

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Âge des halos pléochroïques de la granodiorite de Lausitz

Des études géologiques approfondies et des déterminations d'âge absolu sur la granodiorite de Lausitz ont été entreprises ces dernières années. Elles encourageaient une mesure de l'âge de cette roche par les halos pléochroïques. Des travaux récents sur la pétrographie et la tectonique du massif de Lausitz ont été faits par SCHMIDT et MÖBUS, sous la direction du Professeur v. BUBNOFF. Ils considèrent ce massif comme une seule unité magmatique, dont l'âge est mal connu; il pourrait être soit cambrien tardif, soit paléozoïque<sup>1</sup>.

Des mesures d'âge absolu sur les minéraux accessoires de la granodiorite de l'ouest du massif de Lausitz par la méthode au plomb ont été entreprises sous la direction du Dr. SCHÜRMAN par le Laboratoire de métallurgie de Delft et celui de spectrographie de masse de Berne<sup>2</sup>. Leurs résultats préliminaires sur l'âge des zircons et des monazites varient autour de 280 M A avec une incertitude de  $\pm 120$  M A.

La technique de mesure des halos pléochroïques et son application à l'estimation de l'âge des roches ont été décrites précédemment<sup>3</sup>. La méthode employée ici consiste à comparer les activités des halos de même densité optique dans les biotites d'une roche d'âge inconnu et d'une roche d'âge connu, après avoir vérifié par irradiation artificielle que les sensibilités des biotites sont semblables.

Des déterminations d'âge, d'après le même principe, ont été faites par HAYASE<sup>4</sup>, mais uniquement par estimation visuelle des densités des halos et sans comparaison des sensibilités des biotites.

On donne ici les résultats concernant la granodiorite provenant de Demitz-Thumitz situé dans la partie ouest de l'intrusion de granodiorite à microcline du massif de Lausitz. Les lames minces utilisées pour cette étude ont été fournies par M. SCHÜRMAN et SURINGA. Nous les en remercions vivement.

Une quinzaine de halos dans la biotite ont été photographiés. Le Tableau donne le paramètre exprimant l'intensité de coloration,  $\bar{D}$ , l'activité spécifique  $a_s$  des inclusions correspondantes en  $\alpha/\text{cm}^2 \text{ s}$  ainsi que le nombre d' $\alpha$  émis en couche épaisse par chacune des inclusions pendant le temps d'exposition de 6 semaines.

Les apatites ne sont pas entourées de halos. Les activités de  $6 \cdot 10^{-2}$  à  $6 \cdot 10^{-1} \alpha/\text{cm}^2 \text{ s}$  sont attribuables à des zircons; les monazites ont une activité moyenne plus

forte:  $1,9 \alpha/\text{cm}^2 \text{ s}$ . Ces activités correspondent aux teneurs en U et Th déterminées par Bot *et al.*<sup>2</sup>.

N° du halo	$\bar{D}$	$\alpha/\text{cm}^2 \text{ s}$	nombre d' $\alpha$ comptés
3,23	34,3	1,3	32
10,15	22,2	0,59	28
7- 1	23	0,37	18
1- 1	22,6	0,25	120
9- 3	18	0,12	5
1- 5	16,4	0,43	24
8-17	14,7	0,18	89
1- 5	13,6	0,1	6
12- 4	9,1	0,14	4
12,3 a	10,5	0,14	52
9-12	12	0,23	19
1-14 a	10,4	0,34	8
1- 2	9,5	0,06	3
4- 4	10,5	0,15	36
2- 7	10	0,5	10
apatites	0	$2,8 \cdot 10^{-3}$	27

Densités optiques des halos de la granodiorite de Lausitz et activités spécifiques des inclusions correspondantes.

La sensibilité de la biotite de Lausitz au rayonnement alpha expérimental a été déterminée en utilisant une source de radon de 20 millicuries environ. Parmi les biotites des granites étudiés, celle de l'île d'Elbe présente la sensibilité la plus proche de celle de Lausitz.

La Figure 1 montre les accroissements de densité optique  $\Delta d$  des biotites de l'île d'Elbe et de Lausitz en fonction de l'irradiation totale  $\alpha_t$ . On peut faire passer par chaque ensemble de points une courbe de la forme:

$$\Delta d = \Delta d_{\max} (1 - e^{-\lambda \alpha_t})$$

$\Delta d_{\max}$  étant la densité correspondant à la saturation du noircissement et  $\lambda$  la fraction du nombre de centres de couleur maximum formés par  $\alpha$ .

Sur la Figure 2, on a porté les paramètres  $\bar{D}$  des halos de la granodiorite de Lausitz et de ceux de l'île d'Elbe en fonction des activités spécifiques  $a_s$  des inclusions, affectées de leur déviation standard. L'ensemble des points de Lausitz montre une dispersion exceptionnellement forte. Elle s'explique par l'inhomogénéité de la coloration de la biotite et par l'incertitude sur l'estimation des faibles radioactivités.

Dans les deux roches se trouvent des halos de densités semblables, non encore saturés; ils se prêtent bien aux déterminations d'âge. On a tracé les droites de régression expérimentales de  $\log a_s$  par rapport à  $\log \bar{D}$  pour les deux groupes de points, en attribuant à chaque halo un poids statistique proportionnel au nombre d' $\alpha$  émis par l'inclusion correspondante.

Les droites obtenues sont à peu près parallèles, ce qui confirme le fait que les biotites ont des sensibilités semblables.

D'après les positions relatives des deux droites, on voit que les halos de même densité sont dus à des activités

<sup>1</sup> K. SCHMIDT, Abt. der Deutschen Akad. der Wiss. in Berlin, Kl. Geol. 4 (1955). - G. MÖBUS, Abt. der Deutschen Akad. der Wiss. in Berlin, Kl. Geol. 8 (1955); Z. Geol. 5, 22 (1956); Ber. Geol. Ges. 1, 60 (1956).

<sup>2</sup> H. M. SCHÜRMAN, A. C. BOT, E. NIGGLI, F. G. HOUTERMANS et J. GEISS, Geol. en Mijnbouw 17, 217 (1955). - H. M. SCHÜRMAN, A. C. BOT, J. J. STEENSA, R. SURINGA, P. EBERHARDT, J. GEISS, H. R. VON GUNTEN, F. G. HOUTERMANS et P. SIGNER, Geol. en Mijnbouw 18, 312 (1956).

<sup>3</sup> S. DEUTSCH, D. HIRSCHBERG et E. PICCIOTTO, Bull. Soc. belge Géol. 65, 267 (1956).

<sup>4</sup> I. HAYASE, Amer. Min. 39, 731 (1954).

en moyenne 7 fois plus fortes dans le granite de l'Ile d'Elbe que dans celui de Lausitz.

Les âges des halos de Lausitz et de l'Ile d'Elbe doivent donc être entre eux dans un rapport 7. On sait que le

l'échelle B de Holmes pour estimer l'âge de l'éocène. La position stratigraphique de ces pechblendes est imprécise, ce qui entraîne une imprécision sur l'âge absolu de l'éocène supérieur qui est  $40 \pm 5$  M A.

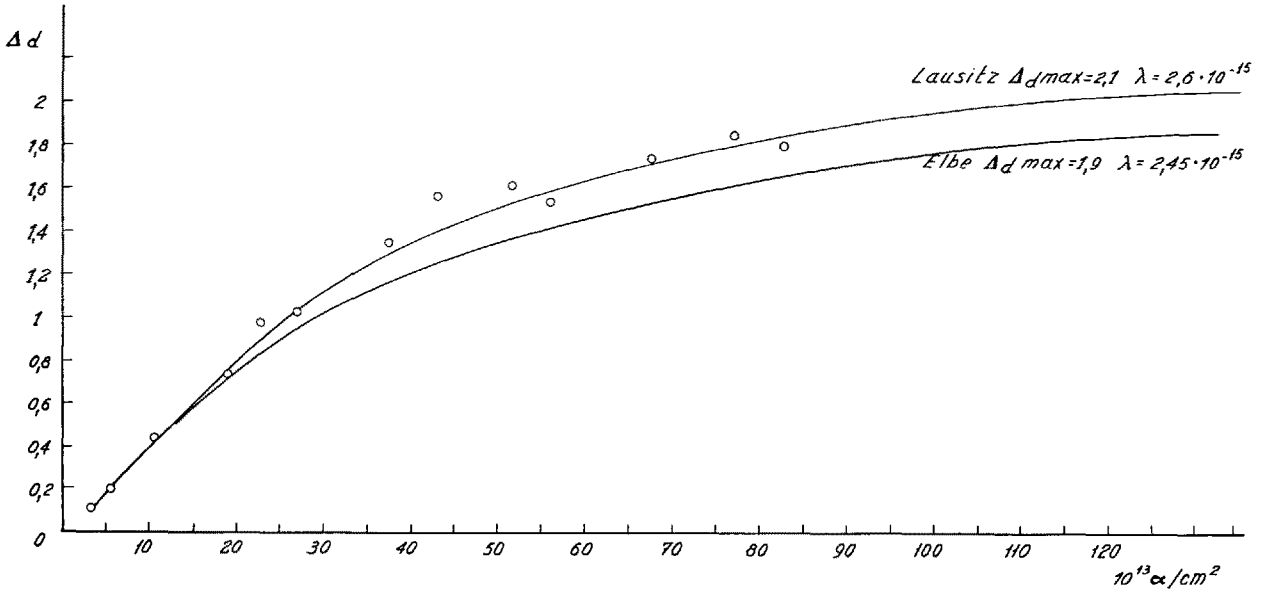


Fig. 1. Accroissement de densité optique des biotites de l'Ile d'Elbe et de Lausitz en fonction de l'irradiation totale aux alpha de 20 mC de radon.

granite de l'Ile d'Elbe est éocène supérieur. L'âge absolu de pechblendes laramides du Colorado et du Wyoming déterminé par la méthode au plomb<sup>5</sup>, est utilisé dans

On peut donc dire que l'âge des halos de la granodiorite de Lausitz est environ 280 M A. L'incertitude sur cette détermination, y compris celle due à la dispersion des points expérimentaux, est estimée à 150 M A.

Cet âge des halos indique un âge minimum pour la cristallisation de la biotite et des minéraux accessoires

<sup>5</sup> A. HOLMES, Trans. Geol. Soc. Glasgow 32, 117 (1947). – J. L. KULP, W. R. ECKELMANN, H. R. OWEN et G. L. BATE, N. Y. O. 1953, 6199.

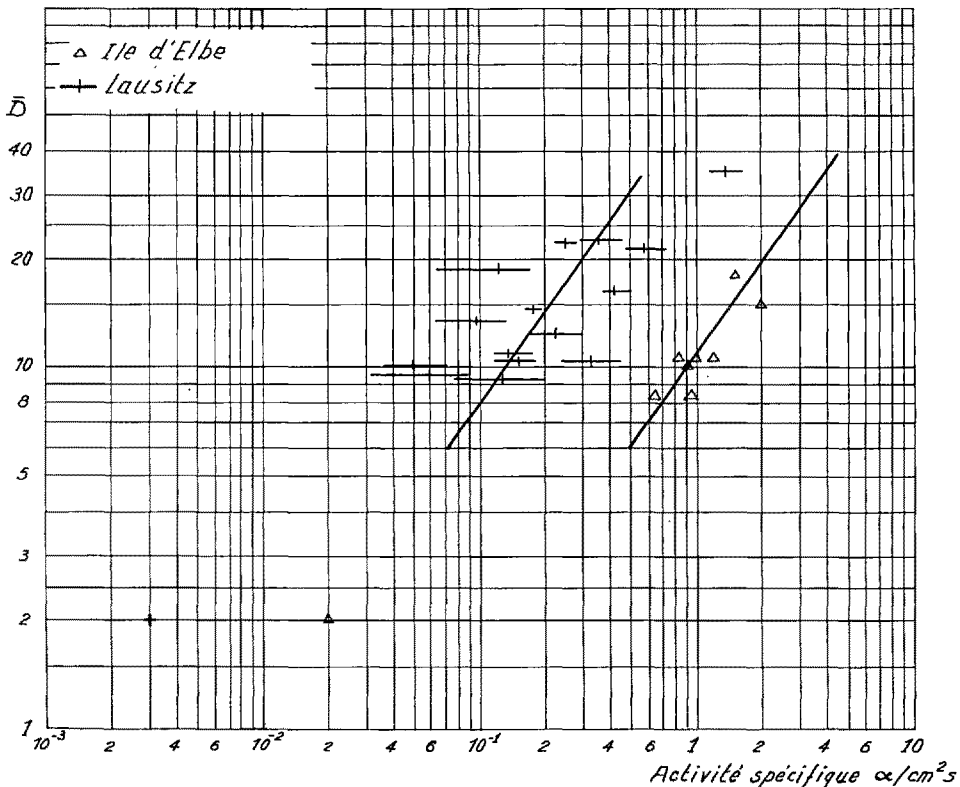


Fig. 2. Densités des halos de la granodiorite de Lausitz et de ceux de l'Ile d'Elbe en fonction des activités spécifiques des inclusions, affectées de leur déviation standard.

(zircons, apatites et monazites) de la granodiorite. La mise en place de la partie ouest du massif de Lausitz s'est donc faite lors de l'orogénèse calédonienne ou hercynienne, ce qui est en accord avec les mesures d'âge du groupe de SCHÜRMAN. La question de savoir si l'est du massif a le même âge ou est plus âgé pourrait être résolue par la même méthode.

Ce travail a été effectué sous la direction du Dr. E. PICCIOTTO. Je le remercie pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'y porter.

SARAH DEUTSCH\*

Laboratoire de Physique Nucléaire, Université Libre de Bruxelles, le 1er avril 1957.

### Summary

By a quantitative study of pleochroic haloes in biotite, the halo age of the Lausitz granodiorite, in comparison with the granite age of the Elba Isle, was estimated to  $280 \pm 150$  M.Y. The granodiorite is either caledonian or hercynian.

\* Attachée à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

## Tetracalcium Hydrogen Triphosphate Trihydrate, a Constituent of Dental Calculus

In a large number of dental calculus specimens from Copenhagen, and a small material from Alaskan Eskimos, we have found the major crystalline inorganic constituents of dental calculus to be brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), apatite, and a magnesian whitlockite (or  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  with some 7 atomic % of calcium replaced by magnesium)<sup>1</sup>. Brushite is found only in the mandibular region because mandibular, but not parotid, saliva is supersaturated with this compound<sup>2</sup>. Magnesian whitlockite and apatite are common also in concretions from the salivary glands and ducts<sup>3</sup>. In contrast, brushite was found only in one such salivary calculus out of 30 examined.

As a minor constituent, we have recently found another calcium phosphate in dental calculus: crystalline tetracalcium hydrogen triphosphate trihydrate ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). It was found in 48 out of 124 calculus specimens collected from Copenhagen patients in 1955. This compound, the existence of which has been alternately claimed and disclaimed since BERZELIUS, was first obtained in the pure crystalline state by BJERRUM<sup>4</sup>. He determined its solubility product, from which it follows that its solubility over a wide range of pH lies between that of brushite and that of a hydroxyapatite of moderate particle size (about 600 Å). Its presence was long overlooked in our X-ray diagrams of dental calculus, because it is, as a rule, only present in minor quantities, and many of its strongest diagram lines lie close to those of whitlockite and apatite. Its presence as a minor component in a mixture of calcium phosphates

is best ascertained by a powder diagram line at  $d = 18.6$  Å which coincides with no apatite, whitlockite or brushite lines but unfortunately lies outside the range of ordinary Debye powder cameras. The line is strong in Guinier diagrams.

The historical elusiveness of the compound might suggest that it is only a short-lived intermediate in the hydrolysis of acid calcium phosphates. This is not true, however. We have now found it in nature, and we know it is quite stable in the dry state. A twenty-year-old preparation of the compound has been found in this laboratory to give the same X-ray diagram as a newly prepared specimen.

We should suspect it of being present also in some specimens of certain calcium phosphate minerals, such as are catalogued under the names collophanite, zeugite, monite and martinite. A number of such minerals has already been examined with X-ray powder methods by FRONDEL<sup>5</sup>, who found them to contain only the expected compounds: apatite and in some cases whitlockite. The lines of tetracalcium hydrogen triphosphate trihydrate may, however, have been overlooked, as in the case of dental calculus diagrams and for the same reasons.

The work was supported by The Danish State Research Foundation.

A. TOVBORG JENSEN and  
K. GEBHARD HANSEN

Chemical Laboratory of the Royal Veterinary and Agricultural College, Copenhagen, March 2, 1957.

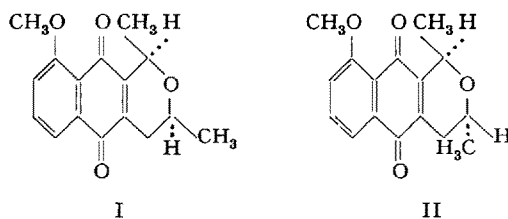
### Zusammenfassung

Die überwiegenden Bestandteile des Zahnsteins sind Apatit, magnesiumhaltiger Whitlockit mit rund 7 Atomprozent Magnesium und (nur in der Mandibularregion) Brushit. Als untergeordneten Bestandteil haben wir in 48 von 124 untersuchten Zahnsteinproben auch Tetracalcium-hydrogen-triphosphat-trihydrat gefunden.

<sup>5</sup> CL. FRONDEL, Amer. Min. 28, 227 (1943).

## Synthese der razemischen Eleutherin-Chinone

Den Chinonen aus *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. (Iridaceae) wurden auf Grund von Abbaureaktionen die nachfolgenden Formeln zugeteilt<sup>1</sup>, in denen höchstens die Lage der Methoxylgruppe noch etwas unsicher war.



(+)-Eleutherin Smp. 175°      (-)-Isoeleutherin Smp. 177°  
(±)-Eleutherin Smp. 156°      (±)-Isoeleutherin Smp. 153–154°

Wir haben nun auf dem nachstehenden, eindeutigen Wege (±)-Eleutherin und (±)-Isoeleutherin synthetisch

<sup>1</sup> H. SCHMID, TH. M. MEIJER und A. EBNÖTHER, Helv. chim. Acta 33, 1751 (1950). – H. SCHMID und A. EBNÖTHER, Helv. chim. Acta 34, 561, 1041 (1951).

<sup>1</sup> A. TOVBORG JENSEN and M. DANØ, J. dent. Res. 33, 714 (1954). – A. TOVBORG JENSEN and S. L. ROWLES, Acta odont. scand. 15, 121 (1957), and unpublished results.

<sup>2</sup> A. TOVBORG JENSEN and M. DANØ, J. dent. Res. 33, 714 (1954).

<sup>3</sup> A. TOVBORG JENSEN and M. DANØ, J. dent. Res. 31, 620 (1952).

<sup>4</sup> N. BJERRUM, Selected papers (Munksgaard, Copenhagen 1949), p. 245; Mat. Fys. Med. Dan. Vid. Selsk. (to be published).