

稳定溴同位素(^{81}Br) 测试新技术与其 在水文地质中的应用前景

刘 玲^{a,b}, 马 腾^{a,b}, 刘存富^{a,b}, 蔡鹤生^{a,b}, 杨 杰^{a,b}, 姚维坤^b

(中国地质大学 a. 生物地质与环境地质教育部重点实验室; b. 环境学院, 武汉 430074)

摘 要: 尽管氯与溴有着十分相似的化学性质, 但溴与海水蒸发、氧化以及被有机体代谢方面有着独特的性质, 这决定了溴同位素的测试和应用方面与氯同位素显著不同。在回顾稳定溴同位素(^{81}Br) 研究历程的基础上, 重点介绍了 2 种测定新技术, 即 CF-IRMS 法和 GC/MG-ICP-MS 法。这两种技术的优点在于: ①用样量少, 分别为 1 μmol 的 Br^- (CF-IRMS 法) 和 0.3 nmol 的 Br (GC/MG-ICP-MS 法); ②精度高, CF-IRMS 法的内部精度优于 $\pm 0.1\%$, 外部精度优于 $\pm 0.06\%$; ③样品分析时间短; (4) 测定对象由溴代无机物拓展到有机物。稳定溴同位素(^{81}Br) 在解决地下水的起源及演化历程、示踪地下水中有机和无机溴的污染源及降解过程、更有效地示踪海水、探讨咸水成因、为 CO_2 地质储存提供有效依据方面的水文地质问题时有着广阔的应用前景。

关键词: 稳定溴同位素; 测试技术; 水文地质

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7849(2010)03-0104-06

溴的天然资源主要存在于海水、地下卤水和古海洋的沉积物岩盐矿以及盐湖水中。溴与氯的原子半径相近(Cl 为 181 pm, Br 为 196 pm)、化学性质相似, 但与氯相比, 溴具有 3 个独特的性质: ①在海水蒸发过程中, 溴被浓缩在卤水中, 与 K、Mg 盐共沉淀, 形成钾盐、光卤石和水氯镁石^[1]; ②溴比氯更容易被氧化, 如在智利的 Atacama 沙漠中, 富含高氯酸盐和重铬酸盐的氧化环境使所有 Br^- 被氧化成 Br_2 , 并被蒸发, 从而导致了该地溴缺乏^[2]; ③有机溴化物比有机氯化物更容易被有机体代谢^[3]。溴的这些特殊性质都能引起显著的溴同位素分馏。自然界中的溴有两个稳定同位素: ^{79}Br 和 ^{81}Br 。它们的丰度极为相似, 分别为 50.686% 和 49.314%^[4]。溴同位素组成用传统符号 $\delta(^{81}\text{Br})$ 表示。然而, 2000 年以前, 稳定溴同位素的研究尚没有真正发展起来, 主要是因为: ①溴同位素与氯同位素地球化学性质相似; ②溴的含量很低, 很难将 Br 与含量高的 Cl 分离开来; ③自然界溴同位素组成变化很小。1955 年, Cameron 等^[5]测定了自然界中的溴同位素组成, 但没有发现明显的变化。

最近的研究表明, 溴同位素组成在自然界变化很大, 为 -0.80% ~ $+3.35\%$, 可以用来研究许多水文地质问题: ①追踪地下水的来源, 研究水文地质过程; ②研究有机和无机溴的污染源以及废物处置;

③研究海水入侵, 它比 H、O 和 Cl 同位素更加有效; ④探讨咸水成因; ⑤研究 CO_2 地质埋存。但由于测试技术复杂, 难度大, 世界上只有少数国家(英国、加拿大和美国)开展了溴同位素研究, 在我国尚无报道^[6-8]。

1 稳定溴同位素(^{81}Br) 测试技术研究进展

1.1 传统测试技术研究进展

自 1920 年 Aston^[9] 提出稳定溴同位素的测试方法以来, 关于稳定溴同位素的研究逐渐开展起来。早期的研究主要采用分析正负离子、负热电离质谱法等, 这些方法的缺点是测试精度较低。1936 年, Blewett^[10] 使用一种 Dempster 型质谱计, 用分析正负离子(Br^+ 、 Br^{2+} 、 Br^{2+} 和 Br^-) 的方法进行溴同位素测定, 精度为 $\pm 25\%$ 。1946 年, Williams 等^[11] 使用了 Nier 型质谱计, 根据电子轰击溴气体形成的正离子(Br^+ 、 Br_2^+ 和 Br^{2+}) 测定了溴同位素, 精度提高到 $\pm 4\%$ 。1955 年, Cameron 等^[5] 公布了负热电离质谱计(N-TIMS) 测定溴同位素的方法, 并研究了自然界中的溴同位素组成。Cameron 等^[12] 用融化的 PbBr_2 中 Br 的扩散测量了溴同位素效应, 确定了 373 $^{\circ}\text{C}$ 条件下溴同位素分馏系数(α) 为 1.001 1。

收稿日期: 2009-10-15 编辑: 刘江霞

基金项目: 国家自然科学基金项目(40872157); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0773)

作者简介: 刘 玲(1987—), 女, 现正攻读地下水科学与工程专业硕士学位, 主要从事同位素水文地质研究。

Lund n 等^[13]用熔化 ZnBr_2 测量了溴同位素效应,发现 610 ~ 650 °C 条件下溴同位素分馏系数为 1.000 9,比前者小一些。1964 年, Catanzaro 等^[14]利用同位素比值质谱计(IRMS)测定了稳定 Br 同位素,精度达到 $\pm 1.8\text{‰}$ 。1978 年, Willey 等^[15]以分析溴甲烷(CH_3Br)气体为基础,首次使用双路进样系统-同位素比值质谱计(DI-IRMS)测定了稳定溴同位素组成。1993 年,肖应凯等^[16]用正热电离质谱计,以测量正离子 CsBr^+ 为基础,测定了溴化钾(KBr)中的稳定溴同位素组成,用样量非常少,仅 4 ~ 32 μg 的溴,精度达到 $\pm 0.12\text{‰}$,但其缺点是分析过程较长,每个样品需要 1.5 h。2000 年, Eggenkamp 等^[17]对溴分离技术进行改进,提出溴的氧化分离技术,并用 DI-IRMS 测定 20 个海水和 11 个地层水的溴同位素组成,其基本原理是将样品中的溴与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 制成混合物,将其加热至沸腾,该过程中 Br^- 被氧化成 Br_2 ,从而与 Cl 分离,将收集到的 Br_2 重新还原成 Br^- 并沉淀为 AgBr ,接着与 CH_3I 反应生成 CH_3Br ,经色谱分离后进入 IRMS 中测定。这一技术的用样量为 2~5 mg 的溴,精度达到 $\pm 0.18\text{‰}$ 。

上述方法的共同缺点是:①需要的样品量大;②样品制备时间长,且不能实现在线分析;③灵敏

度低。

1.2 测试新技术

1.2.1 连续流-同位素比值质谱法(CF-IRMS)

近年来,随着连续流-同位素比值质谱(CF-IRMS)技术的快速发展,许多同位素的分析精度得到了显著改善,样品用量大大减少,分析速度大大提高,如: ^2H ^[18]、 ^{13}C ^[19]和 ^{37}Cl ^[20]等。使用的仪器通常是 MAT253, DELTA plus 或 IsoPrime GV Micromass。这些仪器均设计了 2 种工作模式:连续流(CF)和双引进(ID)。

Shouakar-Stash 等^[21]使用的仪器为 IsoPrime GV,它安装了 9 个接收杯,杯的排列如图 1 所示。杯 1、2、3 为标准杯,用于测量 CO_2 、 N_2O 中的 C、N、O 同位素(质荷比 $m/z = 44, 45$ 和 46);杯 4、5 用于测量 CH_3Cl 中的 Cl 同位素($m/z = 50, 52$);杯 6、7 用于测量乙烯氯化物($m/z = 62$ 和 64);杯 8、9 用于测量 CH_3Br 中的 Br 同位素($m/z = 94$ 和 96),也可以用于测量有机物中的 Cl 同位素(例如三氯乙烯、四氯乙烯)。中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室 2009 年引进了 MAT253,为了测量 Cl 和 Br 同位素,也排上了 $m/z = 50, 52$ 以及 $m/z = 94, 96$ 的接收杯;同时设置了 2 种进样模式:连续流(CF)和双引进(DI)。

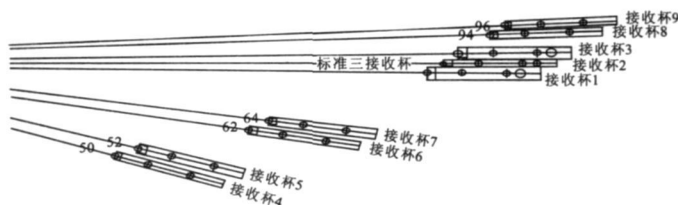


图 1 CF-IRMS(IsoPrime GV instruments)上的多接收杯排列示意图^[21]

Fig. 1 Schematic diagram of the multicollector array on the CF-IRMS (IsoPrime GV instruments)

用连续流-同位素比值质谱计测定溴同位素组成,通常包括 3 个阶段。

(1) 样品引进 利用自动样品引进器进行。其程序是:进样体积为 750 μL ;进样速度为 300 $\mu\text{L/s}$;冲程为 3;pull-up 延迟, 1 000 ms;预引进延迟为 300 ms;引进体积为 750 μL ;引进速度为 800 ms;引入后延迟为 5 000 ms;用空气清洗 4 次;用 He 气冲洗 6 min。为了消除样品之间的交叉污染,要用氦气冲洗注射器。

(2) GC 分离 GC 设置如下:流速为 1.2 mL/min,并且在运行过程中保持常量。进口温度设为 270 °C。恒温箱程序温度如下:初始 7 min 内为 35 °C,升温速率为 35 °C/min;最终温度为 250 °C,并保持 2 min。为了分离 CH_3Br 和 CH_3I 气体,并清洗样品之间的柱子,程序温度特别重要。分流比设

置为 5。

(3) 质谱分析 Shouakar-Stash 等^[22]建立的程序(图 2)是:在最初的 360 s(位置 A),让来自 GC 的气流直接指向 FID(火焰离子化检测器)。在这个时间内,一组参考脉冲输入到双路进样存储器中,每个脉冲持续 40 s。在 6 min 以后,让气流进入 IRMS 中(位置 B),以便把 CH_3Br 引入离子源内进行溴同位素组成分析。在 10 min 时,让气流再次指向 FID(位置 A),以防止 CH_3I 进入到 IRMS 中。在这个过程中,加入另一组参考脉冲。

由于 CH_3Br 毒性很大,对肺有危害,因此在分析完成以后,将打开的安瓿瓶通向通风橱内,以避免剩余的 CH_3Br 释放到实验室中。

这一技术的优点是:①用样量少,仅需 0.2 mg AgBr (相当于 1 μmol 的 Br^-);②提高了精度,内部

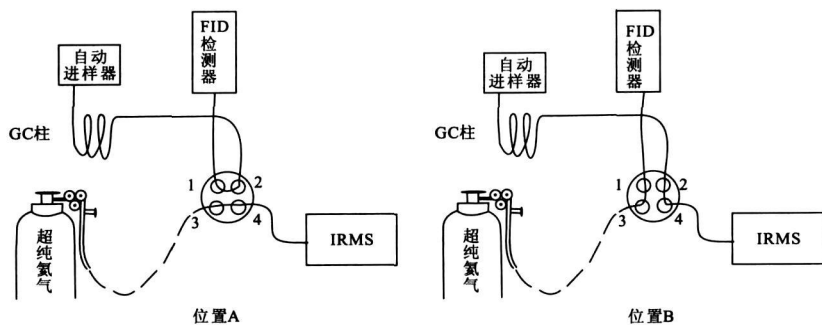


图2 稳定溴同位素 CF-IRMS 分析示意图

Fig. 2 Schematic drawing of the CF-IRMS system for bromine stable isotope

精度优于 $\pm 0.03\%$ ($n=10$) (纯溴甲烷气体), 外部精度优于 $\pm 0.06\%$ ($n=12$) (海水标准); ③缩短了样品分析时间, 由 75 min (DI-IRMS 技术) 缩短为 16 min; ④分析速度快于传统的线外分析技术, 从而改善了样品的生产能力; ⑤降低了测试成本。

1.2.2 气相色谱/多接收电感耦合等离子体质谱法 (GC/MG-ICP-MS)

溴代有机化合物 (BOCs) 是大气化学、地球化学和海洋化学中的研究热点之一。Br 同位素组成对研究这些化合物的来源、迁移和转化有很大的潜力。

Sylva 等^[22]首次将毛细管 GC 与 MG-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 连接起来, 测试了溴代有机化合物的值。GC/MG-ICP-MS 系统见图 3。

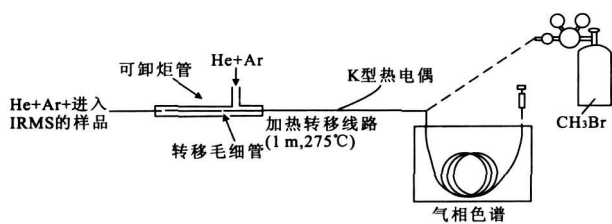
图3 GC/MG-ICP-MS 系统示意图^[23]

Fig. 3 Schematic drawing of the GC/MG-ICP-MS system

笔者分析了 3 种溴代苯, 当引入 0.3 nmol 的 Br 时, 精度可达 $\pm 0.3\%$ 当引入 Br 样品量大于 0.3 nmol 时, 精度在测量范围以内。这一技术的最大优点是, 它能直接测定有机化合物的溴同位素组成, 有着广阔的应用前景。

2 稳定溴同位素(^{81}Br)在水文地质中的应用

2.1 指示地下水的起源及其演化过程

现代海水中 $w(\text{Cl})/w(\text{Br})$ 平均值约为 300:1^[23], 如果该比值不随时间发生明显的变化,

则可利用 Cl/Br 比值研究油田水、卤水^[24] 和地层水的起源, 将岩盐的溶解与剩余蒸发卤水区区别开来, 但随着研究的深入, $w(\text{Cl})/w(\text{Br})$ 比值的指示意义受到了挑战。Means 等^[25] 在研究 Palo 盆地深部卤水中的短链脂肪酸阴离子时发现, 卤水中的部分 Br^- 、大部分 I^- 与有机质源自于富含脂肪的有机沉积物。这一发现使 Br^- 作为一种保守的指示剂变得复杂, 特别是当利用 $w(\text{Cl})/w(\text{Br})$ 比值推断地下水的来源和演化时。Fontes 等^[26] 在研究 Paris 盆地古近系、新近系地层卤水的起源时指出, Cl/Br 比值的指示意义只有在两种情况下是有效的, 即固相氯化物的沉淀、溶解和混合咸水的对流或弥散。

地层水、地下卤水、地下咸水和油田水中不仅含有多种具有开发价值的微量元素, 还可以储存大量的温室气体—— CO_2 , 其中溴同位素组成有如下用途: ①指示地下油气的生成与运聚规律, 指导油气田的勘查与开发; ②示踪海水或地下咸水入侵, 防止地下淡水含水层遭受破坏, 保护生态环境; ③探测不同含水层之间的水力联系, 为废物处置场地的选择提供依据。溴在地层水、地下卤水、地下咸水和油田水中极为常见, 如: Br 的含量在柴达木盆地西部地区油田卤水中达 54.8~281.0 mg/L; 在塔里木盆地西部卤水中最高达 47.185 mg/L; 在四川盆地的卤水中达 107 mg/L; 在松辽盆地北部扶杨地层水中达 0.5~4.0 mg/L; 在莱州湾南岸滨海平原地下卤水中达 0.230~0.350 mg/L。因此, 稳定溴同位素(^{81}Br) 可用来识别和评价地下水的来源、成因及其形成的水文地球化学与物理过程。

2006 年, Shouakar-Stash 等^[27] 研究了北美洲威利斯顿盆地的密西西比纪到寒武纪地层中卤水的 ^{81}Br 和 ^{37}Cl 稳定同位素组成, 发现这些地层水的 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值变化区间为 $-1.50\text{‰} + 2.83\text{‰}$ (相对于 SMOB), 且晚奥陶世地层 (Yeoman) 水的 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值更加偏负, 而在晚泥盆世地层 (Bakken) 中 $\delta(^{81}\text{Br})$ 则最富集。 $\delta(^{81}\text{Br})$ 随时间的变化曲线显示, 海水中

$\delta(^{81}\text{Br})$ 值随时间而变化,而且发现 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值随时间的变化比 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 值更显著。

2007年,Shouakar-Stash等^[28]通过对俄罗斯西伯利亚地台深层地下水开展的溴同位素研究得出:

① 溴同位素的自然变化区间很大,可达 $-0.80\text{‰} \sim +3.35\text{‰}$ 。② 不同水化学类型的地下水具有不同的稳定溴同位素组成特征,即溴同位素可以指示地下水的来源。如图4所示,A、B、C、D分别是4组不同类型的地下水,其溴同位素组成不同。A组水为 Cl-Ca 型水,是古海水蒸发后的残留卤水;B组水为 Cl-Na 型水,起源于岩盐溶解,且很有可能是更冷的气候条件下由更新世大气降水补给的水;C组水的起源尚不清楚;D组水起源于当地的大气水。③ 不同的水文地球化学过程可以影响地下水的溴同位素组成,并引起显著的同位素分馏。A组样品中大多数都是太古宙-元古宙结晶卤水或早寒武世沉积卤水,也有一些样品与早-中寒武世、中寒武世和中-晚寒武世地层有关。太古宙-元古宙结晶卤水的 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 值为 $-0.67\text{‰} \sim -0.16\text{‰}$, $\delta(^{81}\text{Br})$ 值为 $-0.31\text{‰} \sim 0\text{‰}$ 。与其他组相比,这组水的特征是这两种同位素更加偏负。早寒武世沉积卤水的 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 值为 $-0.53\text{‰} \sim +0.04\text{‰}$, $\delta(^{81}\text{Br})$ 值为 $-0.11\text{‰} \sim -0.27\text{‰}$ 。早-中寒武世、中寒武世和中-晚寒武世地层水的 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 和 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值都落在早寒武世卤水的范围内,这表明该区域寒武纪沉积卤水与结晶卤水起源相同。Cl稳定同位素在岩盐沉淀过程中的分馏非常小,而Br稳定同位素在相同过程中的分馏尚不清楚。然而,他们认为卤水在蒸发和随后的岩盐沉淀过程中其Br稳定同位素组成

的变化可以忽略。在沉淀过程中结合在岩盐中的Br比残留在溶液中的Br更少。因此,Br同位素分馏仅发生在Br与岩盐的共沉淀时,而不发生在残留的卤水中。④ 部分地下水样品的 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值与采样深度有一定关系。大部分浅层C组水样的 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 同位素组成与采样深度之间均存在明显的正相关性,随深度而增大。其中, $\delta(^{81}\text{Br})$ 与深度的关系更加明显(图5)^[29],且分馏也更大一些。这可能是由于Br在盐液中浓度较低的缘故。可以推测这种分馏机制更有可能是由近表面的极端演化过程(extreme evolutionary process)所引起的,如永冻带的冻结作用、扩散作用和水-岩相互作用。

此外,他们还研究了捷克的波希米亚(Bohemian)地块中结晶和沉积构造中水的同位素特征^[30]。通过对 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 的研究,他们观察到沉积物中 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 和 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值的变化区间(分别为 $-0.39\text{‰} \sim +2.07\text{‰}$, $+0.42\text{‰} \sim +3.07\text{‰}$)大于结晶岩中的变化区间(分别为 $-0.27\text{‰} \sim -0.34\text{‰}$, $+0.09\text{‰} \sim +1.22\text{‰}$),因此认为沉积物中 $\delta(^{37}\text{Cl})$ 和 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值的增大是由火山物质的输入产生的。

Shouakar-Stash等^[30]对加拿大安大略南部古生代地层水的 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 进行了研究,发现 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值变化区间为 $-0.95\text{‰} \sim +2.31\text{‰}$ 。他们将所采卤水和咸水样品根据地质年代和采样点岩层的大致岩性分为了不同的组。研究发现,每一组水样都有独特的 $\delta(^{81}\text{Br})$ 值;基于化学成分和同位素组成分析,认为深部的泥盆纪地层水未受到近期的或更新世大气水补给的影响;早志留世砂岩地层的卤水相对于中志留世碳酸盐地层的卤水Br同位素更富集,且其卤水的TDS随深度增加,这表明早志留世的卤水与

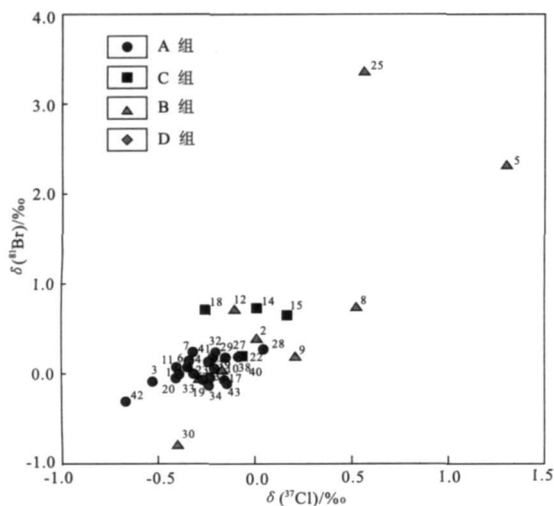


图4 西伯利亚地台地下水样品的 $\delta(^{37}\text{Cl})$ (‰)- $\delta(^{81}\text{Br})$ (‰)关系图^[28]

Fig. 4 $\delta(^{37}\text{Cl})$ - $\delta(^{81}\text{Br})$ relationship for the Siberian Platform samples

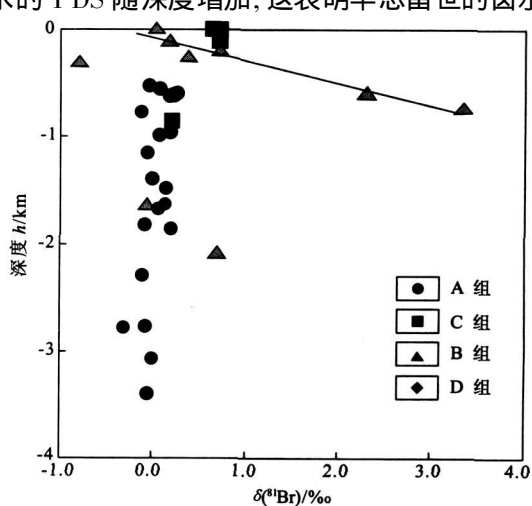


图5 西伯利亚地台不同深度地下水中 $\delta(^{81}\text{Br})$ 变化曲线^[28]

Fig. 5 Depth versus $\delta(^{81}\text{Br})$ of the Siberian Platform samples

TDS 低的上覆地层(泥盆纪)卤水发生了混合作用。研究还发现,奥陶纪地层水的 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 都向盆地边缘方向富集。

综上所述,从不同地区关于 Br 稳定同位素的研究结果可以看出:①随着研究的深入, $\delta(^{81}\text{Br})$ 的天然变化区间在不断地更新和扩大;②不同的水化学类型具有不同的溴同位素组成特征;③ $\delta(^{81}\text{Br})$ 值可能与地下水埋深存在一定的相关性。

2.2 示踪地下水的水力联系

示踪剂是监测地下水的一种重要手段。研究中已经使用的示踪剂包括 NaCl、放射性同位素、碳氟化合物、细菌和荧光染料^[31]。Br 在天然水中的浓度较低,且随水运动,不会与地质介质相互作用,所以,溴也成为一种适宜的示踪剂。

Alessandro 等^[32]在室内利用 ^{79}Br 对结晶岩中水的迁移进行了研究,同时在西班牙中部一个废弃的铀矿上进行了原地试验。他们选择了两个钻孔(S_1 和 S_7 ,深 60 m,相距 7 m,之间有一个裂隙),利用同位素比值 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 的变化进行迁移试验。研究显示,示踪剂在注入 S_7 钻孔后的 25.5~28.0 h 到达了 S_1 钻孔中,从而证实了这两个钻孔有水力联系。

2.3 示踪地下水污染源及降解过程

2007 年, Sylva 等^[22]用 GC/MG-ICP-MS 测定了溴代有机化合物(BOCs)中的 $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ 比值,分析精度为 $\pm 0.3\%$ 。各种天然的和人工的 BOCs 的广泛使用,使其长期残留在环境中,特别是在工业废水、垃圾浸出液、污染的地下水和地表水中,BOCs 已成为一种常见的污染物^[33]。BOCs 的溴稳定同位素测试技术的开发,为今后研究天然和工业的 BOCs 的来源、转移和转化奠定了良好的基础。

3 结 语

(1)天然水中溴含量低,其地球化学性质与氯相似,在同位素分析过程中很难将两者分离开来,而且在用 IRMS 测试 $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ 比值时,需要特殊的杯排方式,所以国内外对溴同位素研究相对薄弱,最近发展起来的 CF-IRMS 法和 GC/MG-ICP-MS 法在测定溴同位素时具有用样量少、灵敏度高、实行在线分析等特点,有着极大的发展前景和应用价值。

(2)应用溴同位素并结合水化学及常规同位素研究,可以解决许多水文地质问题:①研究深层地下水(油田水、地热水等)成因及其演化过程;②示踪浅层地下污染源及降解过程;③研究海水入侵机理,探讨咸水成因;④论证温室气体 CO_2 地质埋存条件,进行风险评价;⑤研究深层地下水的水动力条件及

含水层之间的水力联系,为地下水模拟提供可靠参数,溴同位素的应用,为这一领域的研究开辟了一个新途径、新方法、新工具,它将促进这一研究深入发展。

参考文献:

- [1] Braitsch O. *Entstehung und stoffbestand der salzlagerstätten* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1962: 232.
- [2] Erickson G E. Geology and origin of the Chilean nitrate deposits[J]. *USGS Professional Paper*, 1981, 1 188: 1- 37.
- [3] Harper D B. Halomethane from halide ion: A highly efficient fungal conversion of environmental significance[J]. *Nature*, 1985, 315: 55- 57.
- [4] Rosman K J R, Taylor P D P. Isotopic composition of the elements[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1998, 70(1): 217- 235.
- [5] Cameron A E, Lippert E L. Isotope composition of bromine in nature[J]. *Science*, 1955, 121: 136- 137.
- [6] 张琳,张永涛,刘君,等. 有机单体同位素分析技术在地下水污染中的研究现状[J]. *地质科技情报*, 2009, 28(5): 125- 130.
- [7] 刘存富,王佩仪,周炼. 高精度测定稳定氯同位素的制样方法[J]. *地质科技情报*, 1995, 14(1): 94- 98.
- [8] 王佩仪. 稳定氯同位素分馏机理及其应用的研究[J]. *地质科技情报*, 1993, 12(3): 83- 88.
- [9] Aston F W. The mass spectra of chemical elements (Part 2) [J]. *Philosophical Magazine*, 1920, 40: 628- 634.
- [10] Blewett J P. Mass spectrograph analysis of bromine [J]. *Physical Review*, 1936, 49: 900- 903.
- [11] Williams D, Yuster P. Isotopic constitution of tellurium, silicon, tungsten, molybdenum, and bromine[J]. *Physical Review*, 1946, 69: 556- 567.
- [12] Cameron A E, Herr W, Herzog W, et al. Isotopen-Anreicherung beim Brom durch electrolytische berf hrung in geschmolzenem bleibromid. Z[J]. *Naturforsch*, 1956, 11: 203- 205.
- [13] Lund n A, Lodding A. Iostopenanreicherung bei brom durch electrolytische berf hrung in geschmolzenem zinkbromid. Z [J]. *Naturforschng*, 1960, 15: 320- 322.
- [14] Catanzaro E J, Murphy T J, Garner E L, et al. Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of bromine[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards: U. S.*, 1964, 68: 593- 599.
- [15] Willey J F, Taylor J W. Capacitive integration to produce high precision isotope ratio measurement on methyl chloride and bromide[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50: 1 930- 1 933.
- [16] Xiao Y K, Liu W G, Qi H P, et al. A new method for the high precision isotopic measurement of bromine by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1993, 123: 117- 123.
- [17] Eggenkamp H G M, Coleman M L. Rediscovery of classical methods and their application to the measurement of stable bromine isotopes in natural samples[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167: 393- 402.
- [18] Morrison J, Brockwell T, Merren T, et al. On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 3 570- 3 575.

- [19] 杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 等. 连续流同位素质谱测定水中溶解无机碳含量和碳同位素组成的方法研究[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 675–680.
- [20] Shouakar-Stash O, Drimmie R J, Frapce S K. Determination of inorganic chlorine stable isotopes by continuous flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(2): 121–127.
- [21] Shouakar-Stash O, Frapce S K, Drimmie R J. Determination of bromine stable isotopes using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 4 027–4 033.
- [22] Sylva S P, Ball L, Nelson R K, et al. Compound-specific $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ analysis by capillary gas chromatography/multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(20): 3 301–3 305.
- [23] Downs A J, Adams C J. *The chemistry of chlorine, bromine, iodine, and astatine*[M]. New York: Pergamon Press, 1975.
- [24] Stiller M, Rosenbaum J M, Nishri A. The origin of brines underlying Lake Kinneret[J]. *Chemical Geology*, 2009, 262: 293–309.
- [25] Means J L, Hubbard N. Short-Chain aliphatic acid anions in deep subsurface brines: A review of their origin, occurrence, properties, and importance and new data on their distribution and geochemical implications in the Palo Duro Basin, Texas[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 177–191.
- [26] Fontes J Ch, Matray J M. Geochemistry and origin of formation water from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts[J]. *Chemical Geology*, 1993, 109: 149–175.
- [27] Shouakar-Stash O, Frapce S, Rostron B J, et al. Variations of the $\delta^{81}\text{Br}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ stable isotope signature for Mississippian to Cambrian formation brines of the Williston Basin[J]. *Geological Society of America*, 2006, 38(7): 465.
- [28] Shouakar-Stash O, Alexeev S V, Frapce S K, et al. Geochemistry and stable isotopic signatures, including chlorine-bromine isotopes of the deep groundwaters of the Siberian platform, Russia[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(3): 589–605.
- [29] Frapce S K, Shouakar-Stash O, Paces T, et al. Geochemical and isotopic characteristics of the water from crystalline and sedimentary structures of the Bohemian Massif[M] // Bullen T D, Wang Y X. *Water-rock interaction*. London: Taylor & Francis Group, 2007: 727–733.
- [30] Shouakar-Stash O, Frapce S K, Hobbs M Y, et al. Origin and evolution of waters from paleozoic formation, Southern Ontario, Canada: Additional evidence from $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{81}\text{Br}$ isotopic signatures[M] // Bullen T D, Wang Y X. *Water-rock interaction*. London: Taylor & Francis Group, 2007: 537–541.
- [31] Davis S N, Campbell D J, Bentley H W, et al. An introduction to groundwater tracers[R]. EPA-600, 1985: 15.
- [32] Alessandro M D, Bidoglio G, Mousty F, et al. Laboratory and in situ investigation of isotopic ratio $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ as a tracer of water migration in crystalline rocks[J]. *Journal of Hydrology*, 1997, 193: 351–362.
- [33] Lim T T, Feng J, Zhu B W. Kinetic and mechanistic examinations of reductive transformation pathways of brominated methanes with nano-scale Fe and Ni/Fe particles[J]. *Water Research*, 2007, 41: 875–883.

Novel Analytical Methods of Bromine Stable Isotope (^{81}Br) and Its Application in Hydrogeology

LIU Ling^{a,b}, MA Teng^{a,b}, LIU Cun-fu^{a,b}, CAI He-sheng^{a,b}, YANG Jie^{a,b}, YAO Wei-kun^b

(a. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education;

b. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper gives an overview of the research in bromine stable isotope(^{81}Br) since the 1920's. It discusses the novel measurements for bromine stable isotope, including CF-IRMS and GC/MG-ICPMS, and the applications of bromine stable isotope on indicating the origin or the formation processes of groundwater and the contamination in soil and groundwater. As a new isotope indicator, bromine stable isotope (^{81}Br) will be widely used in such research fields as geochemistry, hydrogeology, oil field exploration and environmental protection.

Key words: bromine stable isotope; analytical method; hydrogeology