

刘高令, 姜贞贞, 刘高博, 等. 西藏地区羊八井地热水中胶体粒子分析与表征[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1156–1164. doi: [10.15898/j.ykcs.202303130034](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303130034).

LIU Gaoling, JIANG Zhenzhen, LIU Gaobo, et al. Analysis and Characterization of Colloidal Particles in Yangbajing Geothermal Water, Tibet[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1156–1164. doi: [10.15898/j.ykcs.202303130034](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303130034).

西藏地区羊八井地热水中胶体粒子分析与表征

刘高令¹, 姜贞贞¹, 刘高博², 邬国栋¹, 苏思强¹, 周会东¹, 卓玛曲西¹, 胡亚燕¹, 李明礼^{1*}

(1. 西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室, 西藏 拉萨 850033;

2. 中国石油辽阳石化分公司动力运行部, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 地热水的水化学特征包含其形成过程中地质、构造、断裂、蚀变以及环境变化等多种信息。西藏地区地热资源丰富, 部分地热水中含有胶体粒子, 开展胶体粒子的形貌、成分、结构等物理化学信息研究, 对于了解地热流体的物质来源与胶体粒子关系具有重要意义。胶体粒子的生成与沉淀过程影响着地热水的浊度、电导率、部分阳离子的含量。本文对羊八井地热水中胶体粒子进行一系列分析, 采用激光粒度仪测定地热水中胶体粒子的粒径, 透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 表征胶体粒子的形貌, 红外光谱 (FTIR) 测定胶体粒子的特征谱峰, 能谱仪 (EDS) 分析胶体粒子的主要成分, 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定地热水中二氧化硅 (SiO_2) 含量。结果表明: 地热水中高含量的 SiO_2 除了以偏硅酸形式存在, 还以胶体粒子的形式存在。胶体粒子的平均粒径为 80.83nm, 该胶体粒子与铈硅华的形成及轻稀土元素的富集有关。此外, 该胶体粒子可以用 ICP-OES 法分析, 但不与钼酸铵显色, 从而导致采用紫外可见分光光度法 (UV-Vis) 和 ICP-OES 测定该类型水体中偏硅酸 (H_2SiO_3) 与 SiO_2 结果相差较大, 因此对于 SiO_2 含量高于 100mg/L 的地热水, 采用 ICP-OES 法检测更为准确。

关键词: 地热水; 二氧化硅; 偏硅酸; 胶体粒子; 能谱-扫描电镜; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

(1) 羊八井地热水中存在 SiO_2 胶体粒子, 其平均粒径为 80.83nm, 易于吸附地热水中的金属离子。

(2) SiO_2 胶体粒子对铈较强的吸附能力是西藏铈硅华形成的原因之一。

(3) SiO_2 胶体粒子的含量为 ICP-OES 测得的 SiO_2 与 UV-Vis 测得的 H_2SiO_3 之间的差值。

(4) ICP-OES 法测得的 SiO_2 和 UV-Vis 法测得的 H_2SiO_3 二者意义不同, 不可相互转换。

中图分类号: P575.2; O657.31

文献标识码: A

地热水的水化学特征包含其形成过程中地质、构造、断裂、蚀变以及环境变化等多种信息, 是研究地热流体形成和物质来源最基本和最重要的特征之一^[1]。近年来许多学者对地热水的水化学特征开展研究, 如西藏查孜、觉拥、加查象牙泉等水化学特征分析^[2-4]; 谭梦如等^[5]、刘成龙等^[6]对云南勐海县勐阿街温泉、硫磺洞温泉水文地球化学特征和成因进行了分析; 刘明亮等^[7]研究了雄安新区地热

水化学特征及其指示意义。较多学者^[8-11]开展了地热水中化学元素的分析测试工作, 而对地热水中的胶体粒子的分析研究工作有待加强。

目前, 对天然水中胶体粒子的研究已经开展了一些工作, 已有学者发现胶体粒子可以通过吸附-解吸过程影响着物质和元素的生物地球化学循环过程^[12-13]。日本地热工作者 Tanaka 等^[14]用快速原子轰击质谱法在地热水中检测到二氧化硅的单体、

收稿日期: 2023-03-13; 修回日期: 2023-05-17; 接受日期: 2023-06-15

基金项目: 西藏自治区自然科学基金 (XZ202001ZR0027G); 西藏自治区中央引导地方项目 (XZ202201YD0030C, XZ202102YD0024C)

第一作者: 刘高令, 硕士, 高级工程师, 从事岩矿测试研究。E-mail: 305382250@qq.com。

通信作者: 李明礼, 博士, 正高级工程师, 从事地质实验测试质量管理、水文地球化学研究。
E-mail: limingli730@163.com。

二聚体、三聚体、四聚体等多聚体,但未能检测到二氧化硅球形胶体粒子;该温泉中的鲕粒蛋白石是由二氧化硅微球组成的,Tanaka等认为二氧化硅球形胶体粒子是形成鲕粒蛋白石的关键一环。Otsu等^[15]对地热水中SiO₂胶体粒子的粒径分析方法进行了模拟研究。罗雯等^[16]验证了硅华中铯(Cs)的含量与蛋白石中的Q³结构有关。地热水中SiO₂胶体粒子研究对热储温标公式的应用有重要的参考价值,深入研究自然条件下胶体粒子在地热水中生成和沉淀的原因十分有意义。基于此背景,开展地热水中胶体粒子的测试研究很有必要。

西藏地区地热活动强烈,地热水资源丰富,且以富含锂、铷、铯、硼等元素为特征。羊八井地热田是中国著名的高温地热田,其位于西藏自治区拉萨市西北当雄县羊八井区西侧,念青唐古拉山山前凹陷盆地的西南段,海拔4200~4500m,距拉萨市约90km。研究该地区地热水中胶体粒子的分析方法有助于更好地认识西藏高温地热田的水化学特点,并对西藏高温地热水的分析测试提供经验。本工作通过激光粒度仪测定了羊八井地热水中胶体粒子的粒径;透射电镜和扫描电镜表征胶体粒子的形貌;红外光谱测定胶体粒子的特征谱峰。通过实验分析得到了胶体粒子的结构成分。在此基础上,讨论了地热水中硅实验室之间分析结果相差较大原因及胶体粒子对地热水中有价元素的富集情况,为深入研究羊八井地热水中胶体粒子对铯的吸附方式和铯硅华矿床的研究提供借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Mastersizer 2000型激光粒度仪(英国Malvern公司);Tecnai G2 F20热场发射透射电镜(美国FEI公司);JSM-6700F扫描电子显微镜(日本电子JEOL公司);X-MaxN型X射线能谱仪(英国OXFORD公司);VERTEX70傅里叶变换近红外光谱仪(德国Bruker公司);Lambda35紫外可见分光光度计(美国PerkinElmer公司);Thermo iCAP6300 Duo电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司);WGZ-200型台式浊度仪(中国昕瑞公司)。

1.2 样品采集与处理

本实验选取羊八井地热旅游区蓝色天国晾晒池中地热水作为研究对象。该地热水为羊八井深层地热井ZK4001尾水,在日光下有明显的丁达尔效应,经0.45μm膜过滤后保存于聚乙烯瓶中。该地热水的主要特征是胶体粒子稳定、不沉淀且含量巨大。

只有稳定的胶体溶液才能用各种仪器表征。胶体样品在超纯水稀释的过程中仍能保持稳定为稀释实验提供了保障。大量的胶体粒子使得过滤收集胶体粒子变得容易,并使进一步表征滤出的胶体粒子成为现实。

1.3 样品测试

为探明胶体粒子在地热水中的粒径、形貌、化学成分。通过激光粒度仪测定该地热水中胶体粒子的平均粒径;并用透射电镜(TEM)观察该地热水中胶体粒子的形貌。用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分别检测该地热水胶体粒子过滤前后主要化学成分。对比地热水过滤前后的主要化学成分的差别推测出胶体粒子的化学成分。

将经过0.1μm滤膜滤出的胶体粒子经自然风干后进行能谱仪(EDS)成分分析、红外光谱(FTIR)结构特征分析、扫描电镜(SEM)形貌表征,进一步佐证胶体粒子的成分、结构、形貌。

1.4 测试数据质量控制

电导率按《地下水水质分析方法》(DZ/T 0064—2021)分析,其他检测项目按照《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)分析。样品分析质量依照《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)第6部分:水样分析质量管理要求。通过测定国家标准物质来控制准确度,精密度采用样品平行测定,判断依据数学模型:

$$Y = 11.0 \times C \times X^{-0.28}$$

式中:Y为重复分析相对偏差允许限(%);X为各组份分析结果浓度值(mg/L);C为重复分析相对偏差允许限系数。

2 结果与讨论

2.1 浊度的意义

地热水经过0.45μm和0.22μm滤膜过滤后,丁达尔效应依然明显(浊度41.7NTU),但经0.1μm滤膜过滤后变为无色,丁达尔现象微弱(浊度2.42NTU),可见地热水中胶体粒子无法通过0.1μm的滤膜。由此推测水体中胶体粒子的粒径大小为100nm左右。胶体粒子被过滤后,地热水的浊度明显降低。浊度是由于水中存在悬浮物或者胶态物造成的光学散射或吸收行为引起的。通过观察地热水不同稀释比例的浊度变化趋势,证实随着稀释比例的增大,地热水的浊度随之变小,为水样报告中浊度值的解读提供了经验。分析结果见表1。

2.2 胶体粒子对电导率的影响

通过比较表1地热水过滤前后的测定结果,发

表 1 样品过滤前后及稀释后分析结果

Table 1 Analysis results of samples after different treatments.

样品及处理	pH	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	浑浊度 (NTU)
地热水	8.61	1658	259.1	15.49	0.12	0.81	0.0099	5.13	41.7
过滤后	8.63	1520	248.8	7.31	0.13	ND	0.0059	0.16	2.42
稀释 2 倍	8.81	593.5	137.8	4.55	0.048	0.40	0.0021	1.82	17.4
稀释 5 倍	8.83	240.2	54.46	1.82	0.019	0.17	0.00092	0.70	5.92
稀释 10 倍	8.84	133.4	29.42	1.11	ND	0.078	0.00085	0.36	2.41
稀释 20 倍	8.81	64.64	13.84	0.45	ND	0.052	0.00078	0.18	0.94
稀释 50 倍	8.74	31.42	5.83	0.41	0.40	0.17	ND	0.070	0.53
稀释 100 倍	8.70	14.75	2.95	2.88	0.40	0.010	ND	0.029	ND

样品及处理	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	H ₂ SiO ₃ (mg/L)	HBO ₂ (mg/L)	TDS (mg/L)	电导率 (mS/cm)
地热水	169.3	406.8	190.4	1973	1509	121.5	1175	7340	7.28
过滤后	211.0	384.0	192.6	2015	120.8	79.15	1115	5554	7.21
稀释 2 倍	56.74	210.9	88.14	927.5	671.0	92.70	540.7	2571	3.14
稀释 5 倍	27.24	84.26	41.68	376.1	262.8	77.33	208.4	1325	1.35
稀释 10 倍	13.62	41.85	18.41	196.1	138.2	55.45	110.7	767.8	0.69
稀释 20 倍	18.72	12.28	9.03	92.27	69.11	33.85	54.68	336.4	0.35
稀释 50 倍	7.38	7.25	3.90	39.32	29.34	7.07	22.25	134.2	0.18
稀释 100 倍	8.51	2.23	1.91	20.21	15.13	3.50	11.25	70.26	0.067

注：“ND”表示未检出，除 pH、浑浊度、电导率外其他组分含量的单位为 mg/L。过滤后为地热水经过 0.1μm 滤膜过滤胶体粒子后的样品；稀释 2 倍、稀释 5 倍、稀释 10 倍、稀释 20 倍、稀释 50 倍、稀释 100 倍分别为地热水通过超纯水稀释，稀释后的样品摇匀后静置 20 天然后进行分析测试。

现过滤后 SiO₂ 减少了 1388mg/L，溶解性固体总量 (TDS) 减少了 1786mg/L。因过滤前后地热水中其他离子变化不大，由此推断出被过滤掉的胶体粒子主要成分是 SiO₂。同时发现过滤后钾 (K)、钠 (Na)、钙 (Ca)、铝 (Al) 的含量变少，说明这部分阳离子有可能吸附在胶体粒子表面随胶体一起被滤出。很多地热工作者通常用电导率来计算 TDS^[17]，然而这种方法只适用基体简单的水样，对于胶体粒子含量较高的地热水其计算结果和实际结果差值较大。羊八井地热水过滤前后其电导率变化很小，但过滤前后 TDS 相差很大。这是由于胶体粒子是以双电层结构存在地热水中的，这种双电层结构使整个胶团呈现电中性。在 SiO₂ 胶体粒子制备实验中，胶体粒子成长后电导率值趋于最小并保持稳定^[18]，因而胶体粒子的存在对样品的电导率贡献较小，但是对 TDS 贡献较大。

2.3 SiO₂ 和 H₂SiO₃ 分析结果的不同意义

由于目前没有地热水检测的国家标准，地热水中硅的检测方法是依据《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)，而标准中硅的检测方法有两种方法：一种是 ICP-OES 分析的 SiO₂；另一种是硅钼黄 (蓝) 光谱法即紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 测得的 H₂SiO₃。一般来说，UV-Vis 测得的 H₂SiO₃ 为大家熟知的偏硅酸即可溶性硅酸^[19-20]，

而 ICP-OES 测得的 SiO₂ 为地热水中的全硅。一般矿泉水中的硅含量较低，其主要以偏硅酸的形式存在，这种情况下两种方法测得的硅含量接近。但一些地热水中的硅含量高，存在形式复杂，这类地热水中同时存在着偏硅酸和硅酸的多聚体^[14]和胶体粒子，这时两种方法测得的硅含量差别较大。而个别科研人员将 ICP-OES 测得的 SiO₂ 和 UV-Vis 法测得的 H₂SiO₃ 二者结果相互转换使用。这是地热水中硅的实验室间比对结果差别较大^[21]的一个原因。通过对比表 1 中 ICP-OES 测得的 SiO₂ 和 UV-Vis 测得 H₂SiO₃ 的分析结果相差较大。而经过 0.1μm 滤膜滤出胶体粒子后，两种方法的硅分析结果差值由 1387.5mg/L 缩小到 41.65mg/L，这种巨大的变化说明该胶体粒子可以被 ICP-OES 检测，但不被 UV-Vis 检测。其原因是胶体粒子可以被等离子体产生的高温激发，但不能与钼酸铵显色，因此可以通过 ICP-OES 和 UV-Vis 的差值来判断样品中胶体粒子的含量。地热水稀释后 UV-Vis 测定值会明显增加，但即使稀释到 100 倍 ICP-OES 测定值仍然大于 UV-Vis 测定值，说明通过稀释可以使部分的 SiO₂ 胶体粒子转化为 H₂SiO₃。

2.4 样品表征结果

对地热水中的胶体粒子进行了一系列的表征。首先通过激光粒度仪测定了地热水胶体粒子的平均

粒径为 80.83nm。随后进行透射电镜 (TEM) 表征, 将地热水滴到待测铜网上, 待自然挥发后上机测定。从图 1 中 a、b 中可以看到羊八井地热水中含有大量的胶体粒子, 因样品未经超声等任何处理, 该电镜图片中胶体粒子的形态接近于胶体粒子在地热水中的形态, 胶体粒子的粒径集中分布在 50 ~ 100nm 之间。同时将地热水中的滤出物进行了扫描电镜 (SEM) 分析, 从图 1 中 c、d 中可以看出滤出物呈球形, 且粒径分布在 100nm 附近, 这也与之前激光粒度仪分析的结果相吻合。

为了进一步确定滤出物的成分, 进行了能谱仪 (EDS) 分析 (图 2), 结果表明滤出物主要为硅氧化合物, 且硅氧质量比为 0.83, 接近 SiO_2 的理论值 0.88, 从而也印证了胶体粒子的主要成分为 SiO_2 。同时能够发现, 除了含有 Si、O 元素外, 还含有少量 Na、K、Cl、Ca 元素, 说明胶体粒子在滤出时会携带其他离子。

为了进一步确定胶体粒子的结构, 将滤出物自然风干后进行红外光谱 (FTIR) 表征。从图 3 可以看出在 1073cm^{-1} 、 796cm^{-1} 、 593cm^{-1} 三处有十分强烈的吸收, 1073cm^{-1} 处为 Si—O—Si 反对称伸缩振动, 796cm^{-1} 和 593cm^{-1} 处为 Si—O 键对称伸缩振动, 该

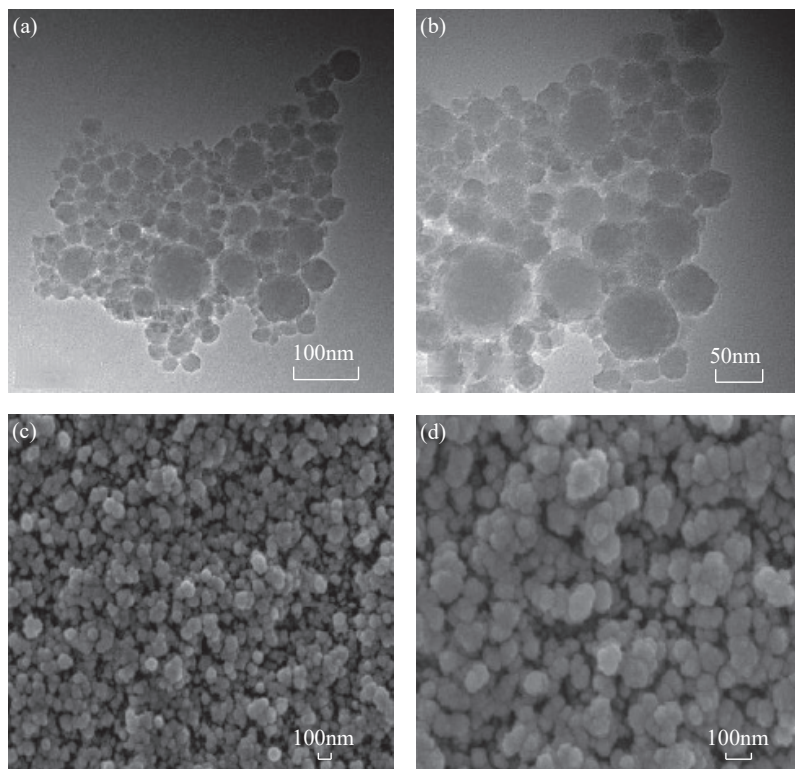
滤出物的特征吸附峰和蛋白石的红外吸收峰位相吻合^[22-24]。证实了该胶体粒子与蛋白石有密切的关系^[14]。

对于一些文献中认为不可溶性硅是硅聚合物、 SiO_2 胶体粒子^[25] 的猜想, 通过对地热水中 SiO_2 胶体粒子的 TEM、SEM、FTIR 表征证实了该猜想。

2.5 胶体粒子行为的影响

地热水中 SiO_2 含量与热储温度有特殊关系, 地热工作者建立了不同 SiO_2 地热温标公式, 如无蒸汽散失的石英温标、玉髓温标、无定形 SiO_2 温标计算地热水温度^[26], 不同的温标公式对应着不同应用条件。但地热水中 SiO_2 有不同的聚合度, 聚合度大的形成胶体粒子, 而胶体粒子容易沉淀从而导致该类地热水的热储温度偏低。上述研究可以计算地热水中胶体粒子的含量, 因而本研究对地热温标应用有重要参考价值。

由于 SiO_2 胶体粒子有吸附地热水中金属离子的能力, 这为铯硅华的形成机理提供依据^[25], 即 SiO_2 胶体粒子表面大量的活性羟基基团可以吸附铯而形成含铯硅华^[27]。通过 ICP-OES 测定胶体粒子滤出物中的铯, 结果表明胶体中铯含量为 0.15%。



a、b—胶体粒子的透射电镜图像；c、d—胶体粒子的扫描电镜图像。

图1 胶体粒子的透射电镜和扫描电镜图像

Fig. 1 The TEM patterns and SEM patterns of colloidal particles.

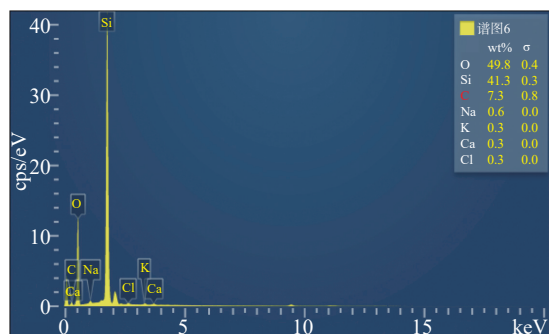


图2 胶体粒子的能谱分析 (EDS) 图谱

Fig. 2 The EDS spectrum of colloidal particles.

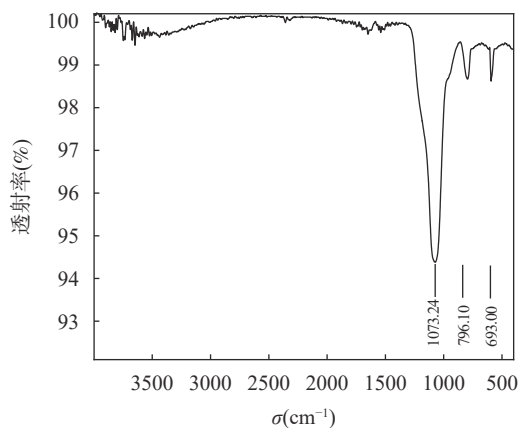
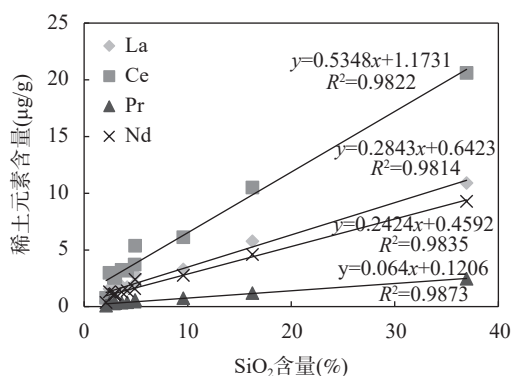


图3 胶体粒子的红外光谱图

Fig. 3 The FTIR spectrum of colloidal particles.

SiO₂ 胶体粒子对铈的优异富集能力是西藏铈硅华形成的原因之一。由于 SiO₂ 胶体粒子对高价阳离子具有更强的吸附能力^[28]且西藏地区部分泉华中发现了稀土元素的存在,因而可以进一步研究稀土元素与 SiO₂ 含量之间的关系。多格错仁南岸地区共有 100 个以上的盐泉钙华沉积点,盐泉平均盐度能达到 41.22g/L^[29]。本次研究发现西藏多格错仁南岸钙华中的轻稀土元素与 SiO₂ 含量呈显著正相关(图 4),这一发现意味着盐泉水中的 SiO₂ 和轻稀土元素的富集有密切关系, SiO₂ 在高盐度下富集轻稀土元素的行为,为廉价易得的 SiO₂ 胶体^[30]富集地热水、盐湖水中价元素提供了可能,同时也为盐湖资源、地热水资源开发提供一个新的解决方案。

图4 稀土元素与 SiO₂ 关系图Fig. 4 The relationship between rare earth elements and SiO₂.

3 结论

地热水中天然存在的 SiO₂ 胶体粒子常因为含量少、易沉淀、难收集等原因,导致对胶体粒子的研究进度偏慢。而本实验选取的羊八井地热水胶体含量大、稳定、不沉淀,能把天然胶体粒子的各种特性展现在地热工作者面前。研究显示胶体粒子的存在增加了地热水的浑浊度,但并未增加地热水的电导率。采用 TEM、SEM、激光粒度仪、ICP-OES 等分析方法研究了羊八井地热水中胶体粒子的组成。结果表明:地热水中高含量的 SiO₂ 以偏硅酸和胶体粒子的形式共同存在于水中,该胶体粒子可以被 ICP-OES 法分析,但不会与钼酸铵显色。地热水中 SiO₂ 胶体含量可以通过计算 SiO₂ 和 H₂SiO₃ 的差值而得, SiO₂ 胶体粒子相对稳定不宜沉淀,通过稀释可以使部分的 SiO₂ 胶体粒子转化为 H₂SiO₃。SiO₂ 胶体粒子在滤出的过程中会吸附地热水中的金属离子。

本工作揭示了地热水中硅的两种常见存在形式(偏硅酸和胶体粒子),为地热水中硅实验室间对比结果差别较大作了合理解释。但除了这两种常见的存在形式,地热水中 SiO₂ 的其他存在形式还有待开展研究。影响 SiO₂ 胶体粒子在地热水中稳定存在的条件还未厘清,如何消除 SiO₂ 胶体粒子对地热水中 Ca、Al、Cs 等分析元素的干扰值得研究,进一步研究 SiO₂ 富集铈和轻稀土元素的机理十分有意义。

Analysis and Characterization of Colloidal Particles in Yangbajing Geothermal Water, Tibet

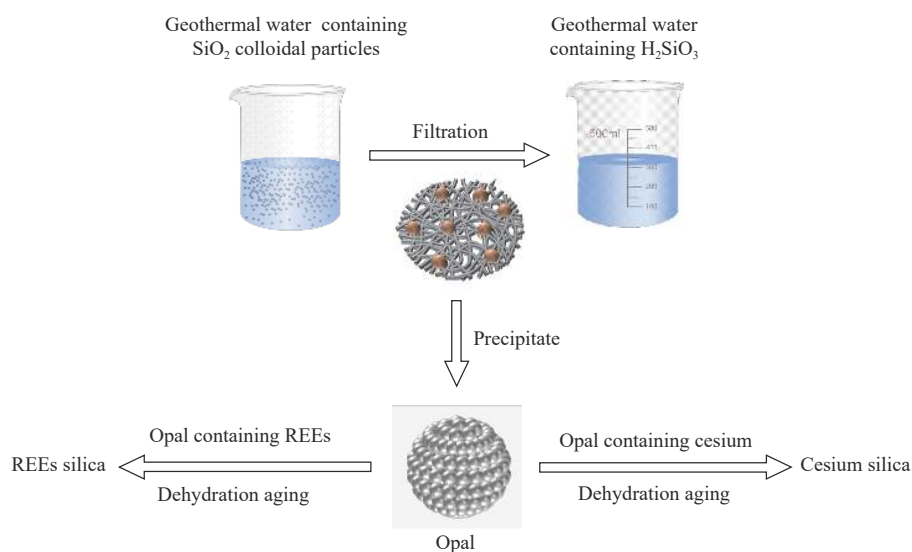
LIU Gaoling¹, JIANG Zhenzhen¹, LIU Gaobo², WU Guodong¹, SU Siqiang¹, ZHOU Huidong¹, ZHUO Maquxi¹, HU Yayan¹, LI Mingli^{1*}

(1. Central Laboratory of Geological Mineral Exploration and Development Bureau of Tibet Autonomous Region, Lhasa 850033, China;

2. Power Operation Department of Petro China Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China)

HIGHLIGHTS

- (1) There are colloidal silica particles in the geothermal water of Yangbajing, with an average particle size of 80.83nm, which makes it easy to adsorb metal ions in the geothermal water.
- (2) The strong adsorption capacity of SiO₂ colloidal particles for cesium is one of the reasons for the formation of geysers in Tibet.
- (3) The content of SiO₂ colloidal particles is the difference between SiO₂ measured by ICP-OES and H₂SiO₃ measured by UV-Vis.
- (4) SiO₂ measured by ICP-OES and H₂SiO₃ measured by UV-Vis have different meanings and cannot be converted into each other.



ABSTRACT

BACKGROUND: The hydrochemical characteristics of geothermal water include various information such as geological, structural, fracture, alteration, and environmental changes during its formation. It is particularly important to analyse various components in geothermal water accurately.

Tibet is rich in geothermal resources, and some geothermal water contains colloidal particles. It is of great significance to study the morphology, composition and structure of colloidal particles for understanding the relationship between the material sources of geothermal fluids and colloidal particles. The generation and precipitation of colloidal particles can affect the turbidity, conductivity, and partial cation content of geothermal water. It is not easy to obtain naturally formed colloidal particles in geothermal water, so there are few reports on the analysis of colloidal particles in geothermal water.

OBJECTIVES: To analyze colloidal particles in geothermal water accurately by multiple methods, and understand the relationship between colloidal particles and opals, and the impact of colloidal particles on the analysis of other elements in geothermal water.

METHODS: By comparing the changes in the main components of the water samples before and after filtration, the composition of colloidal particles was inferred. The composition and structure of colloidal particles in the filtrate were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and other instruments. The particle size of colloidal particles in geothermal water was measured by laser particle size analyzer, the morphology of colloidal particles was characterized by transmission electron microscope (TEM) and SEM, the characteristic spectrum peak of colloidal particles was measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the main composition of colloidal particles was analyzed by energy dispersive spectrometer (EDS), and the content of silicon in geothermal water was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis).

RESULTS: The colloidal particles in geothermal water are colloidal silica particles. High levels of silica in geothermal water are present in the form of soluble silicic acid and colloidal particles. The average particle size of the colloidal particles is 80.83nm, which is related to the formation of cesium silica and the enrichment of light rare earth elements. The colloidal particle can be analyzed by ICP-OES method, but cannot show color with ammonium molybdate, resulting in a significant difference in the results of using UV-Vis and ICP-OES to determine silicon in this type of water. ICP-OES is a more suitable detection method for geothermal water with high silicon dioxide content. Silicon dioxide can be directly measured whether it exists in the form of metasilicic acid or colloidal particles.

CONCLUSIONS: The research shows that the presence of colloidal particles increases the turbidity, but not the conductivity, of geothermal water. The results show that the high content of SiO_2 in geothermal water co-exists in the form of metasilicate and colloidal particles, which can be analyzed by ICP-OES but cannot show color with ammonium molybdate. The content of SiO_2 colloidal particles in geothermal water can be obtained by calculating the difference between SiO_2 measured by ICP-OES and H_2SiO_3 measured by UV-Vis. SiO_2 colloidal particles are relatively stable and not easy to precipitate. SiO_2 colloidal particles will adsorb metal ions in geothermal water during the filtration process.

KEY WORDS: geothermal water; SiO_2 ; metasilicic acid; colloidal particles; energy spectrum-scanning electron microscopy; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

参考文献

- [1] 李明礼, 多吉, 王祝, 等. 西藏日多温泉水化学特征及其物质来源[J]. *中国岩溶*, 2015, 34(3): 209–216.
Li M L, Duo J, Wang Z, et al. Hydrochemical characteristics and material sources of the Riduo thermal spring in Tibet[J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(3): 209–216.
- [2] 李皓婷, 郭宁, 孙会肖, 等. 西藏查孜温泉水化学特征分析[J]. *地质论评*, 2019, 65(Z1): 3–4.
Li H T, Guo N, Sun H X, et al. Analysis of hydrochemical characteristics of the Chazi thermal spring in Tibet[J]. *Geological Review*, 2019, 65(Z1): 3–4.
- [3] 郭宁, 孙会肖, 李皓婷, 等. 西藏觉拥温泉水化学特征分析[J]. *地质论评*, 2019, 65(Z1): 21–23.
Guo N, Sun H X, Li H T, et al. Hydrochemical characteristics of Jueyong hot spring in Tibet[J]. *Geological Review*, 2019, 65(Z1): 21–23.
- [4] 章旭, 郝红兵, 刘康林, 等. 西藏加查象牙泉水文地球化学特征及成因[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(4): 1–9.
Zhang X, Hao H B, Liu K L, et al. Hydrogeochemical

- characteristics and formation of the Ivory Spring in Jiacha County of Tibet[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(4): 1–9.
- [5] 谭梦如,周训,张彧齐,等. 云南勐海县勐阿街温泉水化学和同位素特征及成因[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(3): 70–80.
- Tan M R, Zhou X, Zhang Y Q, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics and formation of the Mengajie hot spring in Menghai County of Yunnan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(3): 70–80.
- [6] 刘成龙,王广才,史浙明,等. 云南硫磺洞温泉水文地球化学特征和成因分析[J]. *地震研究*, 2020, 43(2): 278–286.
- Liu C L, Wang G C, Shi Z M, et al. Hydrogeochemical characteristics and formation of the Liuhuangdong spring in Yunnan Province[J]. *Journal of Seismological Research*, 2020, 43(2): 278–286.
- [7] 刘明亮,何瞳,吴启帆,等. 雄安新区地热水化学特征及其指示意义[J]. *地球科学*, 2020, 45(6): 2221–2231.
- Liu M L, He T, Wu Q F, et al. Hydrogeochemistry of geothermal waters from Xiongan New Area and its indicating significance[J]. *Earth Science*, 2020, 45(6): 2221–2231.
- [8] 王祝,李明礼,邵蓓,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏日多温泉地热水中11种主次量元素[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(3): 302–307.
- Wang Z, Li M L, Shao B, et al. Determination of 11 major and minor elements in geothermal water of the Riduo hot springs from Tibet by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(3): 302–307.
- [9] 李清彩,赵庆令,安茂国,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地热水中的硫化物[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(3): 239–245.
- Li Q C, Zhao Q L, An M G, et al. Determination of sulfide in geothermal water by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(3): 239–245.
- [10] 陈磊磊,陶宗涛,袁锡泰,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地热水中钾、钠、钙、镁的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(8): 911–915.
- Chen L L, Tao Z T, Yuan X T, et al. ICP-AES determination of potassium, sodium, calcium, and magnesium in geothermal water[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(8): 911–915.
- [11] 姜贞贞,刘高令,王祝,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高海拔地区地热水中的微量元素[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(5): 475–480.
- Jiang Z Z, Liu G L, Wang Z, et al. Determination of trace elements in thermomineral waters of a high altitude area by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5): 475–480.
- [12] Jahan S, Alias Y B, Bakar A F B A, et al. Transport and retention behavior of carbonaceous colloids in natural aqueous medium: Impact of water chemistry[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 213–222.
- [13] Xu H, Xu M, Li Y, et al. Characterization, origin, and aggregation behavior of colloids in eutrophic shallow lake[J]. *Water Research*, 2018, 142: 176–186.
- [14] Tanaka M, Takahashi K. Identification of chemical species of silica in natural hot water using fast atom-bombardment mass spectrometry[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2005, 33(1): 47–60.
- [15] Otsu E, Etou M, Ohashi H, et al. Quantification method of size distribution of polysilicic acid in supersaturated silicic acid solution[J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2013, 29(3): 333.
- [16] 罗雯,赵元艺,任二峰,等. 西藏谷露铈硅华¹H, ²⁹Si魔角旋转核磁共振研究[J]. *盐湖研究*, 2012, 20(3): 43–47.
- Luo W, Zhao Y Y, Ren E F, et al. ¹H and ²⁹Si MAS NMR of the geyserite in Tibetan Gulu area, China[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2012, 20(3): 43–47.
- [17] Elenga H I, Tan H, Shi D, et al. Elemental distribution and partitioning law between the geothermal water and associated deposits for a typical geothermal system with large-scale siliceous sinter deposits in the Tibet[J]. *Geochemistry International*, 2021, 59(13): 1258–1273.
- [18] 董贺. 季铵化合物辅助Stöber法制备SiO₂粒子[D]. 长春: 吉林大学, 2021: 1–121.
- Dong H. Preparation of silica particles by quaternary ammonium compounds assisted Stöber method[D]. Changchun: Jilin University, 2021: 1–121.
- [19] Shimada K, Tarutani T. Gel chromatographic study of the polymerization of silicic acid[J]. *Journal of Chromatography A*, 1979, 168(2): 401–406.
- [20] Arnórsson S, Bjarnason J Ö, Giroud N, et al. Sampling and analysis of geothermal fluids[J]. *Geofluids*, 2006, 6(3): 203–216.
- [21] Verma M P, Izquierdo G, Urbino G A, et al. Inter-laboratory comparison of SiO₂ analysis for geothermal water chemistry[J]. *Geothermics*, 2012, 44: 33–42.

- [22] 严俊, 胡仙超, 方飏, 等. 应用XRF-SEM-XRD-FTIR等分析测试技术研究丽水蓝色类欧泊(蛋白石)的矿物学与光学特征[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 795–801.
Yan J, Hu X C, Fang B, et al. Study on the mineralogical and optical characteristics of blue opal from Lishui investigated by XRF-SEM-XRD-FTIR[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 795–801.
- [23] 张诚. 浙江丽水蓝色蛋白石的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018: 1–86.
Zhang C. Study on the gemological and mineralogical characteristics of blue opal from Lishui, Zhejiang[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018: 1–86.
- [24] Curtis N J, Gascooke J R, Pring A. Silicon-oxygen region infrared and Raman analysis of opals: The effect of sample preparation and measurement type[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 173.
- [25] 王海雷. 西藏地热区微生物对铯的吸附及其对铯硅华成矿的贡献[D]. 北京: 中国地质科学院, 2006: 1–119.
Wang H L. Accumulation of cesium by microorganisms and role of microorganisms in the formation of cesium-bearing geysers in geothermal areas, Tibet[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2006: 1–119.
- [26] 邹鹏飞, 邱杨, 王彩会. 南京汤山温泉区地热水成因模式分析[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(1): 155–162.
Zou P F, Qiu Y, Wang C H. Analyses of the genesis of Tangshan hot spring area in Nanjing[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(1): 155–162.
- [27] 宋小燕. 修饰蛋白石次序吸附染料及重金属特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015: 1–67.
Song X Y. Research on adsorption performance of dye onto opal and heavy metals onto opal-dye sludge[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015: 1–67.
- [28] Choppin G R, Pathak P, Thakur P. Polymerization and complexation behavior of silicic acid: A review[J]. *Main Group Metal Chemistry*, 2008, 31(1-2): 53–72.
- [29] 牛新生, 刘喜方, 陈文西. 西藏多格错仁南岸钙华地球化学特征与钾盐地质意义[J]. *沉积学报*, 2013, 31(6): 1031–1040.
Niu X S, Liu X F, Chen W X. Travertine in south bank of Dogai Coring, Tibet: Geochemical characteristics and potash geological significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(6): 1031–1040.
- [30] Watanabe Y, Amitani N, Yokoyama T, et al. Synthesis of mesoporous silica from geothermal water[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1–9.