

بررسی تغییرات ایزوتوپ های پایدار مس، اکسیژن و هیدروژن در کانسار مس جیان (بوانات)، زون سندج- سیرجان جنوبی، شمال شرق استان فارس

عباس اعتمادی^۱، سینا اسدی^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی اقتصادی دانشگاه شیراز

۲. دانشجوی دکتری زمین شناسی اقتصادی دانشگاه شیراز

Email: hamed.eatemadi@yahoo.com

خلاصه

کانسار مس جیان در لبه شرقی زون دگرگونی سندج- سیرجان، در جنوب ایران (۲۳۹ کیلومتری شمال شرق شیراز) و در مجموعه سنگهای آتشفشانی-رسوبی دگرگون شده سوریان به سن پرموتریاس قرار گرفته است. تفکیک ایزوتوپی مس در کانسار مس جیان (۰/۴۵ تا ۰/۴۹) نشان می دهد که در ذخایر این تیپ، از این تغییرات می توان به عنوان راهنمایی برای کانه زایی عمقی استفاده کرد. داده های ایزوتوپی مس نشان می دهد که در این کانسار کلکوسیت ثانویه وجود ندارد. مطالعه ایزوتوپ های پایدار اکسیژن و هیدروژن نیز تکامل سیال دگرگونی-گرمایی، دما و نوع رخساره دگرگونی را در این کانسار نشان می دهد.

کلمات کلیدی: ایزوتوپ پایدار، جیان (بوانات)، زون سندج-سیرجان، سیال دگرگونی، کانسار مس

۱. مقدمه

ایزوتوپهایی که پرتوزا نیستند به ایزوتوپهای پایدار معروفند. با توجه به اینکه این ایزوتوپها تجزیه نمی شوند، لذا برای سن یابی مورد استفاده قرار نمی گیرند و در زمین شناسی به منظور تعیین منشأ و دماسنجی بکار می روند. از جمله ایزوتوپهای پایدار که در زمین شناسی مورد استفاده قرار می گیرد می توان به هیدروژن (^1H و ^2H)، اکسیژن (^{16}O و ^{18}O) و مس (^{65}Cu و ^{63}Cu) اشاره کرد. برای تشخیص اینکه کدامیک از انواع سیالات در کانسار سازی دخالت دارند، از نسبتهای D/H و $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ استفاده می شود. ایزوتوپ های اکسیژن و هیدروژن نسبت به استاندارد میانگین آب اقیانوس (SMOW) سنجیده شده و با δD و $\delta^{18}\text{O}$ نشان داده می شود (شهاب پور، ۱۳۸۷). غلظت میانگین عنصر مس در پوسته ۶۸ppm است (Greenwood and Earnshaw, 1997). این عنصر بیشتر در حالت های اکسایشی Cu(I) و Cu(II) و به ندرت بصورت مس عنصری دیده می شود. ترکیب ایزوتوپی مس بطور مشخص در محیط های زمین تغییر می کند (Walker et al., 1959; Shields et al., 1965). این مقدار می تواند با استفاده از طیف سنج نشری پلاسما جفتیده القایی (ICP-MS) با دقت کافی اندازه گیری شود (Haest et al., 2009).

واکنش های کاهشی بین Cu(I) و Cu(II)، فرایندهای اصلی مسئول تفکیک ایزوتوپی مس در سامانه های طبیعی است (Ehrlich et al., 2004). اگر Cu(II) موجود در سیلیکات ها و کربنات های مس در طول اکسایش سولفیدها تولید شود، در این صورت کربنات ها و سیلیکات های Cu(II) باقیمانده نسبت به سولفیدها از ^{65}Cu تهی می شوند (Markl et al., 2006). در سیال کانسنگ ساز تفکیک آشکاری بین کمپلکس های Cu(II) و Cu(I) صورت می گیرد که نتیجه آن، تشکیل کمپلکس های Cu(I) با مقادیر بالای ^{65}Cu است که از آن کانی های سولفیدی ته نشست می شوند و از لحاظ $\delta^{65}\text{Cu}$ مثبت می باشند. در صورتی که تغییرات ایزوتوپی مس بین سولفیدهای Cu(I) و سیلیکات ها و کربنات های Cu(II) زیاد باشد، تاثیر سیال با محتوای ^{65}Cu بالا می تواند این تفاوت زیاد را توضیح دهد (Haest et al., 2009). کانی های Cu(II)، معمولاً نسبت به سولفیدهای Cu(I) از ^{65}Cu تهی شکی نشان می دهند. این کانی ها شامل سیلیکات ها و کربنات های مس می شود که بیشتر تحت تاثیر هوازدگی قرار گرفته اند. بطور کلی، عوامل تفکیک ایزوتوپی، چه بصورت تابع $1/T$ یا $1/T^2$ با افزایش دما (عمق) کاهش می یابد (Urey, 1947). این مقاله به بررسی تفکیک ایزوتوپی مس در کانی های زون اکسیدی و آبشویده کانسار مس جیان و تغییرات حاصل از آن در زمان کانه زایی می پردازد و اینکه فرایندهای سطحی چقدر بر روی این کانسار اثر گذاشته و نقش این فرایندها در کانسار سازی چه بوده است. همچنین مطالعه ایزوتوپ های پایدار اکسیژن و هیدروژن نیز در ارزیابی منشأ و روند تکامل سیالات گرمایی بکار می رود بطوریکه آب دریا دارای تغییرات ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن

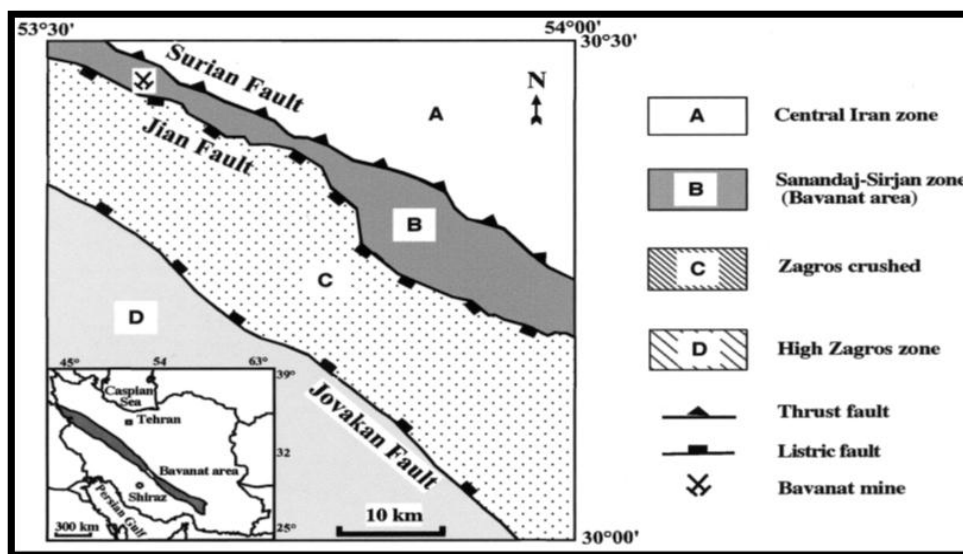
نزدیک به صفر می باشد و در مقایسه با آن آبهای ماگمایی اولیه و دگرگونی مقادیر مثبت از $\delta^{18}\text{O}$ و منفی از δD را نشان می دهد. تغییر در ترکیب ایزوتوپی آبهای جوی نیز از سمت استوا به طرف قطبین و از دریا به درون قاره از معادله $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ پیروی می کند (شهاب پور، ۱۳۸۷).

۲. موقعیت کانسار جیان و زمین شناسی منطقه

کانسار مس جیان در زون ساختاری سندج-سیرجان قرار دارد (شکل ۱). این منطقه دارای ۴ توالی آتشفشانی-رسوبی از شمال غرب به جنوب شرق می-باشد. این توالی ها شامل:

- ۱) توالی کولی کش با سن تریاس-ژوراسیک از کربنات و سنگ های رسوبی دگرگون شده تشکیل شده است.
- ۲) توالی سوریان با سن پرموتریاس از میکاشیست، کوارتزیت و سنگ های آتشفشانی دگرگون شده تشکیل می شود.
- ۳) توالی توتک با سن دونین از مرمر، میکاشیست، آمفیولیت و گرانت های میلونیتی تشکیل شده است.
- ۴) توالی هرات که بخش پائینی آن را توالی توتک و بخش بالایی آن را توالی سوریان تشکیل می دهد.

توالی آتشفشانی-رسوبی سوریان به سن پرموتریاس در این منطقه قرار دارد و شامل مجموعه ای از سنگ های آواری-آهکی، آتشفشانی و دگرگونی است (لیاقت و همکاران، ۱۳۷۹). کانسار مس جیان در ۲۳۹ کیلومتری شمال شرق شیراز و در طول جغرافیایی $53.32.00$ و عرض جغرافیایی $30.32.00$ واقع شده است.



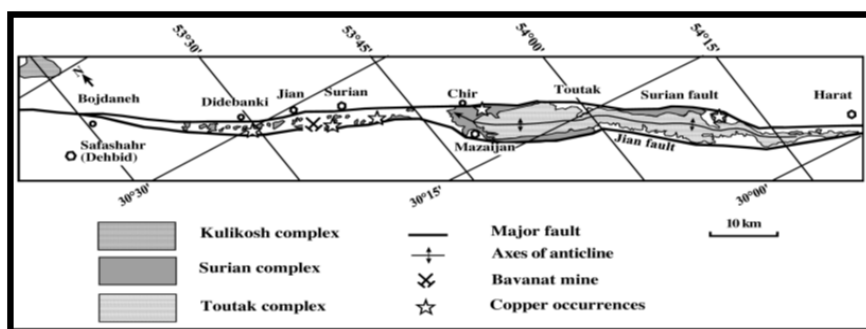
شکل ۱: واحدهای ساختاری منطقه بوانات (after Oveisi 2001) و موقعیت کانسار جیان (بوانات) (Musivand et al., 2007).

توالی آتشفشانی-رسوبی سوریان با ضخامت ۱۸۰۰ متر از پایین به بالا به ۴ بخش تقسیم می شود:

۱. بخش متا کنگلومرایی زیرین (تقریباً ۵۰۰ متر ضخامت)
۲. سنگ های آتشفشانی دگرگون شده حدواسط (تقریباً ۴۰۰ متر ضخامت)
۳. بخش میکاشیستی (تقریباً ۳۰۰ متر ضخامت)
۴. سنگ های آتشفشانی دگرگون شده بازیک و میکاشیست (تقریباً ۶۰۰ متر ضخامت)

در توالی سوریان، کانه‌زایی مس در دو افق اصلی یعنی بخش‌های ۲ و ۴ این توالی رخ داده است. افق اول، آثار معدنی سوریان و چیر، و افق دوم، کانسارهای مس جیان و آثار معدنی دره‌شگفت و بنو را شامل می‌شود. در بین شیست‌ها، عدسی‌های کوارتزی وجود دارد که در شکستگی‌های آنها رگچه‌های حاوی کانه‌های مس دیده می‌شود (مُر و همکاران، ۱۳۹۰). بر اساس مطالعات موسیوند و همکاران (۲۰۰۷) ذخیره کانسار جیان ۶ میلیون تن با عیار میانگین ۳ درصد مس، ۰/۵ درصد روی، ۰/۶۸ گرم در تن نقره و ۰/۵ گرم در تن طلا برآورد شده است. علاوه بر کانسار مس جیان رخدادهای دیگری از مس نیز در منطقه وجود دارد (شکل ۲).

ویژگی‌های ساختاری نشان می‌دهد که این منطقه بین دو گسل بزرگ قرار گرفته است. گسل شمالی بین توالی سوریان و آبرفت‌های جوان، و گسل جنوبی بین توالی سوریان و تشکیلات ژوراسیک-کرتاسه می‌باشد. سنگهای آذرین منطقه را دایک‌های دیابازی تشکیل می‌دهند.



شکل ۲: نقشه زمین‌شناسی ساده شده منطقه بوانات که نشان‌دهنده موقعیت کانسار مس جیان (بوانات) و سایر رخدادهای مس در توالی آتشفشانی-رسوبی سوریان است (Musivand et al., 2007).

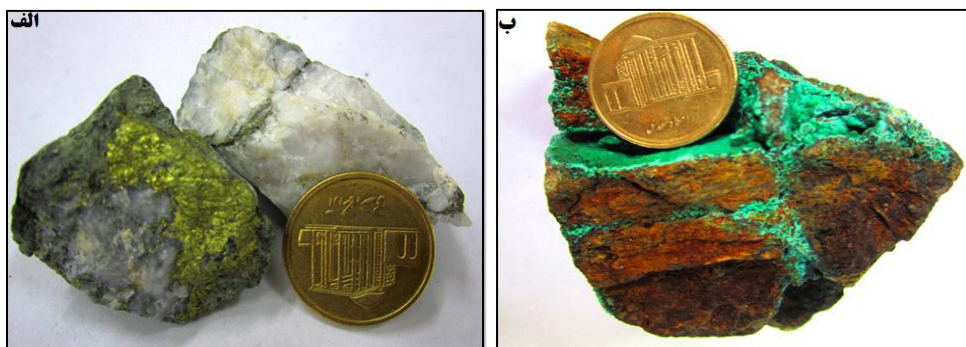
۳. نمونه برداری و روش مطالعه

به منظور مطالعه ایزوتوپی کانی‌های مس زون هوازده در کانسار مس جیان، نمونه برداری از کومه باطله زون اکسیدی آبشویده صورت گرفت. نمونه‌های دیگری نیز از اعماق مختلف معدن برداشته شد. این کانی‌ها در نمونه دستی به رنگ سبز تا سبزآبی و به شکل کلوخه دیده می‌شوند (شکل ۳). از این میان، ۴ نمونه برای بررسی تفکیک ایزوتوپی مس به روش MC-ICP-MS و کانی‌شناختی به روش XRD انتخاب شد. داده‌ها، محدوده‌ای از ۰/۴۹ تا ۰/۴۵- را برای ترکیب ایزوتوپی مس نشان می‌دهد (جدول ۱).

جدول ۱: تغییرات ترکیب ایزوتوپی کانی‌های ثانویه مس در کانسار مس جیان (بوانات)

Nr.	Mineralogy	$\delta^{65}\text{Cu}(\text{SRM976})\text{‰}$	Depth
1	Malachite & Quartz	-0.45	0-5
2	Malachite & Quartz	-0.15	10
3	Malachite & Quartz	0.19	25
4	Malachite & Quartz	0.49	35

در کانسار مس جیان کانسارسازی همراه با رگه‌های کوارتز می‌باشد که به منظور مطالعات ایزوتوپهای اکسیژن و هیدروژن، مورد استفاده قرار گرفته اند که شامل کوارتزهای کانه دار (نسل اول) و کوارتزهای فاقد کانه (نسل دوم) می‌باشد (شکل ۳ الف). اندازه گیری نسبت‌های ایزوتوپی پایدار برای اکسیژن و هیدروژن نیز به ترتیب بر روی کوارتز ($\delta^{18}\text{O}$) و سیالات در گیر درون آن (δD) با دقت ± 0.2 قسمت در هزار (‰) صورت گرفت.

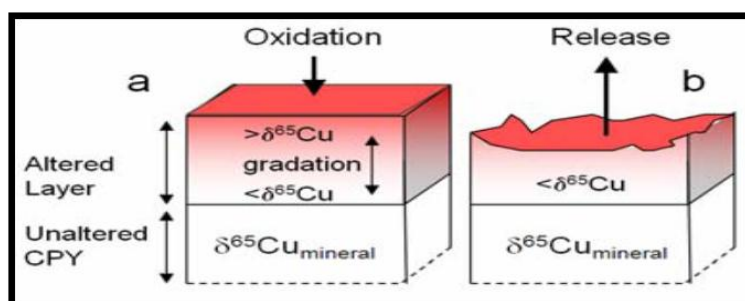


شکل ۳: الف- نمونه کوارتزهای کانه دار (نسل اول)، همزمان با کانسارسازی و کوارتزهای فاقد کانه (نسل دوم).

ب- نمونه کانی های مس زون اکسیدی آبشوییده در کانسار مس جیان (بوانات) حاوی ملاکیت و کوارتز.

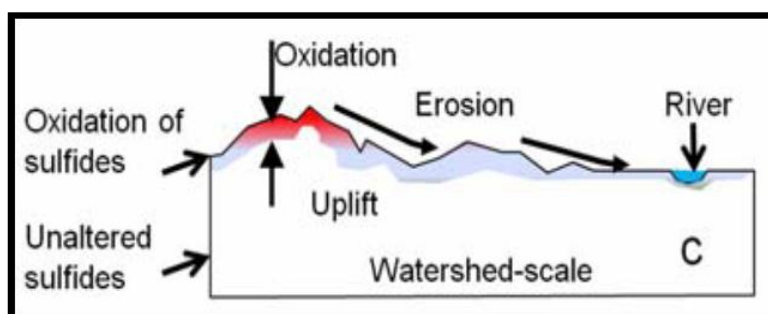
۴. بحث

بسیاری از محققین بر این باورند که تفکیک ایزوتوپی مس بر اثر واکنش های کاهشی در سامانه های طبیعی رخ می دهد (Borrak et al., 2012). در زیر مدلی از چگونگی تغییرات ایزوتوپ مس طی فرایند اکسایش سولفیدهای اولیه (کلکوپریت)، نشان داده شده است که در آن ایزوتوپ های سنگین طی فرایند اکسایش از کانی های سولفیدی اولیه که در سطح قرار دارند شسته شده و در مناطق عمقی تر با شرایط کاهشی رسوب می کنند و در این فرایند ایزوتوپ های سنگین و سبک مس تفکیک می شوند (شکل ۴). این فرایند، بخشی از آبهای حامل ایزوتوپ سنگین مس نیز وارد چرخه آبهای سطحی می شود که این موضوع از نظر اکتشافات زمین شیمیایی دارای اهمیت می باشد (شکل ۵).



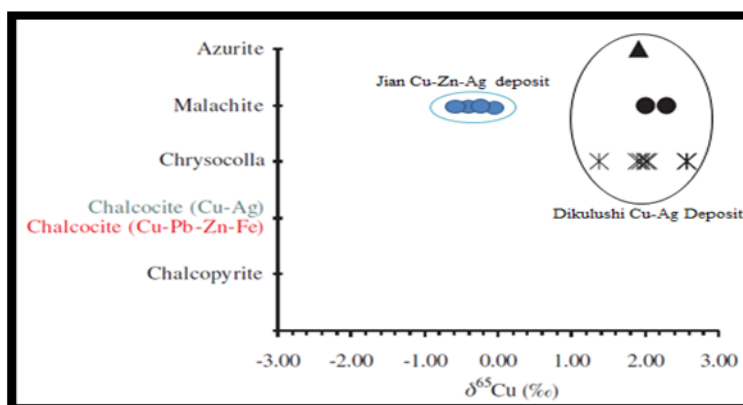
شکل ۴: مدل تصویری تفکیک ایزوتوپی مس طی اکسایش کلکوپریت (CPY)، (Borrak et al., 2012).

a: اکسایش Cu(I) به Cu(II) در کانی های سطح b: رهایی مس به درون محلول و تهی شدگی در مناطق سطحی



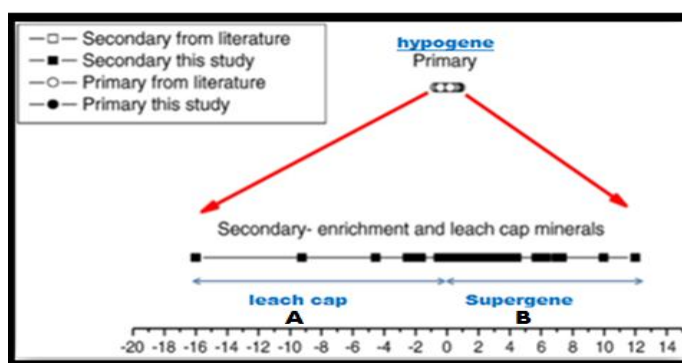
شکل ۵: مدل دیگری از این فرایند در محدوده وسیع تر و ارتباط آن با آبهای سطحی (Borrak et al., 2012).

مقایسه $\delta^{65}\text{Cu}$ کانی های ملاکیت در کانسار مس جیان با کانی های ثانویه مس زون سطحی زاد (سوپرژن) در کانسار Dikulushi به خوبی نشاندهنده تفاوت این مقادیر بین کانی های زون سطحی زاد و زون اکسیدی آبخوئیده می باشد. ملاکیت های کانسار مس جیان از اعماق مختلف برداشته شده است که همگی محدوده کمتری از تغییرات ایزوتوپی مس را نسبت به کانی های اکسیدی و کربناتی مس در کانسار Dikulushi نشان می دهند (شکل ۶). این موضوع در ارتباط با تاثیر کم فرایند آبخوئی کانسار مس جیان است.



شکل ۶: مقایسه تغییرات ترکیب ایزوتوپی مس در ملاکیت های کانسار مس جیان (زون اکسیدی آبخوئیده) با کانسار مس-نقره Dikulushi در کنگو (زون سطحی زاد).

مطالعات صورت گرفته توسط ماتور و همکاران (Mathur et al., 2009) بر روی کانسارهای مختلف مس پورفیری، نتایج مشابهی با آنچه گفته شد به دست می دهد بطوریکه زون ژرف زاد با منشا اولیه، تفکیک ایزوتوپی کمی از مس را نشان می دهد (از -۱ تا +۱) درحالیکه کانی های مس زون سطحی زاد مقادیر مثبت و کانی های مس زون اکسیدی آبخوئیده مقادیر منفی را نشان می دهد (شکل ۷). این موضوع کاملا با تاثیر و نقش سیالات جوی در تشکیل این نوع ذخایر سازگار است.



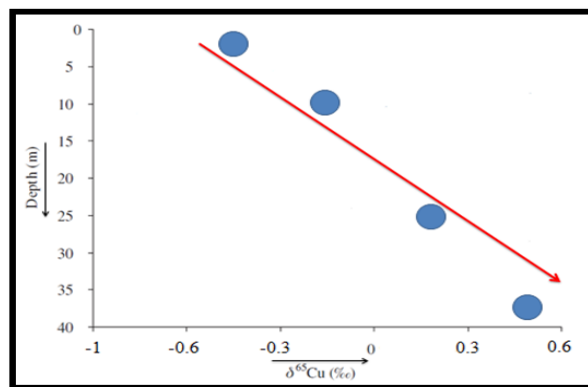
شکل ۷: تغییرات کلی نسبت ایزوتوپی های مس در کانسارهای مختلف پورفیری (Butte- Montana USA, Silver Bell- AZ USA, Collahuasi- Rosario-chile, Collahuasi- Ujina- Chile, Chuquicamata- Chile, Bisbee- Arizona USA, Escondida- Chile, El Salvador- Chile) (Mathur et al., 2009).

A: مقادیر مثبت تغییرات ایزوتوپی مس در زون سطحی زاد ذخایر مس پورفیری نسبت به زون ژرف زاد

B: مقادیر منفی تغییرات ایزوتوپی مس در زون اکسیدی آبخوئیده کانسارهای مس پورفیری نسبت به زون ژرف زاد

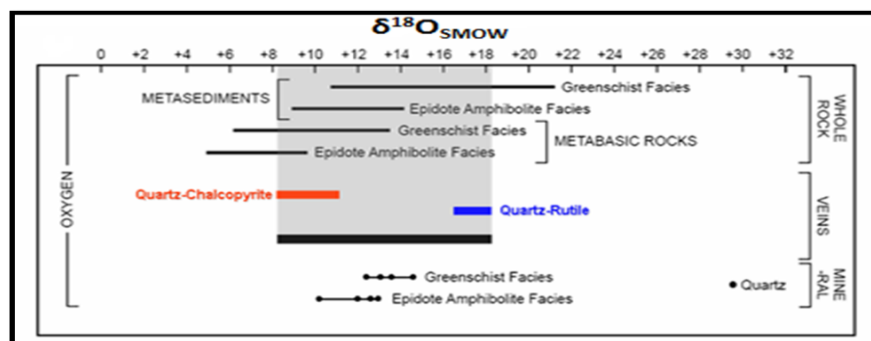
هرچه مقادیر تغییرات ایزوتوپی مس در زون اکسیدی آبخوئیده بیشتر باشد نشاندهنده تاثیر بیشتر فرایندهای سطحی در فرایند غنی‌شدگی سطحی زاد است و برعکس. داده‌های تجزیه‌ای کانی‌های سطحی در کانسار مس جیان نشان می‌دهد که تغییرات ایزوتوپی مس در زون اکسیدی آبخوئیده این کانسار بسیار کم است. این موضوع بطور کامل با کانسارهای مس پورفیری در تضاد بوده و نشاندهنده عدم تاثیر فرایند آبخوئی بر روی این کانسار است. در این رابطه می‌توان پیشنهاد کرد که کانی‌سازی مس که در عمق تشکیل شده اولیه بوده و آبخوئی سطحی و فرایند غنی‌شدگی سطحی زاد اندکی را نشان می‌دهد.

مقایسه تفکیک ایزوتوپی مس بین کانسار مس جیان و کانسارهای پورفیری نشان می‌دهد که نمی‌توان از این روش اکتشافی در این نوع ذخایر استفاده کرد. تغییرات ایزوتوپ مس نسبت به عمق در مالاکیتهای کانسار مس جیان، نشان می‌دهد که هرچه به سمت عمق حرکت می‌کنیم تغییرات ایزوتوپی از منفی (برای مالاکیتهای کم عمق تر) به مثبت (برای مالاکیتهای با عمق بیشتر) تغییر می‌کند. مقادیر منفی در ارتباط با ناچیز بودن آبخوئی مالاکیتهای موجود در سطح و عمق کم است، درحالی‌که افزایش این مقدار به سمت عمق نشاندهنده تاثیر کمتر فرایندهای سطحی و نزدیک شدن تغییرات به سیال با منشأ اولیه است (شکل ۸).



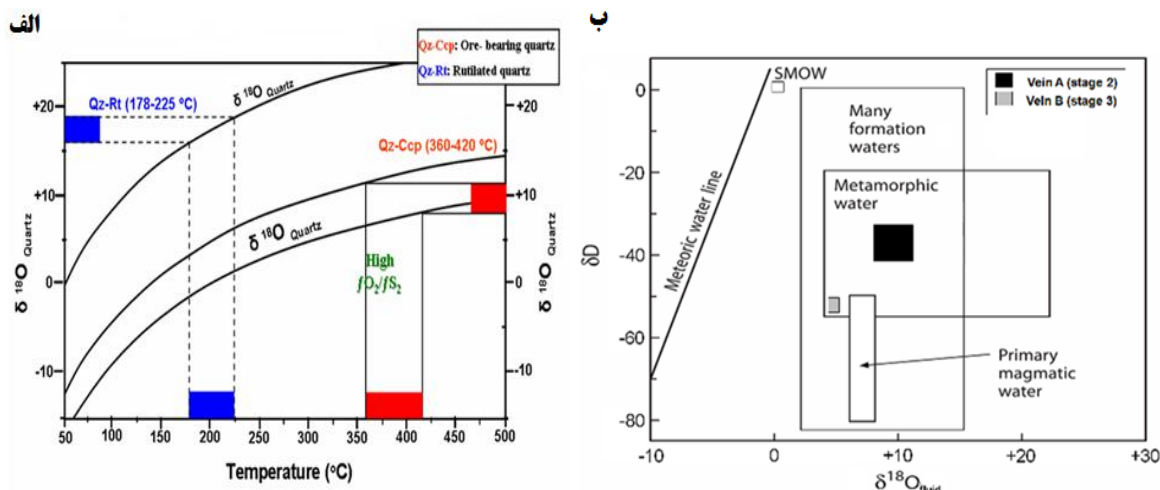
شکل ۸: تغییرات ایزوتوپ های کانی های مس نسبت به عمق در کانسار مس جیان

بر اساس نمودار اندرسون و همکاران (Anderson et al. 2004) تغییرات $\delta^{18}\text{O}$ از $+8/1$ تا $+11/2$ قسمت در هزار در کوارتز کلکوپیریت دار و $+16/5$ تا $+18/1$ قسمت در هزار در کوارتز روتیل دار تغییر می‌کند (شکل ۹). با توجه به شکل شماره ۹ رگه های کوارتز کلکوپیریت دار در محدوده رخساره شیست سبز تا اپیدوت آمفیبولیت تشکیل شده اند.



شکل ۹: تغییرات ایزوتوپی اکسیژن و تعیین رخساره دگرگونی مرتبط با کانه زایی در منطقه جیان (نمودار اقتباس از Anderson et al. 2004)

با توجه به تغییرات داده های ایزوتوپی پایدار، این سیال میان دمایی براساس نمودار اوانز (Evans, 1997) در گروه سیالات نوع دگرگونی قرار می گیرد (شکل ۱۰ الف). هرچند که تقریباً ۹۰ درصد نمونه ها در گروه سیالات دگرگونی قرار می گیرند اما داماسنجی با استفاده از ایزوتوپ های پایدار اکسیژن دو گستره متفاوت را برای تشکیل رگه های کوارتز کلکوپیریت و کوارتز روتیل نشان می دهد (شکل ۱۰ ب).



شکل ۱۰: الف- داماسنجی با استفاده از تغییرات $\delta^{18}\text{O}$ (Anderson et al. 2004) ب- نمودار تعیین منشأ $\delta^{18}\text{O}$ در مقابل δD (Evans, 1997)

۵. نتیجه گیری

تأثیر فرایندهای غنی شدگی سطحی زاد و هوازگی بر روی تغییرات ایزوتوپی مس، بین کانی های سطحی و عمقی یک کانسار، بیشتر در مناطقی دیده می شود که میزان شکستگی و عملکرد فرایندهای زمین ساختی (ایجاد زون نفوذپذیر) و همچنین میزان بارش سالانه زیاد باشد تا سیال اکسیدی با محتوای بالای ^{65}Cu بتواند به آسانی به سمت عمق مهاجرت کند (Haest et al., 2009).

در کانسار مس جیان با وجود عملکرد فرایندهای زمین ساختی، نبود سایر عوامل مانند بارندگی زیاد و وجود زون نفوذپذیر، مانع از تأثیر فرایند هوازگی بر روی این کانسار شده است. نفوذپذیری کم سنگ های منطقه می تواند در ارتباط با فرایندهای دگرگونی باشد که سنگ مادر اولیه مافیک و رسوبی را به دگرگونی تبدیل کرده است. قرارگیری کانی های کربناتی مس (مالاکیت) با تغییرات ایزوتوپی کم (۴۵- تا ۴۹+) در بخش های سطحی این کانسار نیز تایید کننده اثر ناچیز فرایند هوازگی و غنی شدگی سطحی زاد بر روی این کانسار است. تفکیک ایزوتوپی مشابه بین کلکوپیریت های اولیه و کانی های ثانویه در این کانسار نشان می دهد که کانی های کربناتی و سیلیکاتی مس که در زون اکسیدی آبخوئیده قرار گرفته اند حاصل اکسایش سولفیدهای مس اولیه (کلکوپیریت) هستند. این سولفیدها نیز از سیال کانسنگ ساز با منشأ اولیه سرچشمه گرفته و بصورت درجا در مناطق سطحی این کانسار تشکیل شده اند. تفاوت اندک ترکیب ایزوتوپی کربنات ها و سیلیکات های مس با سولفیدهای مس، در کانسار مس جیان نسبت به ذخایر پورفیری نشان دهنده ارتباط بین این دو نوع کانی از لحاظ خاستگاه می باشد. شواهد ایزوتوپی های پایدار اکسیژن و هیدروژن نیز نشان دهنده منشأ دیرزاد (epigenetic) کانه زایی مس در منطقه بوانات است.

۶. مراجع

- شهاب پور، ج. (۱۳۸۷). "زمین شناسی اقتصادی". انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان
- لیاقت، س.، تقی پور، ن. (۱۳۷۹). "چگونگی تشکیل ذخیره مس جیان". چهارمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، تبریز
- مُر، ف.، اسدی، س.، فتاحی، ن. (۱۳۹۰). "تکامل سیال دگرگونی-گرمایی با استفاده از شواهد دما فشارسنجی و ایزوتوپ های پایدار در کانسار مس بوانات، زون سندج-سیرجان" پانزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، دانشگاه تربیت معلم، تهران
- Anderson. R. Graham. C.M. Boyce. A.J. Fallick. A.E. (2004). Metamorphic and basin fluids in quartz-carbonate-sulphide veins in the SW Scottish Highlands: a stable isotope and fluid inclusion study. *Geofluids*, vol. 4. pp. 169-185.
- Borrak, D.M., Navarrete, J.U., Kafantaris, F.C.A., 2012, A model for copper isotopic fractionation during weathering and transport
- Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., and Matthews, A.(2004). Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS: *Chemical Geology*, v. 209, p. 259–269.
- Evans. A. M.(1997). An introduction to Economic Geology and its environmental impact. Blackwell Scietific publications, 364 pp.
- Greenwood, N.N., and Earnshaw, A.(1997). Chemistry of the Elements, Second Edition: Butterworth Heinemann, Oxford, 1340 p.
- Haest, M., Muchez, P., JÉRÔME C. J. PETIT and Vanhaecke, F.(2009). Cu isotope ratio variations in the Dikulushi Cu-Ag deposit, DRC: of primary origin or induced by supergene reworking?, *Economic Geology*, v. 104, pp. 1055–1064
- Markl, G., Lahaye, Y., and Schwinn, G.(2006). Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 4215–4228.
- Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Vervoort, J., and Hart, G.(2009). Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 102, p. 1–6.
- Mousivand, F., Rstad, E., Hoshino, K., Watanabe, M.(2007). The Bavanat Cu-Zn-Ag orebody: First recognition of a Besshi-type VMS deposit in Iran” *N. Jb. Miner. Abh.* 183/3 (2007) 297–315.
- Oveisi, B. (2001). Geological map of Surian. – *Geol. Survey of Iran*, 109 p. (in Persian)
- Shields, W.R., Goldich, S.S., Garner, E.L., and Murphy, T.J.(1965). Natural variations in abundance ratio and atomic weight of copper: *Journal of Geophysical Research*, v. 70, p. 479.
- Urey, H.C.(1947). The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.* (1947), pp. 562–581
- Walker, E.C., Cuttitta, F., and Senftle, F.E.(1959). Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 15, p. 183–194.