

乌梁素海重金属在冰-水介质中迁移的微观机理

孙 驰¹, 王 俊¹, 史小红², 吴 用³, 王 浩¹, 张亚峰¹, 姜卜源¹

(1. 郑州工程技术学院 土木工程学院, 河南 郑州 450053; 2. 内蒙古农业大学 水利与土木建筑工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010018;
3. 河南农业大学 资源与环境学院, 河南 郑州 450002)

摘要:为探究乌梁素海重金属在冰-水介质中迁移的微观机理,对冰封期乌梁素海不同重金属(Fe、As、Cr、Cu、Zn、Mn、Cd、Hg、Pb)水样进行室内单向结冰模拟,总结重金属在冰体和冰下水体中的分布特征,并根据第一性原理进行结合能计算,从结合能的角度分析其微观机理。结果表明:各重金属与水体的结合能均大于与冰体的,表明重金属在水体中比在冰体中更稳定,驱使重金属从冰体向冰下水体迁移。

关键词:重金属;冰-水双介质;微观机理;第一性原理;结合能;乌梁素海

中图分类号:TV213.3 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1000-1379.2024.04.014

引用格式:孙驰,王俊,史小红,等.乌梁素海重金属在冰-水介质中迁移的微观机理[J].人民黄河,2024,46(4):86-91.

Microscopic Mechanism of Heavy Metals Migration in Ice Water Medium in Lake Ulansuhai

SUN Chi¹, WANG Jun¹, SHI Xiaohong², WU Yong³, WANG Hao¹, ZHANG Yafeng¹, JIANG Buyuan¹

(1. College of Civil Engineering, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450053, China;

2. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China;

3. College of Environment and Resources, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to explore the microscopic mechanism of heavy metals migration in ice water medium of Lake Ulansuhai, indoor unidirectional icing simulation was carried out on water samples of different heavy metals (Fe, As, Cr, Cu, Zn, Mn, Cd, Hg, Pb) in Lake Ulansuhai during the icebound period, and the distribution characteristics of substances in the ice layer and sub ice water layer were summarized. The calculation was carried out according to the first principle, and its microscopic mechanism was analyzed from the perspective of binding energy. The binding energy of heavy metals with water is greater than the binding energy of heavy metals with ice. A large binding energy means that heavy metals are more stable in water. That is to say heavy metals are more stable in water than in ice, driving them to migrate from ice layer to sub ice water layer.

Key words: heavy metal; ice-water double phase medium; microscopic mechanism; first principle; binding energy; Lake Ulansuhai

内蒙古乌梁素海具有寒旱区典型的气候特征,是当地农田退水、工业废水和生活污水的唯一承泄区^[1],每年大约有 5 亿 m³ 农田退水、2 亿 m³ 工业废水与生活污水携带着铅、汞、砷、铬、镉等重金属排入乌梁素海^[2]。乌梁素海位于黄河“几”字弯顶部,承担着黄河水量调节、水质净化、防凌防汛等重要功能,属我国北方多个生态功能区的交错区,被称为黄河生态安全的“自然之肾”。每年 11 月中旬随着冷空气过境、气温降低,乌梁素海水体开始结冰,次年 1 月下旬冰厚达到最大,3 月中旬开始融化。当湖泊处于冰封期时,重金属在冰下水体中的浓度远大于非冰封期湖泊水体中的,尤其是汞在冰下水体中的浓度超出Ⅲ类水标准,在入湖口超出Ⅴ类水标准^[3]。因此,冬季乌梁素海冰下水体中重金属的浓度分布更值得被关注,探究乌梁素海冰-水介质中重金属迁移机理具有重要意义。

目前关于乌梁素海污染物多介质迁移的研究较

多,Liu 等^[4]利用改进的 QWASI 逸度模型模拟了乌梁素海重金属在冰封期和非冰封期冰、水、泥介质间的迁移和归趋行为;Zhang 等^[5]通过分析乌梁素海水体和冰体中 TDS 的含量,探讨了 TDS 在结冰过程中的迁移机理,并将其应用到牧区水处理中;吕宏洲等^[6]通过模拟乌梁素海总氮、总磷、重金属等污染物在不同结冰温度和不同初始浓度条件下的分布情况,摸清了污染物在冰-水介质中的分布特征。以上对乌梁素海冰-

收稿日期:2023-09-25

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(22A170022, 23A630014, 22A410004);河南省科技攻关项目(222102320447, 222102320383);河南省高等教育教学改革研究与实践重点项目(2021SJGLX295);河南农业大学科技创新基金资助项目(KJCX2020C05);郑州工程技术学院重点学科建设项目

作者简介:孙驰(1990—),女,吉林白城人,讲师,博士,研究方向为河湖湿地水环境保护与生态修复

通信作者:王俊(1967—),男,湖北孝感人,教授,研究方向为流体力学在土木工程及环境治理工程中的应用

E-mail:js99wj@163.com

水介质的研究只是从污染物的迁移、室内模拟试验等方面展开,对于污染物微观层面上迁移机理的研究还很欠缺。能量是推动物质运动的驱动力,冻融过程中伴随着能量的变化,所形成的势梯度必然引起物质迁移。近年来,随着计算机技术的发展,基于第一性原理的物质的能量计算得以广泛应用^[7],主要集中在固体材料的电子结构、原子空间位置选择和材料特性预测等方面^[8-10],是研究新型材料和探究材料性能的重要手段。污染物在冰-水介质中的迁移必然会有能量的变化,鉴于此,笔者将第一性原理引入湖泊环境研究中,把冰体和水体两种介质看作材料进行计算分析,确定重金属在冰-水介质中的稳定性即结合能,从而在已有研究基础上^[11]更全面阐释重金属在冰-水介质中的迁移机理,以期探究重金属以及其他污染物迁移机理提供新思路和研究手段。

1 材料与方法

1.1 试验装置与设计

采用自制的一维单向结冰模拟器(专利号:ZL 2014 2 0687278.6,见图1)直观地模拟自然界湖泊水体自上而下的结冰状态。该模拟器由大小两个嵌套的空心圆柱体组成,内部小柱体敞口,用于放置试验水样。圆柱体之间、底部填充保温材料,使圆柱壁和柱底不能进行热量交换,确保冷能量只能从小柱体上部敞口处向下传递,以此模拟湖泊在自然条件下自上而下的结冰过程。小柱体可以从大柱体中取出,因此结冰后冰柱易于脱出,同时方便清洗。柱体中的压力接近自然状态下湖泊环境中的压力,为了缓解结冰过程中冰体膨胀产生的压力,小柱体底部设置活塞。试验在低温冷库中进行^[12]。

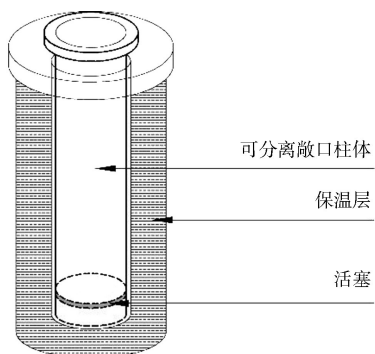


图1 单向结冰模拟装置

在对乌梁素海多年水环境监测的基础上,根据其环境特征设计室内模拟试验。为了分析初始浓度、环境温度、pH值对重金属在湖泊环境中迁移的影响而不

受复杂湖泊环境系统其他因素的干扰,选取湖泊水体中常见的重金属种类(铜 Cu、铁 Fe、锰 Mn、锌 Zn、铅 Pb、镉 Cd、铬 Cr、汞 Hg、砷 As)自制水样。在超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)中加入重金属标准物质作为试验水样(见表1)。乌梁素海 1977—2015 年平均最低气温约为-22.2℃,因此结冰温度分别设置为-15、-25℃,pH值分别设置为5、11。依据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),乌梁素海水体为V类水^[13],为了减小试验误差,将试验水样的一个重金属初始浓度(C_1)设置为地表水V类水标准限值,以及集中式生活饮用水地表水源地补充项目中铁、锰的标准限值,另一个重金属初始浓度(C_0)各重金属全部设置为10 mg/L。

表1 试验用标准物质的初始浓度

重金属(样品编号)	C_1	C_0
铜(GSB04-1725-2004)	1.0	10.0
铬(GSB04-1723-2004)	0.1	10.0
汞(GSB04-1729-2004)	0.001	10.0
砷(GSB04-1714-2004)	0.1	10.0
铁(GSB04-1726-2004)	0.3	10.0
锰(GSB04-1736-2004)	0.1	10.0
锌(GSB04-1761-2004)	2.0	10.0
铅(GSB04-1742-2004)	0.1	10.0
镉(GSB04-1721-2004)	0.01	10.0

乌梁素海 2012—2016 年冰封期冰厚为水深的 1/3~1/2^[14],因此将配置好的水样(2 L)倒入单向结冰模拟器,当水样的结冰体积为总体积的 1/2 时取出。收集冰芯,融化后测定各重金属的浓度。每组处理做3个平行样。采用分配系数 K 来表征不同重金属物质在水体结冰过程中由冰体向水体中的排出效应。分配系数计算公式:

$$K = \frac{C_s}{C_L} \quad (1)$$

式中: C_s 为冰中重金属的浓度, C_L 为冰下水中重金属的浓度。

1.2 计算方法

能量的变化驱动物质的运动,探究湖泊污染物迁移机理,需要明确污染物在两种环境下的能量,将冰、水介质看作两种材料,根据冰、水、污染物的结构及其物理参数进行计算得到能量值。结合能是单个原子(体系)结合成相应材料时所释放的能量。释放的能量越大材料越稳定。将重金属离子在冰体中和水体中的结合能计算出来,用结合能的大小来判断重金属离子在两种介质中的稳定性。本文研究计算选取第一性原理基于密度泛函理论的维也纳从头算模拟软件包

(VASP),交换关联的相互作用采用广义梯度近似(GGA)中的PBE泛函,平面波截断能取400 eV。晶格常数和原子位置使用共轭梯度方法完全优化至原子间的力小于0.05 eV/Å,能量收敛标准取10⁻⁵ eV,采用2×2×1的Monkhorst-Pack k点网格法对布里渊区进行积分。

为了比较重金属在冰体、水体中的结合能,在计算时建立了冰体与水体两个模型。重金属与水体结合能E的计算公式为

$$E = [E(H) + E(W)] - E(H + W) \quad (2)$$

式中:E(H+W)为重金属离子H与液态水分子W形成作用体系时平衡几何构型的能量,E(H)、E(W)分别为重金属离子H、液态水分子W单独存在时平衡几何构型的能量。

重金属离子与冰体结合能E的计算公式为

$$E = [E(H) + E(I)] - E(H + I) \quad (3)$$

式中:E(H+I)为重金属离子H与冰体I形成作用体系时平衡几何构型的能量,E(I)为冰体I单独存在时平衡几何构型的能量。

2 试验结果及分析

水环境问题复杂多样,特别是湖泊水环境。影响水环境结冰的因素有很多,比如溶液初始浓度、溶液pH值、环境温度等。为探究重金属在冰-水介质中的迁移机理,运用自制的单向结冰模拟器,通过模拟湖泊的结冰过程,摸清不同初始浓度、溶液pH值、环境温度条件下各重金属在冰-水介质中的迁移规律,通过分配系数来表征重金属在环境介质中的分布,同时明确重金属在水体和冰体中的微观模型。

不同初始浓度下重金属在冰体中的浓度分布见图2。由图2可以看出,初始浓度越大,冰体中重金属浓度越大,同种重金属的分配系数越小;同一初始浓度下,不同种类重金属在冰体中的浓度存在显著差异,其浓度由大到小为Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb。

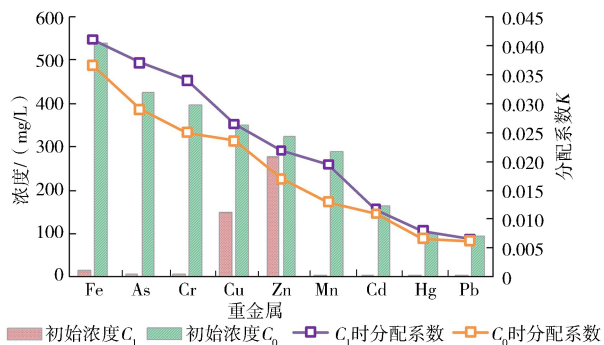


图2 不同初始浓度下重金属在冰体中的浓度分布

实验室模拟湖泊结冰过程,当初始浓度为10 mg/L

、温度为-25℃,pH值分别为5、11时,各重金属浓度见图3。由图3可以看出,酸性条件下冰体中重金属的浓度高于碱性条件下的,即pH值越小,冰体中重金属浓度越大;对于相同的pH值,不同种类重金属在冰-水介质中的浓度不同,其由大到小的顺序为Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb,同种重金属的分配系数K随着pH值的增大而减小;同一pH值下,不同种类重金属在冰-水介质中的分配系数也存在显著差异,其K值由大到小为Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb。

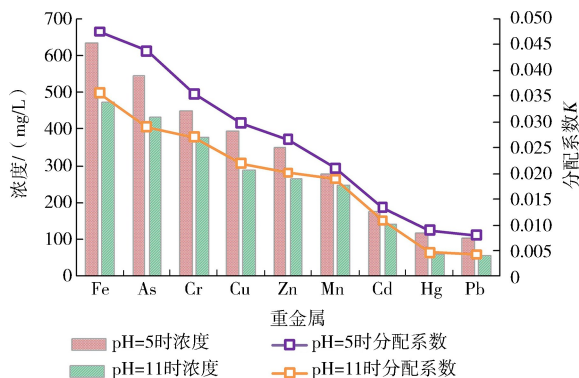


图3 不同pH下重金属浓度及在冰、水介质中的分配系数

当初始浓度为10 mg/L,结冰温度(T)分别为-25、-15℃时,重金属在冰体中的浓度和分配系数见图4。由图4可以看出,同一初始浓度下,-25℃温度条件下冰体中重金属浓度均大于-15℃时的;相同温度条件下,不同种类重金属在冰体中的浓度不同,其由大到小的顺序为Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb;-25℃时同种重金属的分配系数K明显大于-15℃时的,说明缓慢结冰有助于物质从冰体排出到冰下水体;相同温度条件下,不同种类重金属在冰-水介质中的分配系数不同,其由大到小的顺序为Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb。

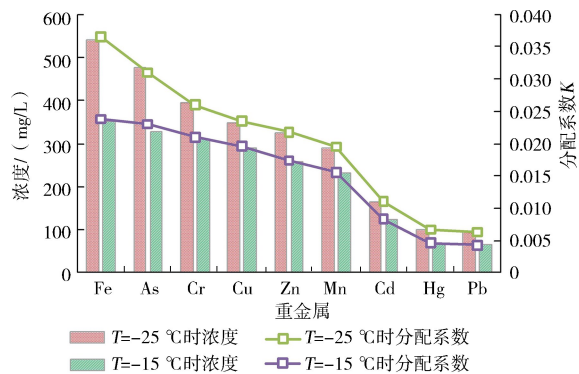


图4 不同温度条件下重金属在冰体中的浓度和分配系数

3 计算结果及分析

3.1 微观模型的建立

1) 重金属在水环境中的模型。重金属在水溶液

中以水和离子形态存在^[15-16],离子周围有3个水合层,分别是第一水合层、第二水合层以及本体水,第二水合层和本体水的水分子与离子的作用力非常小,可以忽略不计,第一水合层的水分子与重金属的作用力较大,并且第一水合层的水分子随离子的运动而运动^[17-18]。以此为依据,建立 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 As^{3+} 的水环境微观模型。其中 Cu^{2+} 、 As^{3+} 的水环境微观模型见图 5、图 6。在建立 Cu^{2+} 的水环境微观模型时, Cu^{2+} 的周围模拟结合最紧密的第一水合层的 7 个水分子,其中 5 个水分子为 Cu 的水合分子,在水溶液中 Cu^{2+} 附近有 2 个 OH^- 使溶液达到电中性,因此另外 2 个水分子包围(固定) 2 个 OH^- ,将此模型进行优化,见图 5(其中蓝色为铜原子、红色为氧原子、白色为氢原子)。由于第二水合层、本体水结构杂乱无章并且与重金属离子作用力微弱,因此模型中不考虑第一水合层以外的水分子。在建立 As^{3+} 的水环境微观模型时, As^{3+} 的周围模拟结合最紧密的第一水合层的 7 个水分子,其中 4 个水分子为 As 的水合分子,在水溶液中 As^{3+} 附近有 3 个 OH^- 使溶液达到电中性,因此另外 3 个水分子包围(固定) 3 个 OH^- ,将此模型进行优化,见图 6(其中绿色为砷原子、红色为氧原子、白色为氢原子)。

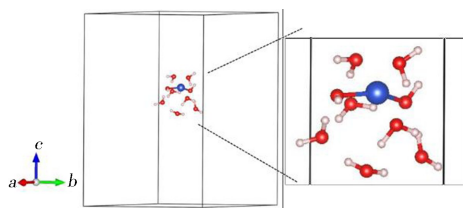


图 5 Cu^{2+} 的水环境微观模型

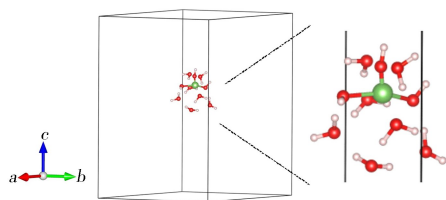


图 6 As^{3+} 的水环境微观模型

2) 重金属离子在冰环境中的模型。依据前人的研究^[19],在建立冰环境中的模型时要在冰晶结构中设置空穴,将重金属污染物的原子团放在空穴的位置。将 1 个 1h 型冰的单晶胞(见图 7,其中红色代表氧原子、白色代表氢原子)扩展成 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞纯冰结构,见图 8。大多数污染物在冰体中的气泡或通道中,因此建立模型时,在冰体中设置空穴,空穴大小分别尝试去掉 1、2、3 个水分子,对这 3 种结构进行优化计算。根据计算结果,空穴去掉 1 个水分子时的结构最稳定,

能量值为 $-1\ 237.85\ \text{eV}$ 。

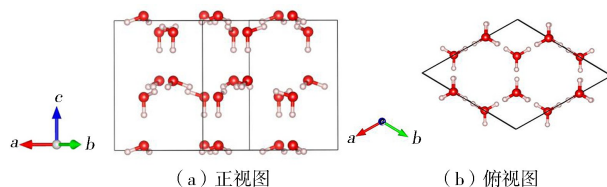


图 7 1h 型冰单晶胞结构

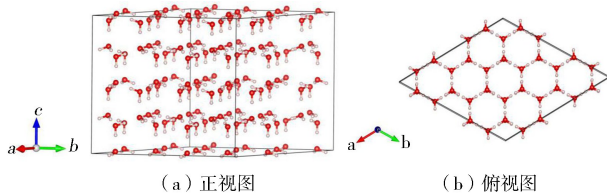


图 8 1h 型冰超晶胞结构

依据设置 1 个水分子空穴的结构最稳定,分别将不同重金属原子团放入空穴中建立不同种类重金属的微观模型,其中优化后 Cu^{2+} 、 As^{3+} 在冰环境中的微观模型见图 9、图 10(其中红色代表氧原子、白色代表氢原子,蓝色、绿色分别代表 Cu^{2+} 、 As^{3+})。

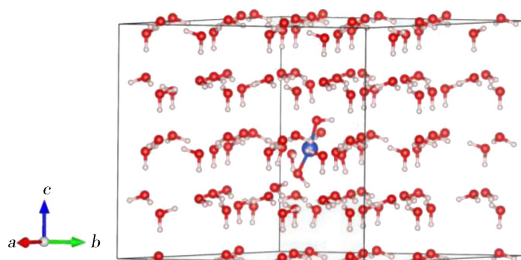


图 9 Cu^{2+} 在冰环境中的微观模型

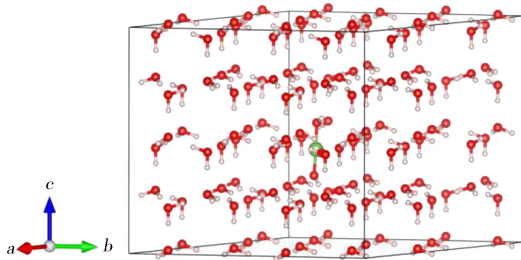


图 10 As^{3+} 在冰环境中的微观模型

3.2 重金属与冰-水介质的结合能

根据结合能的定义,计算重金属与水体和冰体的结合能时,要把重金属与水体、重金属与冰体两个体系单独存在时的能量计算出来。建立重金属原子团时,考虑了重金属的常见和稳定价态, OH^- 使得原子团呈中性,将这个独立的原子团进行结构优化和能量计算,能量值见表 2 中 $E(H)$ 。重金属与水体结合时,将 1 个水分子的能量计算出来,则 7 个水分子的能量值见表 2 中 $E(W)$;重金属与冰体结合时,将设置好空穴的超

晶胞冰体结构进行优化并计算能量值,见表2中 $E(I)$ 。最后分别计算重金属与水体、重金属与冰体结合在一起时的能量,能量值见表2中 $E(H+W)$ 、 $E(H+I)$ 。根据式(2)、式(3)可以计算出重金属与水体、重

金属与冰体的结合能。从表2可以看出,9种重金属独立的原子团结构能量值 $E(H)$ 不同,这与重金属自身的物理化学性质有关,比如离子半径、离子水合数、相对原子质量、离子所带的电荷数等,见表3。

表2 重金属与水体结合能

重金属	$E(H)$	$E(W)$	$E(I)$	$E(H+I)$	$E(H+W)$	与冰体结合能	与水体结合能
Fe	-28.09	-87.15	-1 237.85	-1 268.80	-118.12	2.86	2.88
As	-29.97	-87.15	-1 237.85	-1 270.60	-119.98	2.78	2.86
Cr	-31.01	-87.15	-1 237.85	-1 271.45	-120.97	2.59	2.81
Cu	-16.1	-87.15	-1 237.85	-1 256.49	-105.95	2.54	2.70
Zn	-15.41	-87.15	-1 237.85	-1 255.77	-105.27	2.51	2.71
Mn	-18.98	-87.15	-1 237.85	-1 259.33	-108.89	2.50	2.76
Cd	-14.1	-87.15	-1 237.85	-1 254.42	-103.99	2.47	2.74
Hg	-13.5	-87.15	-1 237.85	-1 253.64	-103.24	2.29	2.59
Pb	-17.63	-87.15	-1 237.85	-1 257.73	-107.46	2.25	2.68

表3 重金属物理化学性质参数

项目	Fe	As	Cr	Cu	Zn	Mn	Cd	Hg	Pb
离子水合数	4	4	4	5	5	5	5	5	5
离子半径/pm	58	58	62	73	75	83	97	110	118
相对原子质量	56	75	52	64	65	55	112	200	207
电荷数	3	3	3	2	2	2	2	2	2

根据结合能的计算结果,Fe与冰体的结合能最大,为2.86 eV,Pb与冰体的结合能最小,为2.25 eV,重金属与冰体的结合能由大到小的顺序为 $Fe>As>Cr>Cu>Zn>Mn>Cd>Hg>Pb$ 。Fe与水体的结合能最大,为2.88 eV,Hg与水体的结合能最小,为2.59 eV,重金属与水体的结合能由大到小的顺序为 $Fe>As>Cr>Mn>Cd>Zn>Cu>Pb>Hg$ 。同一种重金属,与水体的结合能均大于与冰体的,重金属在水体中比在冰体中更稳定,驱使离子从冰体向冰下水体迁移。

3.3 计算结果检验

为了验证计算结果,根据第一性原理计算1h型冰的氢键能,其值为0.276 eV,这与刘懿^[19]用量子化学模型 Atomic Insulator Model 计算得到的结果(6.87 kcal/mol=0.268 eV)接近,因此用基于第一性原理的VASP计算结合能是可靠的。

3.4 重金属离子在冰-水介质中的稳定性分析

基于液相模型和固相模型发现,水体中重金属离子被水分子紧紧包围,这些水分子处于相对自由状态,优化模型时,这些自由的水分子会在重金属离子周围弛豫,当模型能量最低时,水分子与重金属离子的位置处于最优状态。重金属与冰体结合时,重金属离子周围没有足够的自由水分子包围着,其周围的水分子既要与重金属离子发生作用力,又要形成冰体整齐的结构。从两个微观模型看,重金属离子在水体中比在冰

体中更稳定。根据计算的结合能,相同的重金属在水体中的结合能均大于在冰体中的,结合能越大,说明结合时所释放的能量越大,所形成的体系越稳定。从结合能看,重金属离子在水体中比在冰体中更稳定。

3.5 重金属在冰-水介质中的迁移机理

根据结合能的计算结果推断,在湖泊结冰过程中,重金属由冰体向冰下水体中迁移。湖泊结冰是从单一的水介质转变为冰-水双介质的过程,从分子角度描述是一个复杂的过程,为探究其迁移机理,将能量的观点引入研究中,捕获了两种状态,即重金属在水介质、冰介质中的稳定状态,计算两个稳定状态下的能量值,进而明确重金属的迁移机理:同一种重金属在水体中的结合能大于在冰体中的,重金属在水体中较冰体中更稳定,驱使离子从冰体向冰下水体迁移。

重金属迁移机理示意图11,图中虚线表示冰-水界面,界面的上部是冰体、下部是水体。当结冰开始时,重金属离子与冰体相结合所克服的能量小,因此重金属离子与冰体结合所释放的能量小,整个体系的能量高,重金属在冰体中形成的体系较不稳定;重金属离子与水体相结合所克服的能量大,因此重金属离子与水体结合所释放的能量大,整个体系的能量低,重金属在水体中形成的体系相对稳定。物质都有从不稳

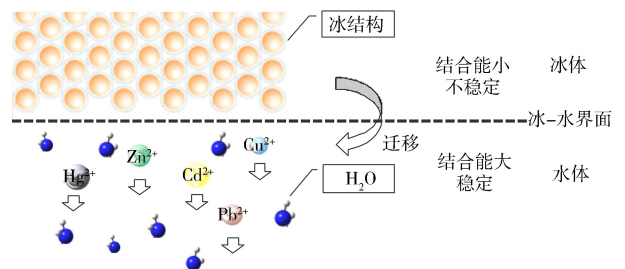


图11 重金属迁移机理示意

定向稳定转变的趋势,重金属离子在冰-水介质中的迁移也会从不稳定的冰介质向稳定的水介质迁移。因此,通过结合能的计算,可以准确量化重金属离子的迁移方向和大小,科学解释结冰过程中重金属离子在冰-水双介质中的迁移过程。

4 结论

在明确了乌梁素海重金属在冰-水介质中的迁移特征后,依据第一性原理分别建立重金属在冰、水介质中的微观模型,计算了重金属与冰体和水的结合能,Fe、As、Cr、Cu、Zn、Mn、Cd、Hg、Pb与冰体的结合能分别为2.86、2.78、2.59、2.54、2.51、2.50、2.47、2.29、2.25 eV,与水的结合能分别为2.88、2.86、2.81、2.70、2.71、2.76、2.74、2.59、2.68 eV。从计算结果可以看出,各重金属与水的结合能均大于与冰体的,表明重金属在水中更稳定,重金属离子会由冰体向水体迁移,这与乌梁素海结冰过程中重金属由冰体向水体的排出效应一致。所以,结合能的大小可以作为描述重金属在冰-水介质中迁移能力的一个指标,为摸清重金属在冰-水介质中的迁移过程提供了一个新的视角。同时,从优化后重金属在冰-水介质中的结构可以看出,水中重金属离子被水分子紧紧包围,且水分子处于相对自由的状态,而冰体中重金属周围没有足够的自由水分子,因此重金属离子在水中比在冰体中更稳定。

参考文献:

[1] LI Changyou,ZHAO Shengnan,ZHANG Sheng,et al. Analysis of Heavy Metals Sources and Assessment in Sediments of Ulansuhai Lake, China[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012,21(12):3666-3674.

[2] 赵胜男,李畅游,史小红,等.乌梁素海沉积物重金属生物活性及生态环境评估[J].生态环境,2013,22(3):481-489.

[3] 赵胜男,史小红,李畅游,等.乌梁素海水体汞的分布特征及污染风险评估[J].湖泊科学,2014,26(2):221-227.

[4] LIU Yu,ZHANG Sheng,LI Changyou,et al. A Modified QWASI Model for Fate and Transport Modeling of Zn and Pb in a Shallow Lake During the Ice-Free Period[J]. Science of the Total

Environment,2018,657:577-584.

- [5] ZHANG Yan,LI Changyou. The Migration of Total Dissolved Solids During Natural Freezing Process in Ulansuhai Lake[J]. Journal of Arid Land,2012,4(1):85-94.
- [6] 吕宏洲,李畅游,史小红,等.不同条件下乌梁素海污染物在冰-水体系中分布规律的模拟[J].湖泊科学,2015,27(6):1151-1158.
- [7] 马会.金属和合金电化学腐蚀的第一性原理计算建模及应用[D].合肥:中国科学技术大学,2018:1-20.
- [8] 柯宝霖.硫化矿浮选固-固界面的伽伐尼作用电化学和第一性原理研究[D].南宁:广西大学,2017:1-9.
- [9] 张苗,王继伟,宗影影,等.金属-氢系统的第一性原理计算研究进展[J].材料科学与工艺,2018,26(5):1-10.
- [10] 孙博.金属表面与原子/分子相互作用的第一性原理计算研究[D].北京:中国工程物理研究院,2009:1-9.
- [11] SUN Chi,LI Changyou,SHI Xiaohong,et al. First-Principles Study on the Migration of Heavy Metal Ions in Ice-Water Medium from Ulansuhai Lake[J]. Water,2018,10:1-13.
- [12] 孙驰,王俊,吴用,等.乌梁素海重金属在冰-水介质中的行为特征[J].人民黄河,2021,43(8):102-107.
- [13] 田伟东,贾克力,史小红,等.2005—2014年乌梁素海湖泊水质变化特征[J].湖泊科学,2016,28(6):1226-1234.
- [14] 孙驰,王俊,吴用,等.乌梁素海重金属在冰水介质中迁移效应研究[J].人民黄河,2022,44(8):103-108.
- [15] WANG W H,ZHAO L,YAN B,et al. Effects of Concentration and Freeze-Thaw on the First Hydration Shell Structure of Zn^{2+} Ions[J]. Transactions of Tianjin University, 2011,17(5):381-385.
- [16] MARCUS Yizhak. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking[J]. Chem Rev, 2009,109(3):1346-1370.
- [17] 李贤良,潘纲,朱孟强,等.用EXAFS研究pH对水溶液中Zn(II)微观结构的影响[J].核技术,2004,27(12):895-898.
- [18] 王林双,王榕树.水分子簇的研究进展[J].化学进展,2001,13(2):81-86.
- [19] 刘懿.水体系中 K^+ 与水分子之间成键的AIM动力学研究[D].太原:中北大学,2010:26-27.

【责任编辑 吕艳梅】