然规律。

1 水—汽离子通量的计算

“水汽化学”天然水循环中痕量离子浓度的实测值为 (顾宏堪, 1991; Gu, 1988): Pb^{2+} , $0.030 \mu\text{g/L}$ ($\pm 30\%$, 以下同); Cd^{2+} , $0.080 \mu\text{g/L}$; Bi^{3+} , $0.18 \mu\text{g/L}$; Cu^{2+} , $0.70 \mu\text{g/L}$; Sn^{4+} , $0.99 \mu\text{g/L}$; Zn^{2+} , $5.0 \mu\text{g/L}$ 。

该浓度实测值与化学键参数间的函数关系为 (Gu, 1991):

$$(I_z/Z)/VN = 1/(a + b/C)$$

$$a = 0.627, \quad b = 0.234, \quad R = 0.988, \quad S = 0.0721$$

式中, I_z/Z 为“比电子亲和常数” (与水合力相关); I_z (eV) 为最后电离势; Z 为离子

* 国家自然科学基金资助项目, 49176272 号。顾宏堪, 男, 出生于 1931 年 3 月, 研究员。

收稿日期: 1994 年 10 月 6 日, 接受日期: 1995 年 7 月 20 日。

价数, $V(\text{\AA}^3)$ 为离子体积; N 为配位数 (与水合数相关); $C(\mu\text{g/L})$ 为水汽冷凝水中的离子浓度, 亦为天然水离子浓度; R 为相关系数; S 为标准偏差; a 和 b 为常数。

函数关系 (公式和曲线) 表明, 水蒸发时水汽带出的 Zn^{2+} 等离子浓度 C , 正相关于 I_z/Z 或水合力, 负相关于离子体积 V 及配位数 N 或离子水合数。天然水循环中的痕量离子, 大多数尚没有测定方法, 因而据顾函数计算一些离子的浓度更显得有意义 (Gu, 1991)。

海洋年平均蒸发为 97.3 cm, 它与降水 89.7 cm/a 加上河水注入 7.6 cm/a 相平衡。赤道蒸发可达 200—300 cm/a, 远高于平均蒸发值 (Weihaupt, 1979)。海洋之面积为 $361\,056 \times 10^3 \text{ km}^2$ 。据此, 海水年蒸发体积为:

$$\begin{aligned} V &= 0.973 \times 10^{-3} \text{ km/a} \times 361\,056 \times 10^3 \text{ km}^2 \\ &= 0.35 \times 10^6 \text{ km}^3/\text{a} \end{aligned}$$

世界海洋的水-汽离子年通量为:

$$\begin{aligned} F &= C \times 10^6 \text{ g/km}^3 \times 0.35 \times 10^6 \text{ km}^3/\text{a} \\ &= C \times 0.35 \times 10^{12} \text{ g/a} \end{aligned}$$

式中, $C(\mu\text{g/L})$ 为水汽化学离子的顾函数计算浓度 (见表 1)。 $C(\mu\text{g/L})$ 即 $C \times 10^6 \text{ g/km}^3$ 。

黄海南年平均蒸发为 100 cm, 海表面积为 $417 \times 10^3 \text{ km}^2$, 则黄海南年蒸发体积为:

$$\begin{aligned} V &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ km/a} \times 417 \times 10^3 \text{ km}^2 \\ &= 0.42 \times 10^3 \text{ km}^3/\text{a} \end{aligned}$$

黄海的水-汽离子年通量为:

$$\begin{aligned} F &= C \times 10^6 \text{ g/km}^3 \times 0.42 \times 10^3 \text{ km}^3/\text{a} \\ &= C \times 0.42 \times 10^9 \text{ g/a}。 \end{aligned}$$

2 水-汽离子通量的计算值

根据上述方法计算的水-汽离子通量 $F(10^{12} \text{ g/a})$, 列于表 1 中。 F 值的意义是, 某一离子每年随海水蒸发带入大气的量, 而又随降水全部返回海洋。

3 讨论与结论

“水汽化学”的实验基础为用它的“防吸附物理涂汞电极系统”于阳极溶出分析, 测定了从青藏高原到海洋及南北极的水及雪中的 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} 离子, 并找到了离子浓度 C 与量子化学及键参数间的函数关系, 这是“水汽化学”的理论根据, 即水蒸发为水蒸气时带出 Zn^{2+} 等离子, 为依靠水合力, 是化学键的作用。 Zn^{2+} 等离子分析的可靠性, 不仅在理论上找到函数关系是一种反证, 而更重要的证明是在生物毒性实验中与生物鱼虾等的死亡率相关。而国际通用方法酸化原子吸收法所测的“溶解 Zn”等, 因它包含了无毒的“微粒 Zn”等, 在天然海水分析中难以反映生物学毒性, 加之水样处理过程复杂, 正确性是有限的 (顾宏堪, 1991)。因而, 本文的计算值是可靠的, 当天然水循环中大多数痕量离子尚没有测定方法时, 计算值就更有意义。

参 考 文 献

- 顾宏堪主编, 1991, 渤海东海海洋化学, 科学出版社(北京), 1—500。
 顾宏堪等著, 1991, 天然水循环中的痕量金属离子, 海洋出版社(北京), 1—107。
 Gu Hongkan, 1988, International Conference TML, Abstracts, Canada, pp.32—33。
 Gu Hongkan, 1988, International Conference JOA, Abstracts Mexico, p. 40。
 Gu Hongkan, 1991, The International Symposium ISMY—II, Abstracts, Qingdao, p. 31。
 Gu Hongkan et al., 1984, *C. J. Oceanol. Limnol.*, 2 (2): 125—132。
 Gu Hongkan et al., 1986, *Acta Oceanologica Sinica*, 5: 229—234。
 Weihaupt, J. G., 1979, *Exploration of the Oceans*, Macmillan Publishing Co. (New York), 589 pp.

WATER—WATER VAPOR ION FLUX CALCULATED BY GU'S FUNCTION

Gu Hongkan

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Abstract Gu's function (Gu, 1991) was

$$\frac{I_z}{Z} \frac{1}{VN} = \frac{1}{a + \frac{b}{C}}$$

$$a = 0.627, \quad b = 0.234, \quad R = 0.988, \quad S = 0.0721$$

where $\frac{I_z}{Z}$ is specific electron affinity constant (related with hydration force), I_z (eV)

is last ionization potential, Z is ion valence, V (\AA^3) is ion volume, N is coordination number (related with hydration number), C ($\mu\text{g/L}$) is ion concentration in condensed water of water vapor, R is correlation coefficient, S is standard deviation, a and b are constants. Flux $F = C \times 0.35$ (10^{12} g/a) in world oceans and $F = C \times 0.42$ (10^9 g/a) in the Yellow Sea.

The reliability of the determined ion concentration has been proved by Gu's Function and biological toxicity. The relative model between Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration and organisms death rate shows that it is increase in organisms death rate with increase in Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration.

"Water Vapor Chemistry" is a great discovery in chemistry, especially Gu's Function of bond parameter and its corresponding to the potential energy function in Schrodinger equation of quantum mechanics.

Hongkan Gu established the "Anti-adsorption physically coated mercury film electrode system" and used it to discover the "Homogeneous distribution of trace metal ions in natural water cycle" and "Water—water vapor constant transfer of

trace metal ions in nature”, and established the new science “Water Vapor Chemistry”. In 1991, he discovered the function between “Water Vapor Chemistry” ion concentration and “Quantum Chemistry” bond parameter. The Gu’s Function shows that the ion concentration (C , $\mu\text{g/L}$) taking by water vapor while to evaporate water is positive correlation to “specific electron affinity constant” (I_z/Z) and negative correlation to “Ion Volume” (V) and “Coordination Number” (N), which means that the ion concentration of zinc etc (Zn^{2+}) in water vapor carried by water evaporation is positive correlation to hydration force and negative correlation to ion volume and ion hydration number. Recently, Gu discovers that Gu’s Function of bond parameter $[(I_z/Z)/VN]$ corresponds to the electron potential energy function ($Z'e^2/r$) in Schrodinger equation.

This correlation shows that Gu’s Function has the basic of quantum mechanics and has the micro mechanism of quantum chemistry in carry of zinc etc ion by water vapor. The new science “Water Vapor Chemistry” established by Gu has its theoretical basic and level. In Gu’s Function, to use “Ion Volume and Coordination Number” is better than only to use “Ion Radius” and is better agree with the water–water vapor transfer in nature. The chemical problem is not only the force problem, how to use the Schrodinger equation to the chemical bond is not simple.

Key words Water vapor chemistry Gu’s Function Water–water vapor ion flux