

Manuscrit reçu le 26 décembre 2014 et accepté le 10 novembre 2015

Interactions chimiques au niveau d'une interface micacée : cas des phlogopites magmatiques zonées de la minette de l'île de Jersey

Nacir EL MOUTOUAKKIL¹ et Boubker BOUKILI

Université Mohammed V. Faculté des sciences de Rabat. Laboratoire d'océanologie, géodynamique et génie géologique. BP 1014, Rabat-Maroc.

Résumé

Les phénocristaux de biotites de la minette appartiennent au filon lamproïtique de Fort Régent à Saint Helier (Ile de Jersey à l'Ouest de la presqu'île du Cotentin). La microchimie de ces biotites hybrides montre que les cœurs sont des Ti-phlogopites à affinité péridotitique alors que les surcroissances sont des Mg-phlogopites à affinité lamproïtique. Le contraste chimique entre les cœurs et les surcroissances a permis de mettre en évidence des profils de diffusion cationique naturelle à l'interface des deux cristaux de micas et des interactions chimiques conduisant à la formation d'un mica de composition intermédiaire Ti,Mg-phlogopites. Des expériences de recuit à 900 °C - 2 kbar, pour une durée $t = 11$ jours ; à 750 °C - 2 kbar, $t = 11$ jours et à 650 °C - 1 kbar, $t = 90$ jours ont permis de confirmer l'étroite relation entre le fractionnement magmatique, la cinétique et la croissance cristalline. Les profils de diffusion mis en évidence dans ces biotites ont permis également l'établissement d'une hiérarchie de diffusion cationique qui semble être contrôlée par le facteur structural.

Mots clés: biotites, lamproïte, péridotite, interface, Ti-phlogopite, Mg-phlogopite, Ti,Mg-phlogopites, diffusion.

Abstract

Biotite phenocrystals of the minette belong to the lamproite vein of Fort Regent in St Helier (Jersey Island, West of Cotentin). The microchemistry of these hybrid biotites shows that cores are Ti-phlogopite with peridotite affinity while overgrowths are Mg-phlogopite with lamproite affinity. The chemical contrast between the core and overgrowths allowed highlighting the natural cationic diffusion profiles at the interface of the two crystals and chemical interactions leading to formation of mica with an intermediate composition Ti,Mg-phlogopite. Annealing experiments at 900 °C -2 kbar, for a time duration $t = 11$ days; 750 °C - 2 kbar, time = 11 days and 650 °C - 1 kbar, $t = 90$ days have confirmed the close relationship between the magmatic fractionation, kinetic and crystal growth. The diffusion profiles highlighted in these biotites allowed also the establishment of a cationic diffusion hierarchy that appears to be controlled by the structural factor.

Keywords: biotites, lamproite, peridotite, interface, Ti-phlogopite, Mg-phlogopite, Ti,Mg-phlogopites, diffusion.

¹ Adresse pour le courrier électronique : denacer1@yahoo.fr

1. Introduction

Les biotites qui font l'objet de ce travail appartiennent à un filon lamproïtique du Fort Régent à Saint Hélier (Ile de Jersey à l'Ouest de la presqu'île du Cotentin). Il est figuré sur la carte de South Hill publiée par Bishop (1964). L'observation au microscope pétrographique de ces roches met en évidence la présence de phénocristaux de biotites hybrides millimétriques (3 à 4 mm) : une biotite rouge brique à noir au cœur, entourée par une autre jaune-orange en surcroissance (Fig. 1a), les deux micas se trouvent aussi sous forme séparées. Associés à ces biotites, nous observons des olivines altérées et des clinopyroxènes. Toutes ces phases sont noyées dans une pâte constituée de feldspaths potassiques. Selon la classification des roches lamprophyritiques (Mitchell, 1994a,b), il s'agit d'une minette intégrant l'association pyroxènes, feldspaths et biotites.

La présente disposition de ces biotites (cœur + surcroissance) est, soit liée génétiquement au fractionnement d'un magma primaire unique responsable de la mise en place du filon lamproïtique, soit issue du fractionnement de deux liquides magmatiques. L'hypothèse d'une seule lignée magmatique serait logiquement responsable d'une continuité chimique entre les cœurs et les surcroissances. Il en résulterait l'absence d'une discontinuité à l'interface entre les deux micas. L'hypothèse que sous-entend notre raisonnement serait l'existence de deux liquides magmatiques : un premier magma péridotitique qui fractionne les micas des cœurs, lesquels seraient repris par un second magma de nature lamproïtique à l'origine de la cristallisation des micas des surcroissances.

Dans le présent travail nous nous sommes fixés dans un premier volet d'étudier la chimie locale des biotites de la minette lors de la cristallisation, puis dans un second volet, nous aurons, à travers ces biotites hybrides, à souligner l'étroite relation entre le fractionnement, la diffusion et la croissance cristalline. Pour ce faire, nous avons réalisé des traversées à la microsonde électronique dans ces biotites du cœur vers les surcroissances afin de pointer cette interface, laquelle serait marquée par des profils de diffusion naturelle, un phénomène de plus en plus rapporté dans la littérature (Sautter *et al.*, 1989; Usuki, 2002; Vielzeuf *et al.*, 2005, Demouchy *et al.*, 2006; Peslier & Luhr, 2006). En parallèle, nous avons réalisé des expériences de recuit afin de désamorcer la diffusion naturelle au niveau de l'interface des deux cristaux des biotites hybrides. Le but est de s'assurer que le contraste chimique existant entre les micas du cœur et ceux des surcroissances soutiendrait la croissance d'un mica de composition intermédiaire au niveau de l'interface. Trois séries d'expériences de recuit ont été réalisées en conditions hydrothermales :

- une première série à une température de 900 °C, ce choix est dictée par les résultats des travaux d'Esperensa & Holloway (1987) et de Barton & Hamilton (1982) sur le solidus des minettes qui se situe autour de 1000 °C ;
- une deuxième série à une température de 750 °C pour suivre la cinétique cationique dans ces biotites en dessous de la température de cristallisation des phlogopites lamprophyritiques ;
- la troisième série a été faite à 650 °C pour démontrer l'impact du facteur temps sur la cinétique. La pression est maintenue constante à 1 ou à 2 kbar, sachant que l'effet de la pression est connu pour être minime sur la stabilité des biotites (Wones & Eugster, 1965).

2. Matériels et méthodes

Les cristaux des biotites destinées aux mesures et aux expériences de recuit se présentent sous forme de sections basales perpendiculaires à l'axe cristallographique *c*. Pour s'assurer de l'orientation des faces cristallographiques du cœur de la biotite et de la surcroissance, nous avons mesuré les différents indices optiques Ng, Np et Nm à l'aide de la platine universelle (P.U.). Le report des indices optiques sur le canevas de projection stéréographique de Wulff (Fig. 2 et Tableau. 1) démontrent que les différentes faces présentent une continuité cristallographique.

Tableau 1 : Mesures des angles de rotation *n* et *h* des indices optiques autour des axes (N et H), *hd* lecture à partir du secteur droit et *hg* à partir de la gauche. * surcroissance + cœur.

Mesures 1	<i>hg</i>		<i>n</i>		<i>hd</i>	C
Ng	*14°	+15°	*293°	+283°		
Np			+203°	+193°	*14° +14°	
Nm						
Mesures 2	<i>hg</i>		<i>n</i>		<i>hd</i>	C
Ng	*18°	+11°	*284°	+275°		
Np			*194	+183°	*16° +14°	
Nm						
Mesures 3	<i>hg</i>		<i>n</i>		<i>hd</i>	C
Ng	*4°	+4°	*301°	+301°		
Np	*34	+36°	*211	+211°		
Nm						

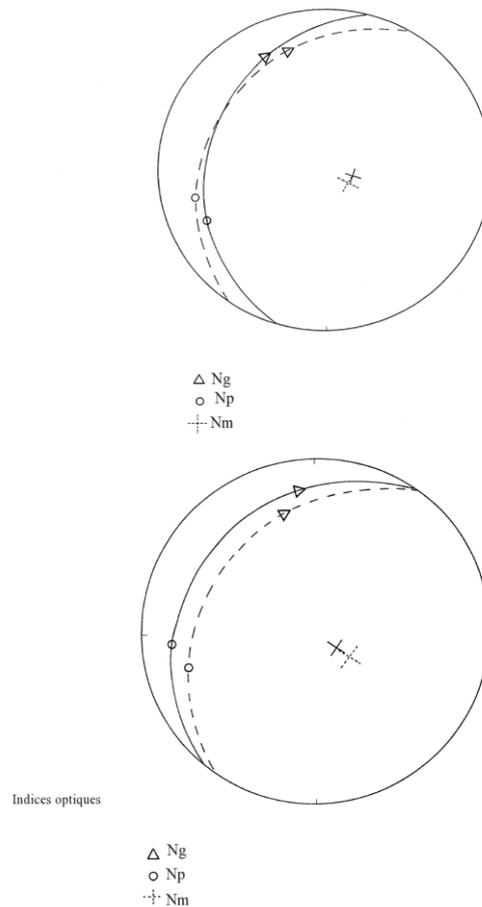
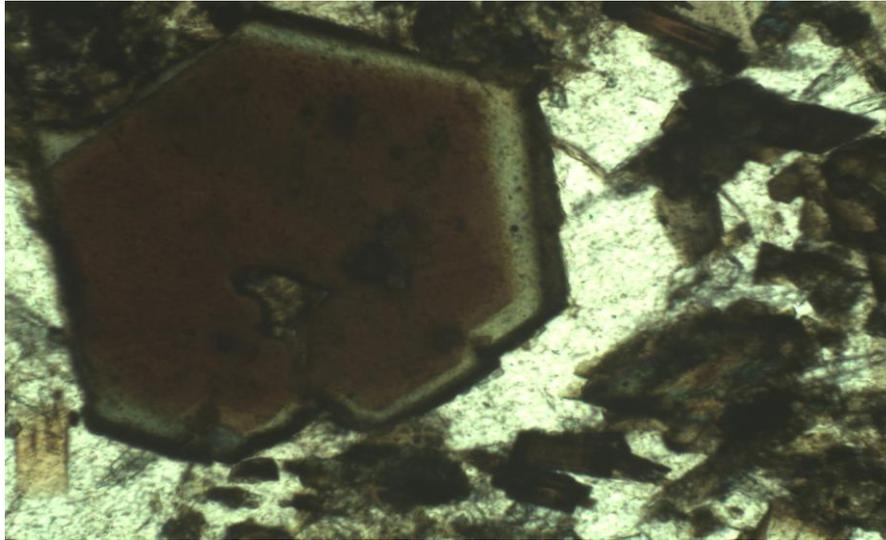


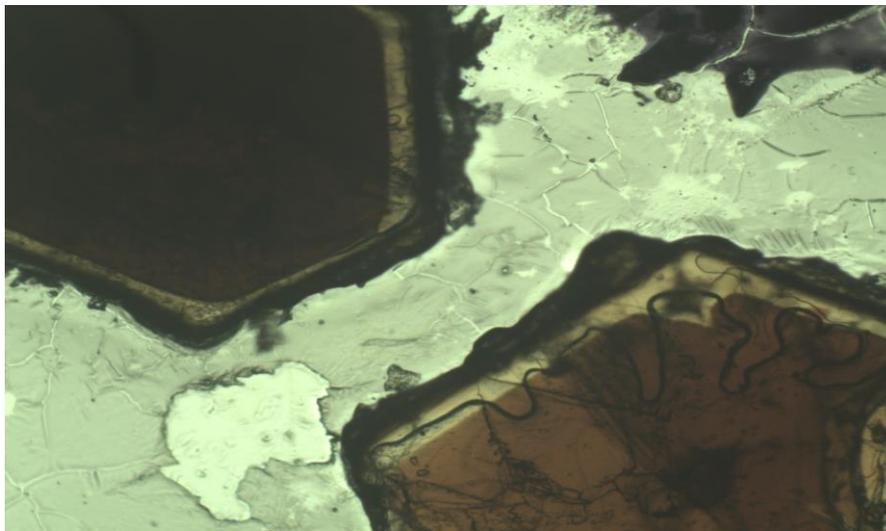
Fig. 1: Canevas de projection stéréographique. * cœur + surcroissance

Les analyses chimiques ponctuelles ont été faites à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX50. Les analyses ont été effectuées sous une tension d'accélération de 15 kV, l'intensité et le diamètre du faisceau électronique sont respectivement de 10 nA et de 2 microns. Les alcalins sont analysés en premier afin d'éviter leur migration. Un courant de faible intensité de l'ordre de 5 nA et un temps de comptage de 5-10 secondes ont été fixés. Le temps de comptage pour la plupart des éléments est de 10 secondes et de 20 secondes sur le pic du Baryum. À l'échelle d'une lame mince, des centaines d'analyses ont été effectuées au niveau des cœurs, des surcroissances et au niveau des interfaces (cœurs-surcroissances). À celles-ci s'ajoutent des traversées à un pas de 1 à 5 microns depuis les cœurs jusqu'aux surcroissances en passant par l'interface afin d'identifier des profils typiques de la diffusion. Les cristaux des biotites hybrides destinés aux expériences de recuits ont été isolés par un séparateur magnétique (Fig. 2b). Ils ont été taillés perpendiculairement à l'axe *c* et fixés sur

des lames minces par leurs faces basales (001). Un polissage des échantillons est systématiquement effectué et vérifié sous microscope afin d'obtenir une surface plane. Les cristaux récupérés après les expériences sont clivés, polis et remontés sur des lames minces pour vérifier les profils de compositions. La zone qui fait l'objet des traversées à la microsonde est marquée avant et après les expériences de recuit.



(a)



(b)

Fig. 2: Photos de sections basales de biotites hybrides de la minette étudiée au microscope pétrographique: a-section en lame mince de la minette b- section de cristaux de biotites isolés après expérience de recuit.

Les échantillons de biotites naturels ont été recuits dans des conditions hydrothermales. Les cristaux de biotites ont été mis dans des capsules en or dont le volume est calculé au préalable en prévision des conditions de pression et de température adoptées. Les échantillons sont

additionnés de 15 % en poids d'eau de haute résistivité. La capsule est ensuite soudée à l'arc électrique puis introduite dans un autoclave à joint froid opérant en position verticale. La pression est assurée par de l'eau comprimée et mesurée sur un manomètre à jauge de type Bourdon avec une précision sur la mesure de ± 50 bars. La température est assurée par un four électrique et maintenue constante par une régulation proportionnelle. Elle est mesurée par un thermocouple de type-K calibré préalablement, l'incertitude sur la mesure est de ± 5 °C. Trois séries d'expériences ont été réalisées à 650 °C, à 750 °C et à 850 °C sous 1 et 2 kbar pour une durée de 90 et de 11 jours, respectivement.

3. Résultats et discussion

3.1. Biotites naturelles

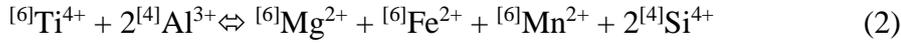
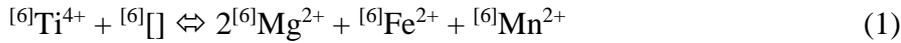
Le tableau 2 présente les analyses des biotites hybrides exprimées en nombre atomique moyen obtenu à partir des formules structurales calculées sur la base de 22 atomes d'oxygènes.

Tableau 2: Analyses réalisées par microsonde électronique des biotites hybrides, exprimées en nombre atomique moyen déduit des formules structurales calculées sur la base de 22 atomes d'oxygènes.

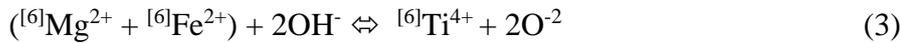
Élément	Cœur	Interface	Surcroissance
Ti	1,1	0,5	0,2
Mg	3,5	4,2	5
Fe	1,2	1	0,75
Si	5,5	5,65	5,85
Al	2,25	2,75	2,2
Na	0,12	0,09	0,09
K	1,7	1,8	1,9
Ba	0,06	0,07	0,02
Mn	0,005	0,01	2,2
Cr	0,02	0,015	0,04

Le nombre d'atomes de Ti oscille entre 0,2 et 1,1, celui des atomes de Mg entre 3,5 et 5 et celui du Fe entre 0,75 et 1,2, tandis que pour le Si et l'Al la fourchette est respectivement de 5,50 à 5,85 et de 0,2 à 1,1. Dans le site alcalin, le potassium est dominant de 1,7 à 1,9, quant au baryum, il est à l'état de traces : de 0,02 à 0,06 atome. L'incorporation d'atomes de charge élevée Ti^{4+} et Al^{3+} dans la structure de la biotite induit des déficits de charges positives dans les feuillets (couche tétraédrique en l'occurrence). Les mécanismes (1 et 2) sont les plus

communément cités par les auteurs dans la solubilité du titane dans les biotites (Abrecht & Hewitt, 1988 ; Matarrese *et al.*, 2008 ; Brigatti *et al.*, 1991 ; Robert, 1976) :



Le mécanisme (3), tout aussi important, est proposé par (Dyar *et al.*, 1993, Waters & Charnley, 2002, Cesar *et al.*, 2003,; Scordari *et al.*, 2006 et Matarrese *et al.*, 2008) :



Dans les biotites de la présente étude, les cœurs sont des phlogopites riches en titane (Ti-phlogopite), passant par une microzone de composition intermédiaire titanomagnésiphlogopite (Ti-Mg phlogopite) au niveau de l'interface, puis une phlogopite magnésienne qui constitue les surcroissances. Les résultats des analyses des titanophlogopites et des magnésiphlogopites portés dans un diagramme de Hansen (1980) montrent deux populations distinctes (Fig. 3): un premier champ qui correspond aux micas du cœur qui dépasse le joint dès 1000 °C et un deuxième champ, qui représente les surcroissances, dont la composition se projette autour d'une température de cristallisation de l'ordre 1000 °C.

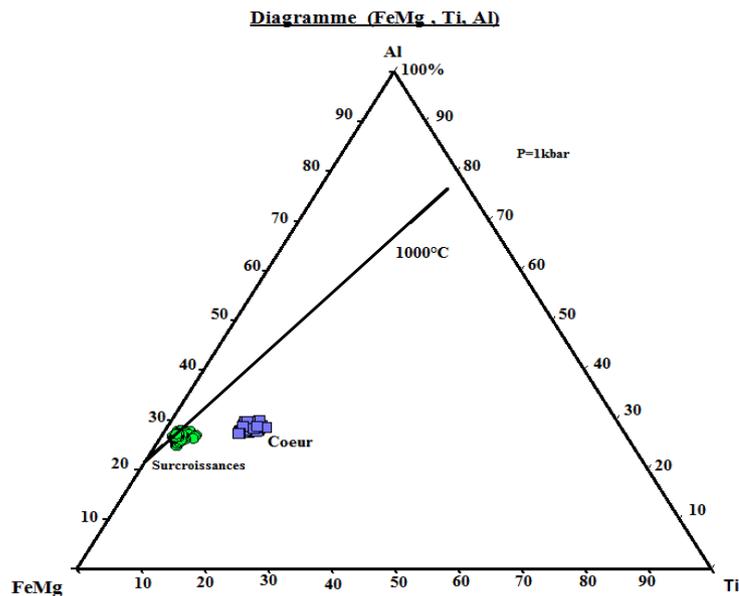


Fig. 3: Report des analyses cationiques des phlogopites des minettes dans le Diagramme de Hansen 1980.

Les travaux expérimentaux de Robert (1976) sur les micas trioctaédriques dans le système : $K_2O-MgO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ont montré que la substitution du titane en sites octaédriques rendait le feuillet octaédrique de plus en plus lacunaire. Forbes & Flower (1974), comme Liu (1989), arrivent à un résultat similaire sur des phlogopites potassiques de synthèse. Ces phlogopites contiennent jusqu'à de 10 % de TiO_2 , l'équivalent de 1 à 1,2 atomes de Ti^{4+} par formule structurale calculée sur la base de 22 oxygènes. La composition des titanophlogopites de cette étude, comme celle des péridotites, se corrèlent parfaitement avec celle des phlogopites de synthèse. De nombreux travaux (Scodari *et al.*, 2006; Matarrese *et al.*, 2008; Namur *et al.*, 2009 et Schingaro *et al.*, 2014) réalisées sur des phlogopites naturelles confortent cette corrélation positive entre le $^{[6]}Ti^{4+}$ et les lacunes octaédriques selon le mécanisme (1) (Fig. 4). Le mécanisme de substitution (1) est favorable dans les phlogopites pauvres en Ti, alors que dans les échantillons de composition intermédiaire voire riche en titane et génétiquement liés au même liquide parental, l'incorporation se fait selon le mécanisme (2) (Namur *et al.*, 2009). Dans les biotites de cette étude, la Ti-phlogopite du cœur et celle de la surcroissance ne sont pas génétiquement liées, les mécanismes (1 et 2) ont dû fonctionner simultanément et/ou avec prédominance de l'un de l'autre des mécanismes comme cela a été proposé par Dymek, 1983.

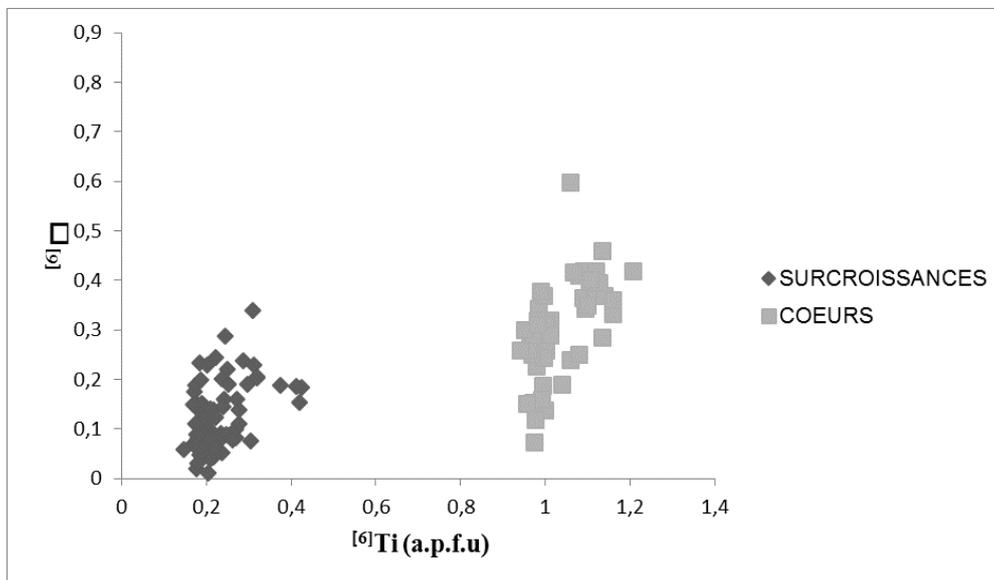


Fig. 4: Corrélation entre le $^{[6]}Ti^{4+}$ et les lacunes octaédriques dans les phlogopites de la minette.

Le digramme de corrélation $^{[6]}Fe-^{[6]}Mg$ montre un antagonisme du Fe et du Mg dans les sites octaédriques (Fig. 5 a), l'augmentation de la teneur du fer est accompagnée de la chute de

celle du magnésium dans la couche octaédrique et inversement. En somme, la substitution isomorphe $^{[6]}\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow ^{[6]}\text{Mg}^{2+}$ dans le feuillet octaédrique, comme les substitutions de type Ti-vacancy (1) et Ti-Tschermak (2) (Fig. 5), toutes suggèrent clairement que les phlogopites des cœurs et celles des surcroissances sont deux micas issus de deux liquides magmatiques différents : les titanophlogopites seraient héritées par un magma lamproïtique sur lesquelles ont poussé les magnésiophlogopites.

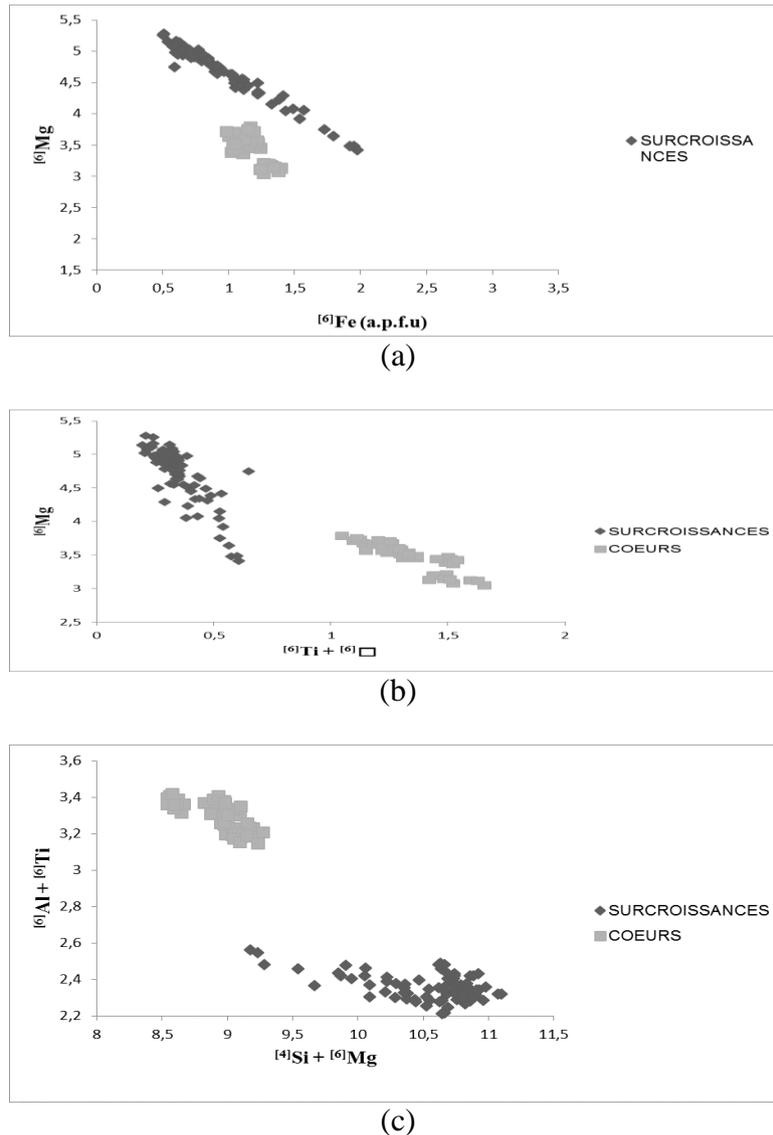


Fig. 5 a b et c corrélations des substitutions Fe-Mg dans le feuillet octaédrique, la substitution Ti + lacunes octaédriques -Mg et la substitution couplée $^{[4]}\text{Al}^{3+} + ^{[6]}\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow ^{[4]}\text{Si}^{4+} + ^{[6]}\text{Mg}^{2+}$ dans les phlogopites.

Les titanophlogopites des cœurs sont très semblables aux micas des péridotites, elles se forment à très haute température, leur origine est fort probablement mantellique. Les teneurs de $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$ (0,2 atome de Ti^{4+} équivalent 1 à 3% de TiO_2) des surcroissances correspondent à

des valeurs habituelles des phlogopites issues d'un magma lamproïtique (Esperança & Holloway, 1987; Foley, 1990). Les cœurs persistent dans ce type de magma en raison probablement de leur faible vitesse de dissolution (Scarfe *et al.*, 1980).

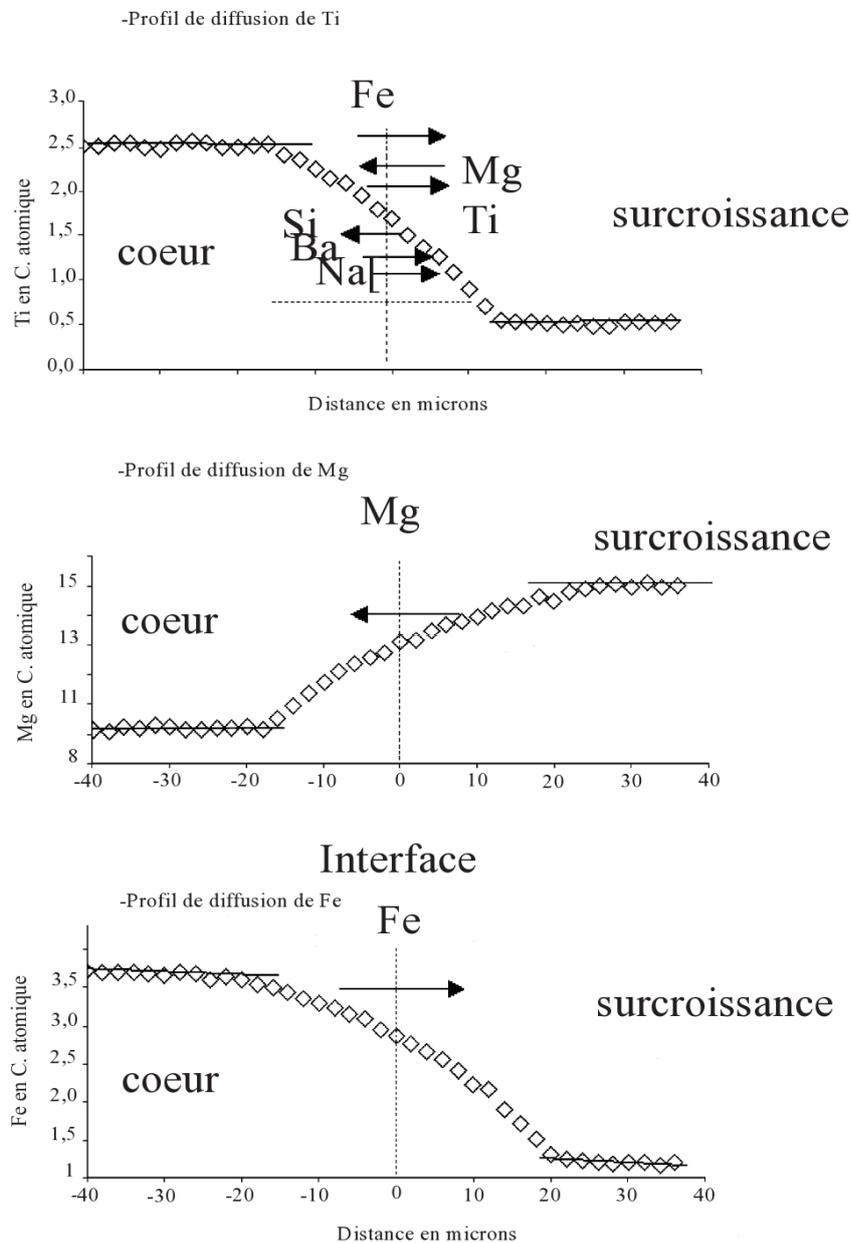


Fig. 6: Profils de diffusion de Ti, Mg et Fe et sens des échanges cationiques à travers l'interface : concentrations atomiques en fonction de la distance (μm).

C'est dans ce contexte de contraste chimique tranché à la frontière entre le cœur et la surcroissance que nous avons réalisé des traversées de sonde passant du cœur en direction des surcroissances. La figure 6 montre en effet des profils de diffusion avec deux plateaux séparés par une zone marquée par des variations chimiques cationiques brutales. Autrement dit, cette

zone-interface est le théâtre d'un phénomène de migration cationique du cœur vers les surcroissances et vis-versa. On notera cependant que l'aluminium a un comportement particulièrement fluctuant en raison de sa faible mobilité et son anisotropie reconnue, par exemple dans les diopsides (Fig. 7) (Sautter & Harte, 1988; Sautter *et al.*, 1988; Desbois, 2006).

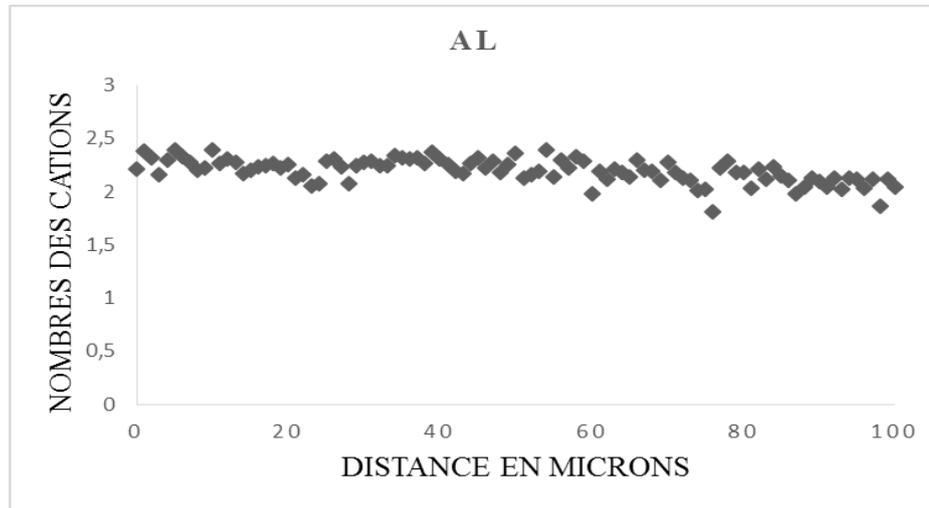


Fig. 7: Profil de diffusion de l'aluminium dans la biotite depuis le cœur vers la surcroissance.

Des profils de diffusion sont également réalisés dans des micas dont le diamètre des surcroissances varie de 10 à 100 microns. Les mesures sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Mesures des distances de diffusion en microns dans la zone d'interdiffusion en fonction de diamètres des surcroissances.

	Si	Ti	Fe	Mg	Na	Ba
Y= 115	X= 70	X= 100	X= 125	X =140	X= 160	X= 190
Y= 90	X= 20	X= 40	X= 60	X = 70	X= 90	X= -
Y= 60	X= 12	X= 22	X= 32	X =30	X= 40	X= 34
Y= 40	X= 10	X= 15	X= 25	X =25	X= 35	X= -
Y= 20	X= 3	X= 6	X= 10	X =21	X= -	X= 19
Y= 12	X= 2	X= 6	X= 7	X =9	X= 17	X= 13

Le graphe (Fig. 8) correspondant montre clairement que l'étendue de la zone de l'interface augmente proportionnellement à celui de la surcroissance. Ceci suggère que la croissance de l'interface et celle des magnésiophlogopites sont déclenchés au même temps. Les surcroissances ont des diamètres différents, ceci nous invite à penser que le magma

lamproitique a ramené successivement plusieurs générations de phlogopite des cœurs. La différence des diamètres des surcroissances dépend essentiellement du temps de leur résidence dans le magma lamproitique. Plus le temps de la mise en place des phlogopites des cœurs dans le magma est important plus le diamètre de la surcroissance et l'étendue de la zone de l'interface l'est autant. Il faut souligner aussi que la vitesse de la croissance de la zone de l'interface devrait être inférieure à celle de la surcroissance, une égalité de ces deux vitesses entrainerait une homogénéisation chimique des deux micas. On notera également que la croissance cristalline des Ti-Mg-phlogopites de l'interface s'avère clairement sous contrôle de la diffusion. D'un autre côté, nous relevons une hiérarchie cinétique qui serait contrôlée par la structure cristalline des micas (Fig. 8). Les cations des sites interfoliaires Na^+ , Ba^+ diffusent beaucoup plus rapidement que les cations octaédriques ($^{[6]}\text{Fe}^{2+}$, $^{[6]}\text{Mg}^{2+}$, $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$) et ceux de la couche tétraédrique ($^{[4]}\text{Si}^{4+}$, et $^{[4]}\text{Al}^{3+}$).

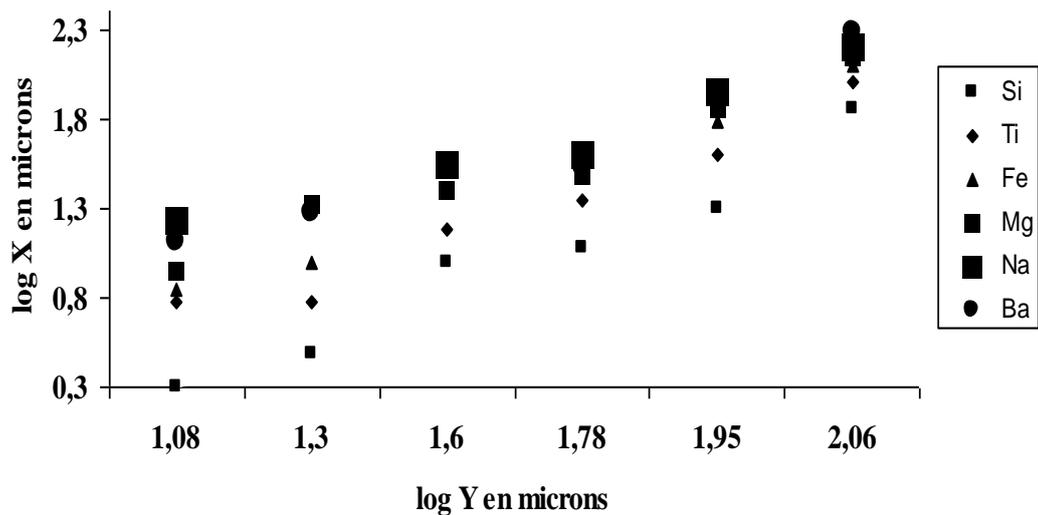


Fig. 8: Corrélations des distances de diffusion des cations (Ba, Na, Si, Fe, Ti et Si) et les distances des surcroissances.

3.2. Biotites naturelles de recuit

Les résultats des expériences sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Mesures des distances de diffusion ($dx = x_{\text{finale}} - x_{\text{initiale}}$) avant et après les expériences de recuit.

	dx (µm) biotite 1 900 °C, 11 jours	dx (µm) biotite 2 750 °C, 11 jours	dx (µm) biotite 3 650 °C, 90 jours
Si	13	5	4
Ti	17	11	14
Mg	29	16	17
Fe	44	16	16
Na	75	32	>100
Ba	70	31	53

Ces expériences ont permis de mesurer et comparer les distances de diffusion (**dx**) d'avant et après le recuit (Fig. 9). La hiérarchie de diffusion cationique est respectée en accord avec les profils de diffusion naturels. Les cations du site alcalins diffusent beaucoup plus rapidement que ceux des couches octaédriques et tétraédriques (Fig. 10). La cinétique de diffusion semble dépendre fortement du facteur structural. Ce résultat est conforté par ceux obtenus par (Iqdari *et al.*, 2003, Iqdari, 2005) sur la diffusion des Terres rares dans l'apatite et ceux de Desbois (2006), déduits de l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline, laquelle s'est montrée deux à trois fois plus rapide dans la direction (001) que selon les directions (100) et (010), dans un domaine de température (973 K - 1073 K).

Avant expérience de recuit à 650°C Après expérience de recuit à 650°C

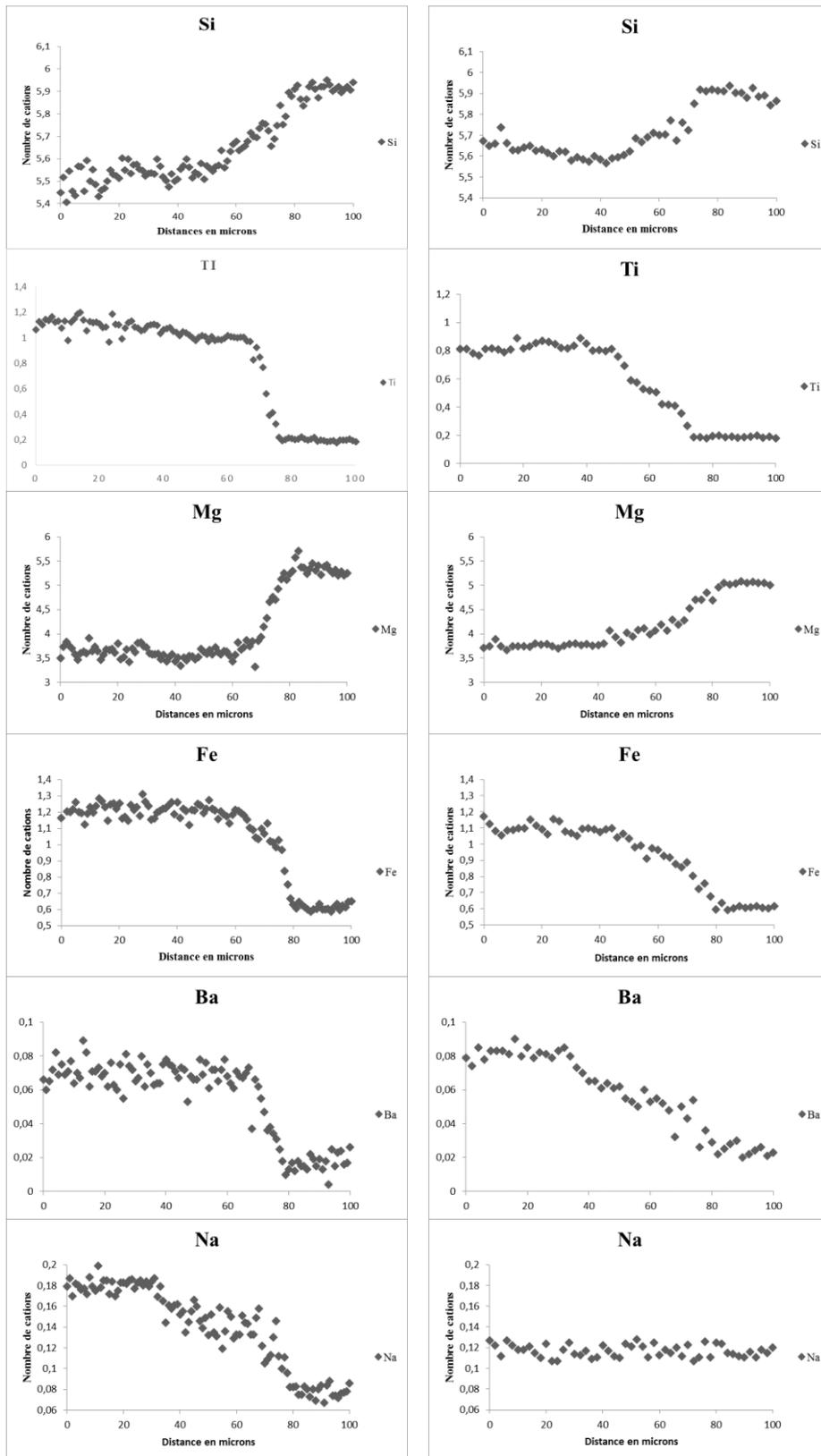


Fig. 9: Profils de diffusion avant et après les expériences de recuit réalisées à 650 °C, 1kbar et de durée de 3 mois. Nombre atomique en fonction de la distance en microns (μm).

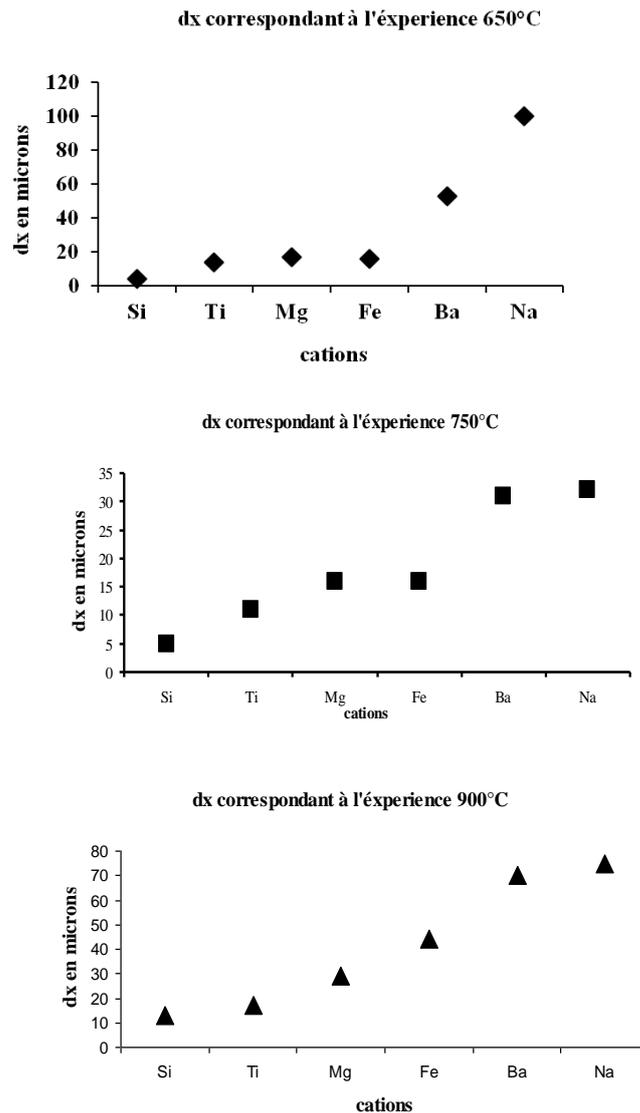
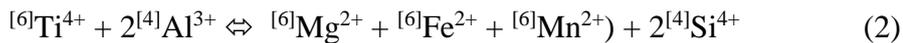
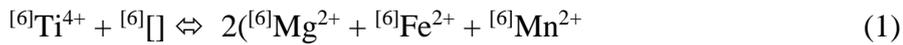


Fig. 10: Illustration de la hiérarchie cinétique des cations dans les phlogopites de la minette après les expériences de recuit. Cas des expériences réalisées à 650, 750 et 900°C.

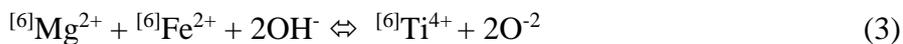
Autres résultats, le facteur temps et la température jouent un rôle tout aussi important dans les phénomènes cinétiques en témoigne l'expérience de recuit à 650 °C - 90 jours par comparaison à 750 °C - 11 jours. La cinétique cationique est très discrète voire insignifiante à 750 °C - 11 jours, la diffusion de Si est limitée à $dx = 5$ microns. En revanche, à relativement basse température, mais pour un temps de recuit plus important, nous assistons à une mobilisation et une diffusion multicationique très active entre les cœurs et les surcroissances via une homogénéisation chimique du cristal (Fig. 9, voir profil de diffusion de Na avant et après les expériences de recuit à 650°C).

4. Conclusion

Les biotites hybrides de la minette ne peuvent être reliées au fractionnement d'un liquide magmatique unique, mais semblent plutôt être l'héritage des Ti-phlogopites péridotitiques par un magma de nature lamproïtque sur lesquelles ont cristallisées les phlogopites des surcroissances. Dans ces biotites, les mécanismes (1, 2) ont dû fonctionner simultanément et/ou avec prédominance de l'un de l'autre des mécanismes.



Cependant, des analyses thermogravimétriques de la teneur en eau permettraient de vérifier le mécanisme (3) :



Le contraste chimique entre les cœurs et les surcroissances a permis de mettre en évidence une interface de diffusion à partir de laquelle s'effectuent les échanges cationiques. La cinétique cationique entre les Ti-phlogopites et Mg-phlogopites a permis la croissance d'un mica de composition intermédiaire Ti,Mg-phlogopite issu de la diffusion et non du fractionnement magmatique. En fait, si on se réfère aux travaux de Robert (1976) et Hansen (1980), la stabilité des micas de la minette (surcroissances) se situerait vers 1000 °C en accord avec le solidus obtenu sur ce type de roche alcalino-potassique (Barton & Hamilton, 1982). En conséquence, la température de diffusion naturelle de l'interface ne pouvait dépasser les 1000 °C. L'hypothèse la plus plausible serait que la croissance des Mg-phlogopites autour des Ti-phlogopites est contemporaine, et à la même température, de la cristallisation des Ti,Mg-phlogopites. L'utilisation du thermomètre de Henry *et al.*, 2005 conforte largement cette hypothèse sachant que les températures calculées se situent autour de 870 °C pour la phlogopite d'interface et de 860 °C pour les phlogopites des surcroissances.

La hiérarchie de la diffusion cationique déterminée à partir des expériences de recuit (900 °C, 750 °C, 650 °C) correspond bien au cas naturel. Cette hiérarchie montre que la diffusion cationique dans le site interfoliaire est plus rapide que celle des cations des sites octaédriques, qui à son tour est plus grande que la diffusion dans les sites tétraédriques. Le silicium s'avère l'élément le moins mobile. L'expérience à 650 °C permet aussi, à côté de la température, de souligner l'importance du facteur temps dans l'homogénéisation chimique.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation des profils de diffusion mesurés. Nous sommes donc invités à s'y intéresser de près pour en extraire les coefficients de

diffusion et contribuer ainsi à comprendre l'histoire magmatique et métamorphique des roches.

Remerciements :

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à toutes les structures de recherche et techniques de l'École Normale Supérieure de Paris, du Centre de recherche de synthèse et chimie des minéraux, CRSCM/CNRS- Orléans et de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI qui ont contribué à la réalisation de ce travail par l'octroi des échantillons, les préparations et le traitement expérimentale et analytique.

Références

- Abrecht J. and Hewitt D.A. (1988), Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite, *American Mineralogist*, **73**, 1275-1284.
- Barton M. and Hamilton D.L. (1982), Water-undersaturated melting experiments bearing upon the origin of potassium- rich magmas, *Mineralogical Magazine*, **45**, 267-278.
- Bishop A.C. (1964), The petrogenesis of hornblende-mica-lamprophyre dykes at Sout Hill, Jersey, C.I., *Geological Magazine*, **101**, 302-313.
- Brigatti M.F., Galli, E., and Poppi, L. (1991); Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry, *American Mineralogist*, **76**, 1174-1183.
- Cesare B., Cruciani G., and Russo U. (2003), Hydrogen deficiency in Ti-rich biotite from anatectic metapelites (El Joyazo, SE Spain): crystal chemical aspects and implications for high-temperature petrogenesis, *American Mineralogist*, **88**, 583-595.
- Demouchy S., Jacobsen S.D., Gaillard F., and Stern C.R. (2006): Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine, *Geology*, **34**, 429-432.
- Desbois G. (2006), Modélisation numérique 3D de la diffusion atomique dans les minéraux : applications à l'étude des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène, et du couple Al-Si » Thèse de l'Université Paul Sabatier, p. 181.
- Dyar M.D., Guidotti C.V., Holdaway M.J., and Colucci M. (1993), Nonstoichiometric hydrogen contents in common rock-forming hydroxyl silicates, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**, 2913-2918.
- Dymek R.F. (1983), Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland, *American Mineralogist*, **68**, 880-889.
- Esperança S. and Holloway J.R. (1987), On the origin of some mica-lamprophyres : experimental evidence from a mafic minette, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **95**, 207-217.
- Foley S. (1990), Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites-effect of pressure-temperature variations, *European Journal of Mineralogy*, **2**, 327-341.
- Forbes W.C. and Flower M. J. F. (1974), Phase relations of Titanphlogopite, $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$: a refractory phase in the upper mantle ?, *Earth Planetary Science Letters*, **22**, 60-66.

- Hansen K. (1980), Lamprophyres and carbonatitic lamprophyres related to rifting in the Labrador Sea, *Lithos*, **13**, 145-15.
- Henry D.J., Guidotti C.V., and Thomson, J.A. (2005), The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms, *American Mineralogist*, **90**, 316-328.
- Iqdari A., Velde B., Benalioulhaj N., Dujon C., and El Yamine N. (2003), Exchange of light rare earths for Ca in apatite, *Comptes Rendus Géoscience*, **335**, 381-390.
- Iqdari A. (2005), Rôle de la diffusion et de l'adsorption dans l'incorporation des terres rares légères dans les phosphates naturels. Thèse d'état, Université Mohammed V, EMI-Rabat. 147 pp.
- Matarrese S., Schingaro E., Scordari F., Stoppa F., Rosatelli G., Pedrazzi G., and Ottolini L. (2008), Crystal chemistry of phlogopite from Vulture-S. Michele Subsynthem volcanic rocks (Mt. Vulture, Italy) and volcanological implications, *American Mineralogist*, **93**, 426-437.
- Mitchell R.H. (1994 a), Suggestions for revisions to the terminology of kimberlites and lamprophyres from a genetic viewpoint. In Proc. Fifth Int. Kimberlite Conf. 1. Kimberlites and Related Rocks and Mantle Xenoliths (H.O.A. Meyer & O.H. Leonardos, eds.), *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Brasilia)*, Spec. Publ. 1/A, 15-26.
- Mitchell R.H. (1994 b), The lamprophyre facies, *Mineralogy and Petrology*, **51**, 137-146.
- Liu X.F (1989), Significations pétrogénétiques des micas trioctaédriques sodiques. Modélisations expérimentale dans le système : Na₂O-K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-(TiO₂-HF-D₂O), Thèse de 3^{ème} cycle, Université d'Orléans, France, 105 pp.
- Namur O., Hatert F., Grandjean F., Long G.L., Krins N., Fransolet A-M., Vander Auwra J., and Charlier B. (2009), Ti substitution mechanisms in phlogopites from the Suwalki massif-type anorthosite, NE Poland, *European Journal of Mineralogy*, **21**, 397-406.
- Peslier A.H. et Luhr J.F. (2006), Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico: mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere, *Earth and Planetary Science Letters*, **242**, 302-319.
- Robert J.-L. (1976), Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions, *Chemical Geology*, **17**, 213-227.
- Sautter V. and Harte B. (1988), Diffusion gradients in eclogite xenolith from the Roberts Victor Kimberlites pipe. I: mechanism and evolution of garnet exsolution in Al₂O₃-rich pyroxene, *Journal of Petrology*, **29**, 1525-1552.
- Sautter V., Jaoul, O., and Abel F. (1988), Aluminum diffusion in diopside using the (super 27) Al(p, 26y) (super 28) Si nuclear reaction; preliminary results, *Earth and Planetary Science Letters*, **89**, 109-114.
- Sautter V. (1989), Le clinopyroxène alumineux : la mémoire chimique du Manteau supérieur lithosphérique, Thèse d'état, Paris XI.
- Scarfe C. M., Takahashie E., and Yoder H. S. (1980), Rates of dissolution of upper mantle minerals in an alkali-olivine basalt melt at high pressures. Carnegie Institution of Washington Year Book, **79**, 290-296.

Schingaro E., Kullerud K., Lacalamita M., Ernesto M., Scordari F., Zozulya D., Erambert M., and Erling J.K. Ravna. (2014), Yangzhumingite and phlogopite from the Kvaløya lamproite (North Norway): Structure, composition and origin, *Lithos*, **210-211**, 1-13.

Scordari, F., Venturi, G., Sabato, A., Bellatreccia, F., Della Ventura, G., and Pedrozzi, G. (2006), Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy) investigated by a multianalytical approach: substitutional mechanisms and orientation of the OH dipoles, *European Journal of Mineralogy*, **18**, 379-391.

Usuki T. (2002), Anisotropic Fe-Mg diffusion in biotite, *American Mineralogist*, **87**, 1014-1017.

Vielzeuf D., Veschambre M., and Brunet F. (2005), Oxygen isotope heterogeneities and diffusion profile in composite metamorphic-magmatic garnet from the Pyrenees, *American Mineralogist*, **90**, 463-472.

Waters, D.J. and Charnley, N.R. (2002), Local equilibrium in polymetamorphic gneiss and the titanium substitution in biotite, *American Mineralogist*, **87**, 383-396.

(Wones, D.R. and Eugster, H.P. (1965), Stability of biotite: experiment, theory and application *American Mineralogist*, **50**, 1228-1272.