

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/282294841>

# DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO EN CARBONATOS, SU UTILIZACIÓN EN HIDROGEOLOGÍA Y GEOLOGÍA

Article in *Revista de la Asociación Geológica Argentina* · January 1980

CITATIONS

14

READS

664

1 author:



**Héctor O. Panarello**

National Scientific and Technical Research Council

149 PUBLICATIONS 1,415 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Huellas de Hominidos en Claromecó [View project](#)



Source, mobilization and concentration of arsenic and associated trace-elements in aquifers from the Chaco-Pampean plain, Argentina. [View project](#)

# DETERMINACION DE LA COMPOSICION ISOTOPICA DEL CARBONO EN CARBONATOS, SU UTILIZACION EN HIDROGEOLOGIA Y GEOLOGIA

H. O. PANARELLO, C. M. GARCIA, S. A. VALENCIO y E. LINARES

## Resumen

Se da a conocer el estado actual del laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), como así también la técnica experimental utilizada en la determinación del valor  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  en carbonatos.

Por otra parte, se publican las primeras 82 determinaciones de  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  sobre muestras de carbonatos. La mayoría de ellas fueron empleadas para la calibración del espectrómetro de masas y los sistemas de extracción y las restantes corresponden a muestras de conchillas datadas por carbono-14, cuya edad se corrigió en base a la determinación de este valor y de calizas cristalinas de las Sierras Pampeanas.

## Abstract

The present status of the Stable Isotope Laboratory of the Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), and the experimental technique used in the determination of  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  in carbonate samples, is presented.

Also, the first 82  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  analysis are presented. The major part of them belong to samples used in the calibration of the mass-spectrometer and the extraction systems. The others correspond to shell samples dated by the carbon-14 method, which the ages were corrected using the  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  value obtained in the laboratory, and to crystalline limestone of the Sierras Pampeanas.

## 1. Introducción

Los llamados isótopos ambientales o también isótopos estables del hidrógeno, carbono, oxígeno y azufre, se utilizan ampliamente en todo el mundo para la determinación de ciertos parámetros de importancia en la investigación de los recursos hídricos, en la solución de diversos problemas geológicos y en el estudio de materiales extraterrestres para un mejor conocimiento de su composición y de la historia de nuestro sistema solar y del universo.

Sobre la base de lo señalado y teniendo en cuenta la importancia de estas investigaciones, las Instituciones Responsables del Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), encomendaron a éste la instalación y puesta en operación de un laboratorio de isótopos estables para la medición de las relaciones  $^2\text{D}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  y  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ , en diversos materiales naturales, con el fin de coadyuvar en el estudio y solución de diversos problemas dentro del campo de las Ciencias Geológicas.

Este trabajo da a conocer la técnica experimental, aplicaciones y los primeros resultados obtenidos sobre muestras naturales, por medio del método de los isótopos del carbono. La determinación del valor de la

relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y de  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  en carbonatos representa la primera realización de este laboratorio.

Tareas en desarrollo al presente, permitirán durante 1980 iniciar las investigaciones en los otros isótopos estables citados. A medida que ello suceda se darán a conocer las técnicas experimentales y aplicaciones.

## 2. Isótopos del carbono en la naturaleza

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el Universo, pero en nuestro planeta se encuentra sólo como traza, ya que el contenido promedio del mismo en las rocas de la corteza terrestre y el manto superior cae en el rango de varias partes por millón.

Sin embargo, se halla muy difundido y es importante considerar el rol que juega, no sólo como base química de la biósfera sino también como carbono inorgánico, presente en forma de diversas especies entre otras diamante, grafito, carbonos, carbonatos, bicarbonatos,  $\text{CO}_2$ , etc., como así también en la constitución de los petróleos. Esta distribución de las especies del car-

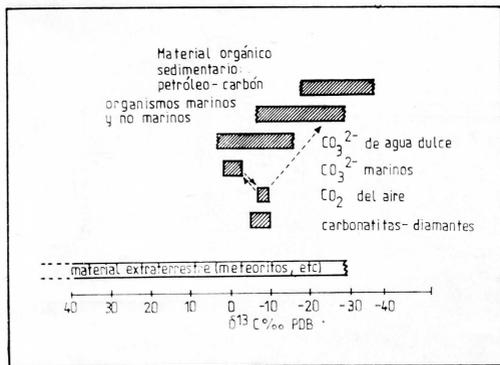


Fig. 1.— Valores de  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$  para distintos compuestos del carbono (según Hoefs, 1973 y otros autores).

bono, predominantemente reducido en la biósfera y oxidado en los compuestos inorgánicos, crea una situación ideal para la búsqueda de fraccionamientos isotópicos.

El carbono tiene dos isótopos estables  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , cuya abundancia media en la corteza terrestre es:  $^{12}\text{C} = 98,89 \%$ ;  $^{13}\text{C} = 1,11 \%$  (Nier, 1950). Sin embargo, esa relación no es constante en todos los materiales naturales y las variaciones en su composición isotópica son a veces mayores del 10 % (sin tomar en cuenta el carbono de los meteoritos), debido al fenómeno de fraccionamiento isotópico de este elemento.

Los principales mecanismos responsables del fraccionamiento del carbono son:

- A.— Los efectos cinéticos producidos durante la fotosíntesis.
- B.— El intercambio isotópico en el sistema  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ .
- C.— La interacción del carbono de origen vegetal con la roca del suelo y su posterior inclusión a los acuíferos.
- D.— Las condiciones de presión y temperatura imperantes en los diversos ambientes geológicos donde se forman los distintos compuestos del carbono, como ser, carbonatos, carbones, petróleos, diamantes, grafito, etc.

Estos mecanismos producen variaciones en la composición isotópica de los compuestos naturales del carbono. En la literatura se encuentran descripciones de muestras de metano muy livianas, con  $\delta^{13}\text{C}^* = -90 \text{‰}$

\* Para la definición de  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ , véase más adelante.

y de carbonatos pesados, con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de hasta un  $+20 \text{‰}$ .

En los últimos 25 años se han llevado a cabo una gran cantidad de determinaciones  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  en distintos materiales, las que en general están orientadas a investigaciones sobre:

- a.— determinaciones de paleotemperaturas.
- b.— estudios oceanográficos.
- c.— diferenciación del origen de rocas y minerales.
- d.— prospección petrolera.
- e.— evolución isotópica de los acuíferos.
- f.— evolución isotópica de la biósfera.
- g.— estudios de contaminación ambiental.

Además, la determinación del valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en materiales a datar por el método de carbono-14, permite evaluar el fraccionamiento del  $^{14}\text{C}$  y el grado de contaminación de las muestras. Esto posibilita llevar a cabo las correcciones de primer orden en las edades obtenidas por este método.

Para más detalles sobre los fenómenos de fraccionamiento isotópico y aplicaciones, pueden consultarse las obras de Rankama (1954-1963), Hoefs (1973), Faure (1978).

### 3. Medición de $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ en carbonatos

#### 3.1. Extracción de $\text{CO}_2$ de carbonatos

La medición de la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  en carbonatos se realiza por espectrometría de masas sobre el  $\text{CO}_2$  extraído de los mismos. Para ello, en un sistema de alto vacío del orden de  $10^{-5}$  mbar (fig. 2), en un reactor de vidrio en forma de "y", la muestra pesada de carbonato (colocada en una de las ramas del tubo), se ataca con ácido fosfórico 100 % (almacenado en la otra rama del reactor), de acuerdo con la técnica propuesta por McCrea (1950).

El  $\text{CO}_2$  así obtenido se purifica en dos etapas. En la primera, el gas y el vapor de agua producidos en la reacción, pasan a través de una trampa enfriada a la temperatura de hielo seco y acetona, donde queda retenida el agua. En la segunda, el producto se congela en la trampa 2 con nitrógeno líquido, lo que permite bombear al exterior los demás gases livianos como nitrógeno, oxígeno, etc., hasta recuperar el vacío inicial ( $10^{-5}$  mbar).

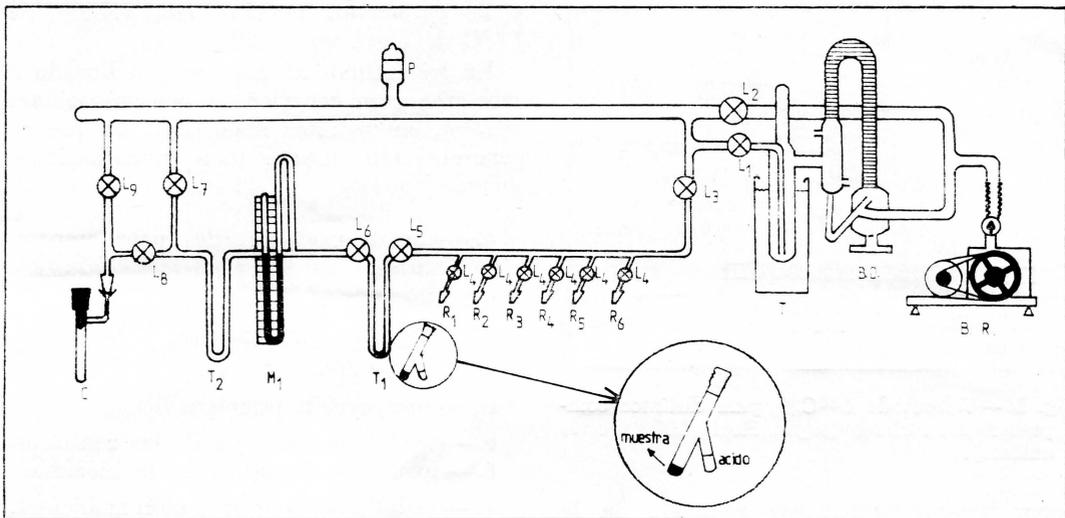


Fig. 2.—Esquema del sistema de extracción de  $\text{CO}_2$  de carbonatos:  $R_1$  a  $R_6$  Reactores; B. R. Bomba rotatoria; B. D. Bomba difusora;  $T_1$ ,  $T_2$  Trampas frías;  $L_1$  a  $L_9$  Válvula de alto vacío; C. Colector; P. Medidor de vacío PENNING

Se mide la presión del gas obtenido y purificado, en un volumen calibrado por medio de un manómetro, para asegurarse que la recuperación de  $\text{CO}_2$  equivalga a más del 95 % de su valor teórico. De lo contrario podrían existir fraccionamientos isotópicos en la línea. Finalmente, el gas se recoge en un colector a la temperatura del nitrógeno líquido.

La línea de extracción existente permite el procesamiento de 6 muestras por día, lo que hace posible la determinación del  $\delta^{13}\text{C}$  en más de 100 mensuales.

### 3.2. Espectrometría de masas

El  $\text{CO}_2$  colectado se mide en un espectrómetro de masas Micromasas modelo 602 D, de doble colector (Nier, *et al.*, 1947), con válvula conmutadora para muestras y referencia (change-over valve), McKinney *et al.*, 1950. En el mismo se compara la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de la muestra ( $R_m$ ), con la de un estándar ( $R_s$ ).

En el caso particular de INGEIS se usan como estándares:

- 1)  $\text{CO}_2$  de mármol de Carrara ( $\text{CO}_2$ -INGEIS 1).
- 2)  $\text{CO}_2$  de una calcita de San Juan ( $\text{CO}_2$ -INGEIS 2).
- 3)  $\text{CO}_2$  de un tanque comercial purificado ( $\text{CO}_2$ -INGEIS 3).

Estos estándares fueron medidos además, en el laboratorio de Isotope Hydrology de la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA), de la ciudad de Viena. La cantidad de patrones internos preparados, alcanzará para varias decenas de años de trabajo.

Cada muestra analizada se contrasta en por lo menos 6 ciclos contra la referencia de trabajo, y en cada serie se miden uno o dos estándares internos para verificar la calibración y determinar los factores de corrección (Craig, 1957; Dansgaard, 1969).

### 3.3. Expresión de los resultados

Los datos obtenidos en el espectrómetro de masas alimentan una computadora de mesa Hewlett-Packard 9825-A, de 7 Kbit de memoria, la cual por medio de un programa efectúa los cálculos de la muestra, su estadística, como así también corrige el valor hallado por los efectos de fondo, contribución de cola y mezcla en la válvula conmutadora del espectrómetro (Gonfiantini, 1970).

El resultado final se expresa con respecto al estándar internacional PDB\*, de acuerdo con la ecuación

\* PDB: estándar correspondiente al  $\text{CO}_2$  extraído de la conchilla Belemnite americana de la Formación Pedee (Cretácico), de Carolina del Sur (USA). Para PDB  $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$  (Craig, 1957).

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \frac{R_M - R_S}{R_S} \text{ PDB}$$

donde:

$R_M$ : valor de la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de la muestra.

$R_S$ : valor de la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  en el estándar PDB.

$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ : desviación en partes por mil de la muestra con respecto a dicho estándar.

Un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  positivo indica que la abundancia del isótopo más pesado ( $^{13}\text{C}$ ) es mayor en la muestra que en el estándar, mientras que un valor negativo señala lo contrario.

#### 4. Resultados obtenidos

##### 4.1. Muestras patrones

Se midieron más de 80 muestras siguiendo la técnica descrita. La mayor parte de estas mediciones se destinaron a la calibración del sistema de extracción, del espectrómetro de masas y de los estándares de trabajo del INGEIS.

Como estándares de trabajo de INGEIS se tienen: INGEIS-1:  $\text{CO}_2$  de mármol de Carrara e INGEIS-2:  $\text{CO}_2$  de calcita de San Juan. Estos fueron medidos en los laboratorios de OIEA y del INGEIS, con respecto al estándar NBS-20 (caliza Solenhofen), asumiendo para ésta un valor de  $\delta^{13}\text{C} = -1,1 \text{ ‰}$ , de acuerdo con los valores ha-

CUADRO 1.—Valores de  $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$  (PDB), para el estándar INGEIS-1 mármol de Carrara, obtenidos en INGEIS y en el OIEA.

OIEA N°	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$	Extracción INGEIS	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
1	2,58	CI3006	2,80
2	2,63	CI3011	2,70
3	2,59	CI3019	2,65
		CI3020	2,65
		CI3024	2,25 *
		CI3025	2,40
		CI3030	2,60
		CI3031	2,55
		CI3038	2,50
		CI3047	2,45
		CI3042	2,50
		CI3054	2,70

$\bar{X}^\circ$  2,60 ± 0,02       $\bar{X}^\circ$  2,59 ± 0,12

CUADRO 2.—Valores de  $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$  (PDB), para el estándar INGEIS-2, calcita San Juan, obtenidos en INGEIS y en el OIEA.

OIEA N°	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$	Extracción INGEIS	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
1	-0,85	CI3001	-0,65 *
2	-0,70	CI3003	-0,75
3	-0,84	CI3004	-0,85
		CI3005	-0,80
		CI3009	-0,85
		CI3016	-0,80
		CI3017	-0,80
		CI3018	-0,80
		CI3026	-0,80
		CI3027	-0,80
		CI3039	-0,80
		CI3041	-0,80
		CI3046	

$\bar{X}^\circ$  - 0,80 ± 0,07       $\bar{X}^\circ$  - 0,79 ± 0,05

llados en la bibliografía (Craig, 1957; Hoefs, 1973).

En INGEIS, en ambos casos se utilizó

CUADRO 3.—Valor de  $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$  (PDB) para el estándar NBS-20 Solenhofen.

N°	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
CI3002	-1,0
CI3007	-1,2
CI3008	-1,3
CI3014	-1,0
CI3040	-0,4 *

$\bar{X}^\circ$  - 1,12 ± 0,15

como referencia de trabajo el  $\text{CO}_2$  de un tanque comercial ( $\delta^{13}\text{C} = -31,8 \text{ ‰}$ ) y del

CUADRO 4.—Valores de  $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$  para el estándar carbonato de sodio MERCK.

N°	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
CI30109	-7,90
CI30110	-7,80
CI30111	-7,75
CI30112	-8,00
CI30113	-7,90
CI30117	-7,90
CI30118	-7,90
CI30119	-7,80
CI30120	-7,95
CI30121	-7,85

$\bar{X}^\circ$  - 7,90 ± 0,08

\* Error expresado como ± 1  $\sigma$ .

\* En todos los casos se eliminaron las muestras para las cuales  $(\bar{X} - X) > 2 \sigma$ .

mármol de Carrara (INGEIS-1) para el cual  $\delta^{13}\text{C} = 2,6\text{‰}$ . Además, se midió una muestra de Solenhofen contra el estándar INGEIS-1, tomando para éste el valor hallado en el OIEA.

Los resultados encontrados para estas muestras se dan en los cuadros 1, 2, 3 y 4.

#### 4.2. Muestras de investigación

Se efectuó la medición del valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en una serie de 21 muestras de conchillas del litoral de las provincias de Buenos Aires, de Santa Cruz y de Tierra del Fuego, que fueron datadas por el método de carbono-14. Estos valores fueron utilizados para corregir las edades obtenidas (Alberó, M. C. *et al.*, 1980).

Además, se realizaron otras mediciones en muestras diversas como ser "carbonato de sodio Merck" y "ácido oxálico NBS". El primero se usará cuando se aplique el método de interpolación con dos estándares (Dansgaard, 1969) y el segundo se utiliza actualmente como patrón en el método carbono-14.

Los valores obtenidos se presentan en el cuadro 5.

Además y con el objetivo de determinar las condiciones del fraccionamiento isotópico del carbono en calizas cristalinas, se determinó el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en 13 muestras de mármoles cálcicos y dolomíticos de la provincia de Córdoba\*. Los datos analíticos,

\* Se agradece al doctor Carlos E. Gordillo de la Universidad Nacional de Córdoba, la gentileza de haber hecho llegar muestras de su colección para este estudio.

CUADRO 5.—Valores de  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  (PDB), de muestras de conchillas de diversos lugares y del ácido oxálico NBS.

Extrac. N°	Tipo de muestra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
C130012	Conchilla AC 0025	1,7
C130013	" AC 0024	2,1
C130022	" AC 0023	2,2
C130023	" AC 0028	1,5
C130032	" AC 0003	2,5
C130033	" AC 0027	1,1
C130035	" AC 0026	1,9
C130037	" AC 0029	1,2
C130131	" AC 0030	0,7
C130133	" AC 0032	0,9
C130134	" AC 0033	0,9
C130135	" AC 0034	1,3
C130174	" AC 0031	- 1,7
C130175	" AC 0038	1,5
C130176	" AC 0039	0,5
C130177	" AC 0040	1,7
C130179	" AC 0041	1,2
C130180	" AC 0042	0,6
C130181	" AC 0043	2,3
C130182	" AC 0046	1,2
C130183	" AC 0047	1,8
C130052	Acido oxálico NBS	- 22,5
C130053	" " "	- 22,5

ubicación geográfica y tipo de muestra analizada, se indican en el cuadro 6.

De la observación de los resultados se destaca la gran dispersión de los valores hallados, lo que no permite obtener una conclusión coherente sobre el fraccionamiento isotópico de las calizas cristalinas. Debido a la diversidad de los fenómenos relacionados con el metamorfismo capaces de producir distintos grados de fraccionamiento y a la eventual diferente composición isotópica inicial de los materiales, etc.; los resultados deben examinarse desde un punto de vista

CUADRO 6.—Valores de  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  (PDB), de calizas cristalinas de la provincia de Córdoba.

AIE N°	Localidad	Tipo de muestra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
0076	Pampa de Olaen	Cálcica	$2,3 \pm 0,1$
0077	Cant. Dol-Cal, Bosque Alegre	Dolomítica	$1,6 \pm 0,1$
0078	Camino a Bosque Alegre	Dolomítica	$4,0 \pm 0,1$
0079	Cant. Iggam, Los Gigantes	Dolomítica	$0,9 \pm 0,1$
0080	Cant. El Peje, Bosque Alegre	Dolomítica	$4,6 \pm 0,1$
0081	Cant. Iggam, Alta Gracia	Dolomítica	$3,0 \pm 0,1$
0082	Cant. Ferreyra, Malagueño	Cálcica	$0,9 \pm 0,1$
0083	Cant. Michelotti, La Calera	Dolom. + Cálcica	$0,5 \pm 0,1$
0084	Quilpo Sur, Cruz del Eje	Cálcica	$2,1 \pm 0,1$
0085	Yocsina	Cálcica	$- 1,4 \pm 0,1$
0087	Cant. El Molino, Characato	Cálcica	$2,8 \pm 0,1$
0088	Cant. río Pintos, Cruz del Eje	Cálcica	$2,3 \pm 0,1$

estadístico, es decir, buscar una cierta tendencia. En este caso, el número de muestras analizadas es pequeño y por lo tanto no permite llevar a cabo un enfoque como el mencionado. Por ello, los valores presentados se consideran solamente en forma preliminar.

## 5. Discusión de los resultados y conclusiones

Un estudio detenido de todos los valores hallados durante el curso de esta investigación, permite llegar a las siguientes conclusiones:

1. — Los valores promedio de  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$  obtenidos en INGEIS para los estándares INGEIS-1 (Mármol de Carrara) e INGEIS-2 (Calcita de San Juan), de  $2,59 \pm 0,12$  y  $-0,79 \pm 0,05$ , respectivamente, concuerdan muy bien con los hallados por uno de los autores (H. O. P.) en el laboratorio de Hidrología Isotópica del Organismo Internacional de Energía Atómica de  $2,60 \pm 0,02$  y de  $-0,80 \pm 0,07$  (cuadros 1 y 2).
2. — Los resultados hallados para la calcita de San Juan (INGEIS-2) muestran una excelente reproducibilidad para 13 análisis (cuadro 2). Lo mismo puede decirse para los obtenidos sobre el carbonato de sodio Merck en 10 análisis (cuadro 4).
3. — En cambio, los correspondientes al mármol de Carrara (INGEIS-1), son más fluctuantes (cuadro 1). Esto se debe probablemente a que durante las experiencias se modificaron las condiciones de extracción con el fin de disminuir los tiempos de operación. Esto pudo dar origen a fraccionamientos isotópicos que

son los responsables de las variaciones encontradas. Se estima que en el futuro la reproducibilidad mejorará para estas muestras, dado que se acotarán los parámetros de trabajo, por lo cual podrá ser utilizada como estándar de laboratorio.

4. — El valor medio hallado para la caliza (Solenhofen (NBS-20), de  $-1,12 \pm 0,15 \text{‰}$ , concuerda muy bien con el aceptado internacionalmente de  $-1,1 \text{‰}$  (cuadro 3).
5. — Los valores de  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$  para conchillas de diversos lugares del país (cuadro 5), confirman su origen marino, ya que ellos se hallan cercanos al valor de  $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$  (Keith y Weber, 1964).
6. — Sobre las calizas cristalinas se poseen datos con una dispersión mayor que la esperada previamente, entre 4,6 y  $-1,4$ ; debido a los procesos involucrados durante el metamorfismo como ya se mencionara, deberá contarse con un mayor número de datos analíticos para poder lograr conclusiones de valor. Los resultados encontrados al parecer, indican que las calizas cristalinas dolomíticas están enriquecidas en el isótopo más pesado, con relación a las cálcicas.

## Agradecimientos

Los autores desean hacer llegar su agradecimiento a las autoridades de las Instituciones Responsables del INGEIS por el apoyo brindado, el que permitió llevar a cabo la puesta en operación del laboratorio. Del mismo modo, lo hacen extensivo a los demás integrantes del Instituto, que de una u otra forma colaboraron en esta tarea.

## Lista de trabajos citados en el texto

- Alberó, M. C., F. Angiolini, J. L. Balbuena, J. O. Codignotto, E. Linares y N. E. Weiler, 1980. *Primeras edades carbono-14 de afloramientos de conchillas del Cuartario del litoral de la provincia de Buenos Aires*. *Asoc. Geol. Arg., Rev. XXXV (3): 363-374.*
- Craig, H., 1957. *Isotopic standars for carbon and oxygen and corrections factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide*. *Geochim. et Cosmoch. Acta, 12, 133.*
- Dansgaard, W., 1969. *Oxygen-18 analisis of water*. *Medd. on Gronland. 177, 33.*
- Faure, G., 1977. *Principles in Isotope Geology*. John Willey and Sons.
- Gonfiantini, R., 1970. *Mass spectrometer data treatment for  $^{18}\text{O}$  and Deuterium determination*. IAEA, Final Report, November.
- Hoefs, J., 1973. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, New York.

- Keith, M. L. y J. M. Weber, 1964. *Carbon and Oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils*. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 7, 255-286.
- McCrea, J. M., 1950. *The isotopic Chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. *Journ. Chem. Phys.*, 18, 849.
- McKinney, C. R., J. M. McCrea, S. Epstein, A. A. Allen y H. C. Urey, 1950. *Improvements in mass spectrometers for measurements of small differences in isotopic abundance ratios*. *Rev. Scie. Instruments.* 21, 724.
- Nier, A. O., 1950. *A redetermination of the relative abundance of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium*. *Phis. Rev.* 77, 789.
- Rankama, K., 1954. *Isotope Geology*. London, Pergamon Press.
- 1976. *Progress in isotope Geology*. New York Intersciences Pub.

Recibido: 6 agosto, 1980.

E. LINARES

INGEIS

Departamento Ciencias Geológicas  
Fac. Cs. Exactas y Nat.  
Ciudad Universitaria  
Pabellón 2  
1428 Buenos Aires.

H. O. PANARELLO

C. M. GARCIA

S. A. VALENCIO

INGEIS

Ciudad Universitaria  
Pabellón 2  
1428 Buenos Aires.