



Domaine Nord : protocole analytique pXRF pour utilisation pendant l'été 2019

Pierre-Simon Ross

MB 2019-04

Avertissement

Ce document est une copie fidèle du manuscrit soumis par l'auteur, sauf pour une vérification sommaire destinée à assurer une qualité convenable de diffusion.

Domaine Nord : protocole analytique pXRF pour utilisation pendant l'été 2019

Par Pierre-Simon Ross, Institut national de la recherche scientifique (INRS),
centre Eau Terre Environnement, rossps@ete.inrs.ca

Le 24 mars 2019

Résumé

La géochimie est un outil précieux lors de la cartographie géologique régionale, notamment dans les roches volcaniques et dans les intrusions à grains fins. Un des usages est la discrimination lithologique, c.-à-d. la séparation de roches parfois visuellement similaires en groupes géochimiques, préférablement cartographiables. Il est possible d'obtenir des données géochimiques sur le terrain grâce aux analyseurs portatifs à fluorescence des rayons X (pXRF), mais leur utilisation systématique n'est pas répandue dans les services géologiques gouvernementaux. Il y a bien sûr le coût d'achat de l'appareil qui peut être un facteur, mais aussi le manque de familiarité du personnel avec les appareils, les préoccupations sur la qualité des données, et des questionnements sur l'interprétation des données. Un test est donc en cours au MERN, avec la collaboration de l'INRS, pour vérifier le potentiel du pXRF pour la cartographie géologique régionale dans les roches volcaniques. Ce test cible le feuillet 35G11 dans le Domaine Nord, qui fait partie de l'Orogène de l'Ungava. Pendant l'été 2018, de nombreuses mesures pXRF *in situ* sur les roches volcaniques et intrusives provenant du Domaine Nord ont été réalisées avec un appareil pXRF appartenant à l'INRS. Les mesures ont été faites sur des tranches de roches, et un contrôle de la qualité rigoureux a été mis en place. Les objectifs de cette première phase du test étaient de (1) optimiser l'acquisition des données pXRF de routine sur des roches typiques du secteur; et (2) vérifier la performance et calibrer l'appareil pour les roches du Domaine Nord. Ces objectifs ont été atteints. L'hétérogénéité minéralogique d'une roche peut être prise en compte en faisant des mesures à plusieurs endroits sur la tranche, mais en raccourcissant le temps de mesure à chaque endroit. Les données de l'été 2018 montrent que de mesurer cinq points par échantillon, avec un temps par « *beam* » de 15 s (total de 30 s par endroit en mode *Mining Plus* et 45 s par endroit en mode *Soil*) suffit pour obtenir une précision acceptable. La calibration de l'appareil, faite sur 20 échantillons représentatifs du Domaine Nord, permet de corriger les données pour Al_2O_3 , CaO , $\text{Fe}_2\text{O}_3^\dagger$, MgO , MnO , Ni et SiO_2 , en mode *Mining Plus*, et pour Cr , K_2O , Nb , Rb , Sr , TiO_2 , Y , Zn et Zr , en mode *Soil*. Ces résultats permettent de proposer un protocole analytique pour la phase 2 du test, qui impliquera des mesures de routine sur chaque échantillon du feuillet 35G11, et qui aura lieu à l'été 2019 lors de la campagne de cartographie régionale du MERN.

Table des matières

Résumé	1
Introduction	3
Contexte scientifique, technologique et géologique	3
Problématique et objectifs globaux	5
Grandes étapes du contrat	5
Objectifs à court terme et méthodologie	5
Installation de l'appareil et préparation des échantillons	6
Modes analytiques	8
Fichier de suivi des mesures	8
Contrôle de la qualité	9
Optimisation des mesures de routine sur les tranches de roche	9
Validation de la performance et calibration : mise en contexte	11
Validation de la performance et calibration : Domaine Nord	13
Résultats	15
Contrôle de la qualité	15
Optimisation des mesures de routine	15
Calibration pour le Domaine Nord, et choix du mode analytique	22
Protocole d'analyse pour l'été 2019	29
Références	29
Annexe 1 : Protocole d'analyse 2018	31

Introduction

Le présent document constitue le livrable 2 dans le cadre d'un contrat entre l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) et le Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (MERN) intitulé « Travaux de géologie et géochimie dans le feuillet SNRC 35G11, Domaine Nord, Orogène de l'Ungava, Nunavik, Québec ».

Contexte scientifique, technologique et géologique

Les analyseurs portatifs à fluorescence des rayons X (analyseurs pXRF) permettent de mesurer une vingtaine d'éléments chimiques sur les roches. Ces mesures sont faites en quelques minutes, *in situ*, sans détruire l'échantillon.

L'INRS utilise cette technologie depuis 2010 sur des carottes de forage, notamment dans le cadre de contrats avec le MERN à Matagami et Chibougamau (Sous-province de l'Abitibi). Plusieurs rapports et articles ont été publiés par l'INRS sur ce sujet (p. ex. Ross et al., 2013, 2014a, 2014b, 2016; Bourke et Ross, 2016). Les résultats sont particulièrement probants en termes de discrimination lithologique. À Chibougamau par exemple, le pXRF permet de séparer les différentes unités felsiques du Membre de Lemoine (Formation de Waconichi) entre elles, alors que plusieurs de ces unités sont visuellement très similaires.

Dans une région donnée, par exemple une ceinture de roches vertes, où plusieurs types de laves et intrusions à grains fins sont présentes, le pXRF devrait permettre de les séparer sur une base géochimique, notamment à l'aide de rapports d'éléments immobiles (Ti/Zr, Zr/Y, etc.). Cette distinction entre différents types de roches, parfois visuellement similaires, pourrait être fort utile lors de la préparation d'une carte au 1 : 20 000 ou au 1 : 50 000, voir au 1 : 250 000. Dans le flux des travaux (*workflow*) du MERN, on peut envisager d'utiliser les données pXRF à plusieurs étapes de la préparation de la carte géologique :

- Avant le début de l'été, sur des échantillons historiques, notamment pour former l'étudiant opérateur en ville;
- Directement sur le terrain pendant l'été, pour préparer une carte préliminaire, et/ou cibler des secteurs qui nécessitent plus de travail;
- Au début de l'automne, pour produire une carte intérimaire, en attendant les résultats de géochimie conventionnelle de laboratoire;
- Pour la carte finale, afin d'interpoler entre les analyses de géochimie conventionnelle.

Les données pXRF pourraient être intégrées dans SIGÉOM afin d'être rendues disponibles à tous les utilisateurs potentiels.

Un endroit intéressant où tester la technologie pXRF pour la cartographie régionale est le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava (Fig. 1). L'extrême nord

du Québec, la péninsule d'Ungava, est géologiquement attribué à l'Orogène de l'Ungava, d'âge Protérozoïque (St-Onge et Lucas, 1993). Le Domaine Nord est un des éléments tectono-stratigraphiques de cet orogène (Lamothe, 2007). Le Domaine Nord est cartographié depuis 2018 par Guillaume Mathieu et Mélanie Beaudette du MERN. En parallèle avec le présent contrat et la campagne de cartographie du MERN, Mme Beaudette réalise une maîtrise en sciences de la terre à l'INRS sur la « Volcanologie, stratigraphie, géochimie et métallogénie du Groupe de Parent dans le feuillet SNRC 35G11, Domaine Nord, l'Orogène de l'Ungava ».

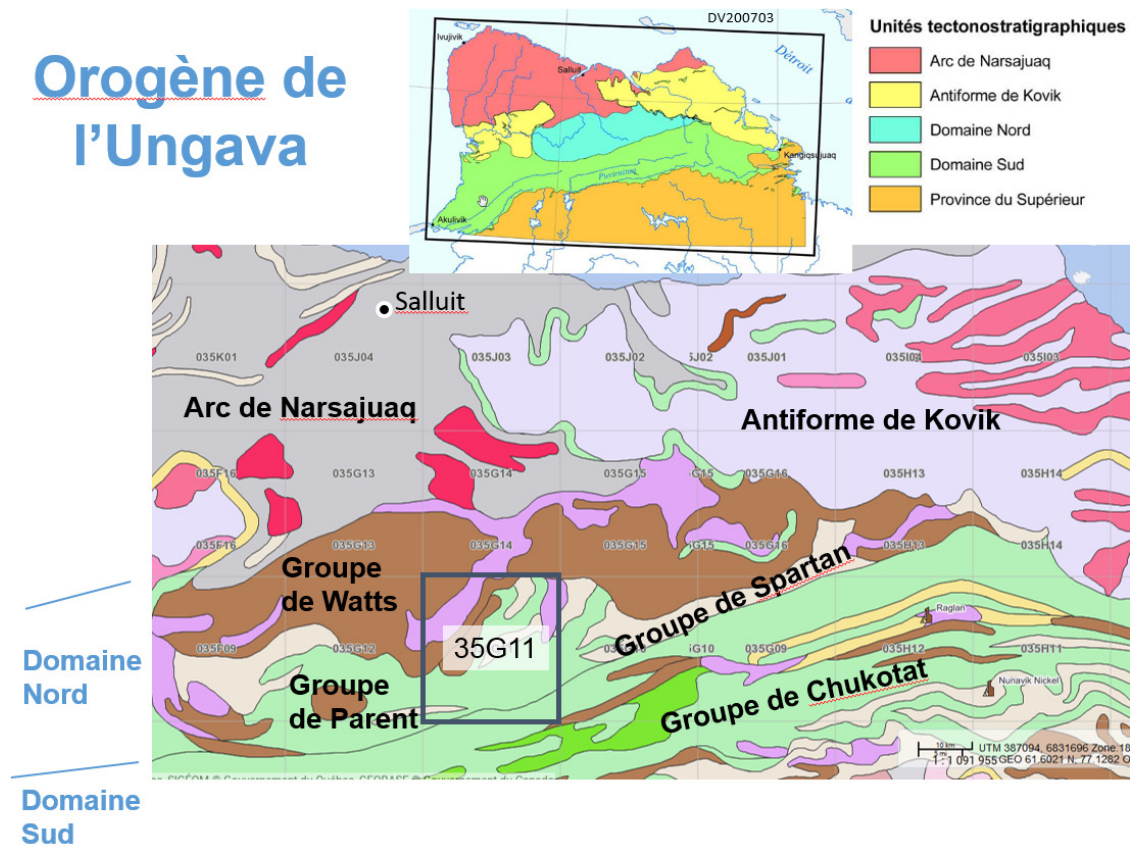


Figure 1. Géologie simplifiée d'une partie de l'Orogène de l'Ungava, montrant la localisation du feuillet 33G11. Sources : SIGÉOM et Lamothe (2007).

Le Groupe de Parent (Lamothe, 2007) est contenu dans le Domaine Nord et est composé de roches volcaniques principalement mafiques, probablement sous-marines. Il contient certains indices de Cu, Zn et Au (Jourdain, 1999; Laforet, 2013; Dombrowski et Desbiens, 2017). L'âge du Groupe de Parent serait de 1,87-1,86 Ga (Lamothe, 2007), soit similaire à l'âge du complexe Flin Flon–Glennie au Manitoba-Saskatchewan (Corrigan et al., 2009). Ce dernier contient les camps miniers de Flin Flon et de Snow Lake, très riches en sulfures massifs volcanogènes (SMV).

Le feuillet SNRC 35G11, au centre du Domaine Nord (Fig. 1), sera cartographié par le MERN à l'échelle 1 : 20 000 pendant l'été 2019. C'est un feuillet idéal pour le projet de maîtrise de Mélanie Beaudette et pour le contrat sur le pXRF puisque le Groupe de Parent y est bien représenté, et des indices minéralisés y sont connus. Le même feuillet contient aussi des roches des groupes de Spartan, Watts et Chukotat (Fig. 1).

Problématique et objectifs globaux

Il n'est pas pratique courante au MERN – ni dans la plupart des autres services géologiques gouvernementaux – d'intégrer de façon systématique le pXRF dans les campagnes de cartographie géologique régionale. Il y a bien sûr le coût d'achat de l'appareil qui peut être un facteur, mais aussi le manque de familiarité du personnel avec les appareils, les préoccupations sur la qualité des données (précision, exactitude, calibration; Tableau 1), et des questionnements sur l'interprétation des données. Les objectifs globaux du contrat de recherche sont donc les suivants :

- Tester le potentiel du pXRF pour la cartographie géologique dans les roches volcaniques et intrusives (à grain fin);
- Si le test est concluant, proposer un plan d'implantation au MERN.

Grandes étapes du contrat

Les principales étapes du contrat entre l'INRS et le MERN sont les suivantes :

- Phase 1 du test débutant à l'été 2018, sur la base d'échantillons de reconnaissance dans le feuillet 35G11 et ailleurs dans le Domaine Nord;
- Préparation d'un protocole analytique pXRF pour utilisation pendant l'été 2019 (livrable 2, date limite 31 mars 2019);
- Phase 2 du test lors de la cartographie de 35G11, été 2019 : quel est l'apport du pXRF lors d'une campagne de cartographie régionale au MERN?
- Rapport de l'INRS sur le potentiel du pXRF pour la cartographie géologique, avec un plan d'implantation par le MERN, si le test est concluant (livrable 5, date limite 31 mars 2021).

Le présent rapport constitue le livrable 2.

Objectifs à court terme et méthodologie

Deux objectifs à court terme étaient poursuivis pour l'été 2018 et le présent rapport:

1. Optimiser l'acquisition des données pXRF de routine en termes de temps de mesure et de nombre de points de mesure par échantillon;
2. Calibrer l'appareil pour les roches du Domaine Nord.

Tableau 1. Définitions de certains termes employés dans ce rapport.

Terme	Définition
Écart-type relatif	« Valeur obtenue en divisant l'écart-type par la moyenne »
Erreur aléatoire	« Composante de l'erreur de mesure qui, lors de plusieurs mesurages du même mesurande, varie d'une façon imprévisible » Note : « On ne peut pas tenir compte de l'erreur aléatoire par application d'une correction. »
Erreur systématique	« Composante de l'erreur de mesurage qui, lors de plusieurs mesurages de la même grandeur, reste constante ou varie d'une façon prévisible »
Étalonnage	« Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons » En anglais : <i>calibration</i>
Exactitude	« Aptitude d'un instrument de mesure à donner des indications proches de la valeur vraie d'une grandeur mesurée »
Précision	« La finesse avec laquelle une estimation approche la moyenne d'une longue série d'estimations effectuées sur le même objet dans des conditions similaires » Note : en pratique, est quantifié par l'écart-type d'une série de mesures sur le même objet dans les mêmes conditions (répétabilité).
Répétabilité	« Étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode sur une matière identique soumise à l'essai dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps) »

Source des citations : Grand dictionnaire terminologique, Office de la Langue Française du Québec.
Autre références consultées : Taylor (1997) et BIPM (2008).

Installation de l'appareil et préparation des échantillons

En août 2018, l'appareil était attaché à un support universel pour assurer un contact ferme avec l'échantillon lors des mesures (Fig. 2). Le support était sur une table gardée propre, dans une pièce sans fluctuations importantes de température. L'appareil était branché sur le courant AC du bâtiment pour éviter les problèmes de batterie.

Il est important de faire les mesures pXRF sur une surface de roche fraîche et plate, pour ne pas créer d'artefacts dus à l'altération météoritique ou à une surface rugueuse (Potts et al., 2006). Les mesures étaient donc réalisées sur des tranches de roches de 2 cm d'épais (Figs. 2, 3), préparées selon les consignes suivantes :



Figure 2. L'analyseur pXRF en action, Baie Déception, août 2018.



Figure 3. Exemple de tranche de roche avec les cibles numérotées de 'a' à 'f', servant à positionner l'appareil pXRF pendant les mesures. Cette tranche était en train de finir de sécher quand la photo a été prise, mais les mesures ont été faites à sec. La règle servant d'échelle est graduée en cm et en mm.

- Les échantillons de roche doivent être lisses (coupés à la scie à roches en tranches de 2 cm d'épaisseur), propres (rincés à l'eau claire) et complètement secs;
- Chaque tranche est identifiée avec le numéro d'échantillon sur un demi *masking tape*, collé sur le côté;
- On dessine des cibles au crayon gras grâce au gabarit de carton approprié, correspondant à la forme de l'appareil pXRF (les deux faces de la tranche de roche peuvent être utilisées);

- Éviter de positionner des cibles sur les marques de scie, les grosses veinules, les fractures, et les bords trop minces : choisir des endroits représentatifs;
- Les mesures sont numérotées de gauche à droite et de haut en bas, directement sur la roche (hors de la cible), avec les lettres minuscules;
- Si plus d'une tranche est requise pour le même échantillon, les regrouper dans un sac de plastique numéroté des deux côtés au feutre permanent.

Modes analytiques

Deux modes analytiques principaux sont disponibles sur l'appareil Olympus Innov-X Delta Premium. Le mode *Mining Plus* est surtout utile pour les éléments majeurs, et le mode *Soil* pour les éléments en traces. Les modes diffèrent quant à la manière dont les spectres d'énergie des rayons X secondaires sont convertis en concentrations élémentaires (Hall et al. 2013a, 2013b). La combinaison des deux modes permet une analyse la plus complète possible. En août 2018, le mode *Mining Plus* était typiquement utilisé le matin et le mode *Soil* l'après-midi, sur les mêmes échantillons (Annexe 1).

Chaque mode analytique comprend plusieurs faisceaux (*beams*), qui correspondent à des conditions analytiques différentes en termes d'énergie des rayons X incidents (Hall et al. 2013a, 2013b). Chaque *beam* est approprié pour mesurer une série spécifique d'éléments chimiques. Sur l'appareil utilisé, le mode *Mining Plus* comprend deux *beams* et le mode *Soil* en comprend trois. Le temps d'intégration pour chaque *beam* peut être réglé sur l'appareil. Par exemple, en mode *Mining Plus*, si on choisit 30 s par *beam*, la mesure complète prendra une minute dans ce mode.

Fichier de suivi des mesures

Toute activité relative à l'appareil pXRF doit être notée dans un fichier Excel unique nommé « suivi des mesures », à l'aide d'un ordinateur portable. Les types d'activité incluent :

- « Calibration » sur le disque de métal (*CalCheck*), à faire au démarrage;
- Activités de contrôle de la qualité (voir section suivante);
- Mesures sur les tranches de roches.

Les éléments à noter dans le fichier Excel sont (Annexe 1):

- Mode d'analyse;
- Date;
- Numéro de la mesure, lu sur l'appareil (un nombre) *après* avoir fait la mesure;
- Numéro d'échantillon (ou blanc / CRM);
- Numéro d'endroit de mesure, lu sur l'échantillon (une lettre minuscule);
- Temps par *beam*.

Ce fichier de suivi des mesures est ensuite combiné avec les données géochimiques exportées de l'appareil.

Contrôle de la qualité

Au début de chaque session d'analyse de l'été 2018, des mesures d'un blanc (*blank*) de silice en poudre ont été faites, à 30 s par *beam*. Ces mesures servent à vérifier que l'appareil fonctionne normalement et n'est pas contaminé. Les concentrations des éléments chimiques d'intérêt doivent être sous la limite de détection, sauf pour la silice.

La dérive instrumentale a été suivie à l'aide de mesures sur un matériau de référence international en poudre (*certified reference material*, CRM), le NIST2710a (« *Montana I Soil Highly Elevated Trace Element Concentrations* », https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2710A), faites au début et la fin de chaque session d'analyse, à 30 s par *beam*. Ces mesures sont présentées sous « Résultats » ci-dessous. Plus spécifiquement, 15 mesures du NIST2710a étaient faites en mode *Mining Plus* le matin pour réchauffer l'appareil, et les cinq dernières mesures éteint conservées. Cinq autres mesures étaient faites dans le même mode à la fin de la matinée. Puis, cinq mesures en mode *Soil* étaient faites au début et à la fin de la session analytique de l'après-midi (Annexe 1).

Optimisation des mesures de routine sur les tranches de roche

Les analyses pXRF de roches peuvent étes faites sur des poudres (p. ex. Fisher et al. 2014; Piercey et Devine, 2014), ou *in situ* sur des tranches de roche ou des carottes de forage (Ross et al., 2013, 2014a, 2014b, 2016). La préparation d'une poudre a l'avantage d'homogénéiser l'échantillon, mais demande beaucoup de temps, ainsi que de l'équipement spécialisé et encombrant pour le broyage. Un tel équipement n'est pas typiquement disponible sur le terrain. En revanche, les mesures *in situ* demandent peu ou pas de préparation (p. ex. simplement préparer une surface fraîche à la scie), mais il faut évaluer l'effet de l'hétérogénéité minéralogique et déterminer combien de mesures par échantillon sont nécessaires pour obtenir une précision acceptable (ex. Hall et al. 2013b; Bourke et Ross, 2016).

Les roches volcaniques du Domaine Nord sont métamorphisées au faciès amphibolite, ce qui a causé une recristallisation des minéraux. De plus, certaines roches volcaniques contiennent des phénocristaux de plusieurs millimètres de long. D'autres présentent une altération hydrothermale hétérogène et/ou une texture fragmentaire. La granulométrie des roches intrusives d'intérêt varie de fine à moyenne. Or, la surface de la roche stimulée par le rayonnement X de l'appareil pXRF fait environ 1 cm de diamètre, et la profondeur de pénétration se mesure en micromètres pour une partie des éléments. Seul un petit volume de roche est donc stimulé par les rayons X, de sorte qu'il faut faire des mesures à des endroits différents pour obtenir une moyenne représentative (Hall et al. 2013a, 2013b; Bourke et Ross, 2016).

À cause cette hétérogénéité minéralogique, la précision des mesures (Tableau 1) n'est pas contrôlée fortement par la précision analytique, c.-à-d. l'écart type relatif d'une série de mesures au même endroit. La précision des mesures est

plutôt contrôlée essentiellement par la « précision d'échantillon », soit l'écart-type relatif d'une série de mesures *in situ* à des endroits différents sur l'échantillon (Le Vaillant et al., 2014; Bourke et Ross, 2016).

Dans le cadre des mesures sur les roches du Domaine Nord, l'idée était donc d'optimiser les mesures de routine pour assurer une bonne précision d'échantillon tout en minimisant le temps total de mesure. Il fallait vérifier combien de mesures à des endroits différents (« points ») étaient nécessaires pour chaque échantillon, et la durée optimale de chaque mesure (temps par *beam*).

Deux échantillons parmi ceux utilisés pour la calibration de l'appareil (voir section suivante) ont été choisis pour ces tests : un à grain relativement fin et d'aspect homogène (18-GM-5123-A), et l'autre porphyrique et hétérogène (18-SL-4165-A). Ils représentent les deux extrêmes en termes de texture parmi les basaltes.

L'échantillon 18-GM-5123-A provient du Groupe de Chukotat dans SNRC 35H13 (UTM Nad 83 zone 18, 576 988 n E, 6 853 467 m N). C'est un basalte gris moyen-pâle verdâtre à grains fins (cristaux de 1 mm), aphyrique et homogène (Fig. 4), provenant d'une lave coussinée.

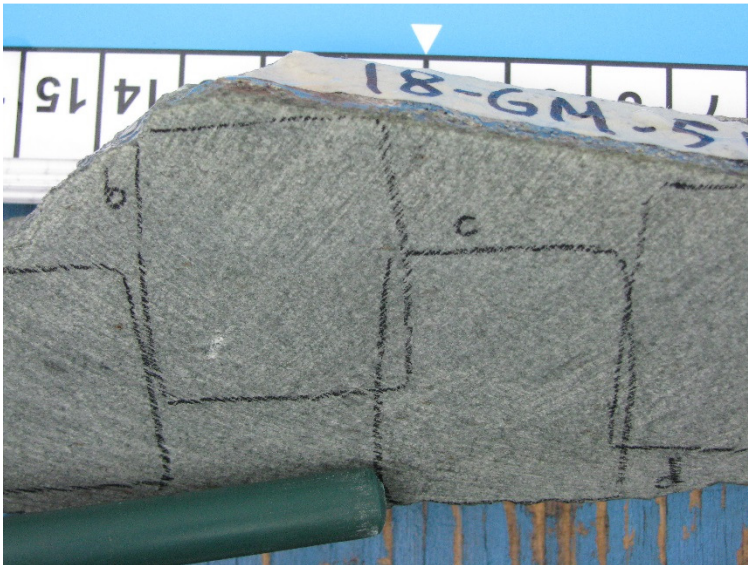


Figure 4. Photo d'une des tranches de l'échantillon 18-GM-5123-A. Notez l'aspect homogène, à grains fins, de ce basalte.

L'échantillon 18-SL-4165-A provient du Groupe de Parent dans SNRC 35G12 (UTM Nad 83 zone 18, 472 636 m E, 6 819 171 m N). C'est un basalte porphyrique à 5-10% de phénocristaux de clinopyroxène dans une matrice à

grain fins (Fig. 5). Il y a localement quelques phénocristaux de plagioclase, et des parties de la roche sont plus riches en épidote et calcite.

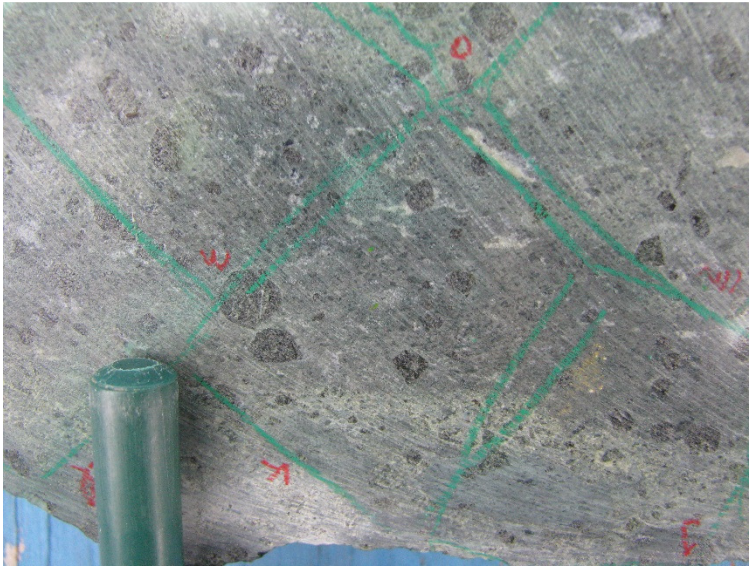


Figure 5. Photo d'une des tranches de l'échantillon 18-SL-4165. Notez la texture porphyrique du basalte, et les variations de couleur dans la matrice.

Pour chaque échantillon et chaque mode analytique, 30 à 35 mesures ont été faites à des endroits différents, marqués par des gabarits et des lettres, comme sur la Fig. 3. Les temps de mesures suivants ont été évalués: 15 s, 20 s, 25 s, et 30 s par « *beam* ». L'écart type relatif (précision d'échantillon) a été calculé selon un nombre de mesures varié pour chaque temps de mesure, en utilisant des moyennes mobiles à 1, 3, 5, 7 et 9 points. Par exemple, pour l'échantillon 18-GM-5123-A à 15 s par *beam*, pour chaque élément et chaque mode analytique, on calcule l'écart-type relatif des données brutes. Puis on fait la moyenne des mesures a, b et c, la moyenne des mesures b, c et d, etc. et à partir de ces moyennes mobiles à trois points, on calcule un écart type relatif. Et ainsi de suite pour des moyennes mobiles à 5, 7 et 9 points.

Validation de la performance et calibration : mise en contexte

Certains éléments chimiques sont facilement mesurables avec la technologie pXRF, alors que d'autres sont plus difficiles à mesurer, voire irréalistes. Les facteurs influençant la performance des appareils incluent notamment la masse atomique (plus l'élément est léger, plus la mesure est difficile); la concentration de l'élément; et les interférences analytiques (Hall et al. 2013a, 2013b). De plus, les mesures fournies par les appareils pXRF utilisés *in situ* sur des roches ont des erreurs systématiques (Tableau 1) parfois importantes. Enfin, certains éléments chimiques peuvent être mesurables dans plus d'un mode analytique.

Afin de cerner quels éléments sont fiables, quelles sont les corrections à appliquer pour éliminer l'erreur systématique le plus possible, et quel élément doit être mesuré dans quel mode, il faut comparer des mesures pXRF pour un appareil donné avec des données de référence sur les mêmes échantillons, obtenues avec une méthode réputée exacte et précise, comme la géochimie conventionnelle de laboratoire.

Sur des poudres, on utiliserait des matériaux de référence certifiés pour étudier la performance de l'appareil et construire une courbe de calibration. Mais le comportement d'un appareil lors de mesures pXRF *in situ* n'est pas le même que son comportement sur des poudres, tel que démontré en détail par Bourke et Ross (2016). Cela implique qu'on ne peut pas utiliser des CRM en poudre pour calibrer l'appareil pour des mesures *in situ*.

Par contre, on peut faire le même exercice avec des échantillons représentatifs de la région d'étude (Ross et al., 2014a; Bourke et Ross, 2016). On mesure une série de roches *in situ* avec le pXRF (moyenne de plusieurs points par échantillon, avec des longs temps de mesure) puis on envoie ces échantillons au laboratoire géochimique conventionnel pour obtenir une valeur de « référence » pour chaque échantillon et chaque élément. On fait ensuite un graphique comparant les deux méthodes (moyenne pXRF pour chaque échantillon versus géochimie conventionnelle), pour chaque élément. La droite de régression linéaire sur ce graphique permet de corriger les données pXRF pour les rendre équivalentes à la géochimie conventionnelle, si la régression est bonne. On pourra alors utiliser les analyses de géochimie conventionnelle et les données pXRF *corrigées* sur un même diagramme géochimique, par exemple pour la discrimination lithologique ou l'étude de l'altération hydrothermale. Quand un élément est mesurable dans les deux modes, les mêmes graphiques permettent de déterminer le meilleur mode.

Par contre, si lors de la comparaison pXRF-géochimie traditionnelle, on voit que le nombre d'échantillons sous la limite de détection est trop faible pour les données pXRF, ou bien si la régression linéaire est de mauvaise qualité, on jugera alors que l'élément n'est pas corrigible, voire même inutilisable.

Cet exercice de validation de la performance et de calibration doit être refait pour chaque appareil pXRF individuel et chaque nouveau projet de recherche ou de cartographie, puisque :

- Chaque appareil pXRF se comporte différemment, même pour deux exemplaires du même modèle achetés la même année (par exemple, les appareils « A » et « B » de l'INRS);
- Les roches sédimentaires ne réagissent pas de la même manière que les roches ignées, etc. (Hall et al. 2013a, 2013b).

Si le MERN implante l'utilisation du pXRF pour la cartographie régionale, il faudra donc calibrer chaque appareil au début de chaque projet. Dans le cadre

du présent test, la calibration a été faite en 2018 pour permettre une utilisation de routine de l'appareil en 2019. L'applicabilité de la calibration 2018 aux données 2019 est garantie par le suivi quotidien de la dérive instrumentale sur le CRM NIST2710a.

Pour éventuels les projets futurs du MERN, portant sur d'autres roches, avec d'autres appareils pXRF, il faudra faire la partie pXRF de l'exercice de calibration et de validation de la performance le plus tôt possible durant l'été de la première année. Le temps requis sur le terrain pour les mesures pXRF relatives à cet exercice est d'environ une semaine; les mesures peuvent être faites par un technicien ou un étudiant. Puis il faudra soumettre rapidement les échantillons de calibration au laboratoire pour la géochimie conventionnelle. Ceci permettra idéalement de compléter l'exercice de calibration sur le terrain (y compris le calcul des régressions linéaires, 1-2 jours de travail), et de disposer le plus tôt possible des données pXRF corrigées. La calibration de la première année pourra alors servir pour l'ensemble d'un projet, sur plusieurs années, à condition de bien suivre la dérive instrumentale, sur un ou plusieurs CRM.

Validation de la performance et calibration : Domaine Nord

Les travaux antérieurs de l'INRS avec l'appareil A ont été effectués essentiellement en mode *Soil*, sur les roches de la Sous-province de l'Abitibi (l'appareil B était utilisé en Mode Mining Plus sur les mêmes échantillons). La courbe de calibration de l'appareil A en mode *Mining Plus* n'était donc pas connue. De plus, la courbe de calibration en mode *Soil* datait de plusieurs années. Il a donc été décidé de refaire une calibration complète de l'appareil A avec des échantillons typiques du Domaine Nord, de compositions variées (Tableau 2).

Vingt échantillons volcaniques (ou intrusifs à grains fins) représentatifs ont été tranchés pour obtenir environ 30 points de mesure par échantillon, ce qui a nécessité environ 3-5 tranches par échantillon, en tenant compte des deux côtés de chaque tranche. Les mesures ont été faites dans les deux modes, à 30 s par *beam*. Les échantillons choisis sont surtout mafiques, reflétant la géologie du Domaine Nord, mais des exemples ultramafiques, intermédiaires et felsiques ont aussi été inclus pour étendre au maximum l'applicabilité des courbes de calibration, en termes de concentrations élémentaires et de types de roches.

Une moyenne des mesures pXRF a été faite pour chaque élément, dans chaque mode, pour chaque échantillon. Dans le cas des éléments majeurs, ils ont été convertis en oxydes. Ces moyennes sont comparées à la géochimie conventionnelle fournie par Actlabs (Ancaster, Ontario) sur les mêmes échantillons.

Tableau 2. Description des 20 échantillons choisis pour la courbe de calibration du Domaine Nord (coordonnées en UTM Nad 83, zone 18).

Numéro	Unité	Description de l'échantillon	Estant	Nordant	Feuillet
18-GM-5123-A	Chukotat	Basalte gris moyen pâle verdâtre à grains fins (cristaux de 1mm), aphyrique et homogène.	576988	6853467	35H13
18-GM-5149-A	Chukotat	Basalte aphanitique et aphyrique, gris moyen verdâtre. Moins de 1% de veinules 1-2 mm matériel blanchâtre, chlorite, épidote (?) +/- sulfures.	589772	6851814	35H14
18-MB-3012-B	Watts	Gabbro verdâtre, altéré en chlorite et séricite.	548724	6853538	35G16
18-CL-2102-A	Watts	Gabbro à grains fins, aphyrique, gris moyen-foncé verdâtre. 1-2% veinules quartz, carbonate, pyrite.	560391	6859571	35H13
18-CL-2162-B	Watts	Péridotite à patine chamois brunâtre à veinules millimétriques de magnétite. Aussi, chromite/magnétite disséminée (environ 1 mm).	568559	6858368	35H13
18-MB-3026-B	Watts	Dunite à patine chamois à grains fins. Grains de chromite visibles en surface altérée. Fortement magnétique. Probablement serpentinisé.	535016	6865576	35G16
18-MB-3049-B	Watts	Basalte schisteux chloritisé. Chlorite répartie de façon diffuse dans la roche. 5% amygdules de calcite.	537116	6846106	35G09
18-CL-2098-A	Watts	Basalte aphanitique et aphyrique, gris moyen verdâtre. Moins de 1% de veinules de carbonate.	560296	6858301	35H13
18-CG-8011-A	Watts	Gabbro à grains fins, gris moyen, chloritisé. 1% de veinules de chlorite 1-2 mm.	573363	6857505	35H13
18-CB-1044-B	Watts	QFP gris pâle à environ 15-20% de quartz. La matrice est aphanitique / grains fins, semble séricitisée. 5-10% FP?	542911	6847634	35G16
18-SL-4165-A	Parent	Basalte, 15% porphyres pyroxènes arrondis 1-3 mm. Possible porphyres millimétriques de plagioclase (15-20%). Spots de calcite-epidote.	472636	6819171	35G12
18-MB-3119-A	Parent	Tuf gris moyen foncé verdâtre à grains grossiers. 10-15% de lapillis polygéniques étirés (2 à 50 mm). 5% de cristaux libres 0,5-5 mm.	472374	6822235	35G12
18-MB-3112-A	Parent	Basalte à grains fins, gris à vert. Plagioclases localement épidotisés dans une matrice foncée. 20-25% zones millimétriques altérées (silice? et autres).	472987	6824981	35G12
18-SM-6200-A	Parent	Gabbro gris foncé à grains fins, matrice chloritisée.	476735	6821207	35G11
18-SM-6203-A	Parent	Tuf grossier, gris, chloritisé. Moins de 10% lapillis 1-3 cm. Veinule 5 mm de chlorite.	476609	6822403	35G11
18-MB-3117-C	Parent	Dyke à grains très fins, gris moyen. Homogène. Plagioclases sont peut être épidotisés.	472382	6822780	35G12
18-CL-2204-A	Parent	Basalte noir à amygdules de quartz +/- épidote (3-5%, 1-2 mm). Matrice aphanitique gris très foncé à noir.	475484	6828416	35G11
18-SL-4170-A	Parent	Basalte gris vert, phénocristaux plagioclase (1-2 mm, 20-25%) et pyroxène (1-3 mm, 15%). Matrice aphanitique.	472824	6817902	35G05
19-MB-3122A	Parent	Roche volcanique mafique, 15% d'amygdules de quartz, semble fragmentaire (fragments porphyriques à plagioclase)	493340	6834644	35G11
18-MB-3121-C	Recoupe gabbro lité	Intrusion felsique à intermédiaire, gris pâle moyen à rosé. Veinule de 1 mm de quartz avec halo rosé.	488681	6837268	35G11

Résultats

Contrôle de la qualité

Tel qu'attendu, lors des mesures sur le blanc de slice, les éléments d'intérêt étaient généralement sous la limite de détection, sauf bien sûr pour l'élément Si (Tableau 3). Sinon, les concentrations mesurées étaient très faibles, par exemple 0,02% de Ti en mode *Mining Plus* le 9 août 2018, ce qui peut être ignoré.

Tableau 3. Lectures quotidiennes sur le blanc de silice, dans les deux modes analytiques. LOD = « *limit of detection* ». Données brutes.

Mode	Date	Time	Unit	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Y	Nb
Mining Plus	2018-08-04	16:15:18	%	<LOD	<LOD	20.85	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-05	07:40:51	%	<LOD	<LOD	21.02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.004	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-06	07:21:41	%	<LOD	<LOD	20.93	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-08	07:46:14	%	<LOD	<LOD	20.79	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-08	07:42:40	%	<LOD	<LOD	21.24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-09	07:23:32	%	<LOD	<LOD	20.91	<LOD	<LOD	0.0255	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-09	07:27:50	%	<LOD	<LOD	20.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-10	07:17:02	%	<LOD	<LOD	20.63	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0017	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mining plus	2018-08-11	07:16:49	%	<LOD	<LOD	20.71	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-04	19:19:20	PPM				<LOD	125	<LOD	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-05	12:54:46	PPM						<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-06	14:39:57	PPM						<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-07	07:25:34	PPM				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-07	12:40:30	PPM				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-08	13:01:54	PPM				<LOD	101	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Soil	2018-08-08	12:53:22	PPM				<LOD	73	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Avec les mesures sur le CRM (NIST2710a) faites typiquement deux fois par jour, on voit que la dérive instrumentale n'est pas importante sur une période d'une semaine (Figs. 6, 7).

Notez par exemple comment le Zn, le Cu et le Fe forment des lignes bien plates sur la figure 6. Certains éléments, comme l'Al et le Ti, semblent varier avec le temps, mais la concentration de ces éléments dans le CRM est faible (1% pour Al, 0,2% pour Ti, selon les données pXRF brutes), ce qui est peu représentatif des roches du Domaine Nord. Si le pXRF est implanté au MERN, il pourrait être envisagé d'utiliser deux ou trois CRM (ou encore des standards maisons) pour le suivi de la dérive, afin de faire les dites mesures sur des matériaux ayant des concentrations élémentaires similaires à celles des roches étudiées.

Optimisation des mesures de routine

L'échantillon 18-GM-5123-A, le basalte aphyrique à grains fins, d'aspect homogène, constitue le cas facile pour ce qui est d'obtenir une bonne précision à partir de mesures *in situ*. Une série de moyennes de trois points à des endroits différents sur l'échantillon donne un écart-type relatif de 5% ou moins pour les éléments Al, Ca, Fe, Mn, Si, Ti, Zn, et Zr en mode *Mining Plus* à 15 s par *beam* (Fig. 8). Seuls les éléments Mg (Fig. 8), de même que Cu et Ni (non illustré), ont un écart-type relatif de plus de 5% dans ce mode, avec une moyenne de trois points à 15 s par *beam*. Il y aurait un gain de précision intéressant à cinq points pour ces éléments plus difficiles (par exemple, Mg sur la Fig. 8).

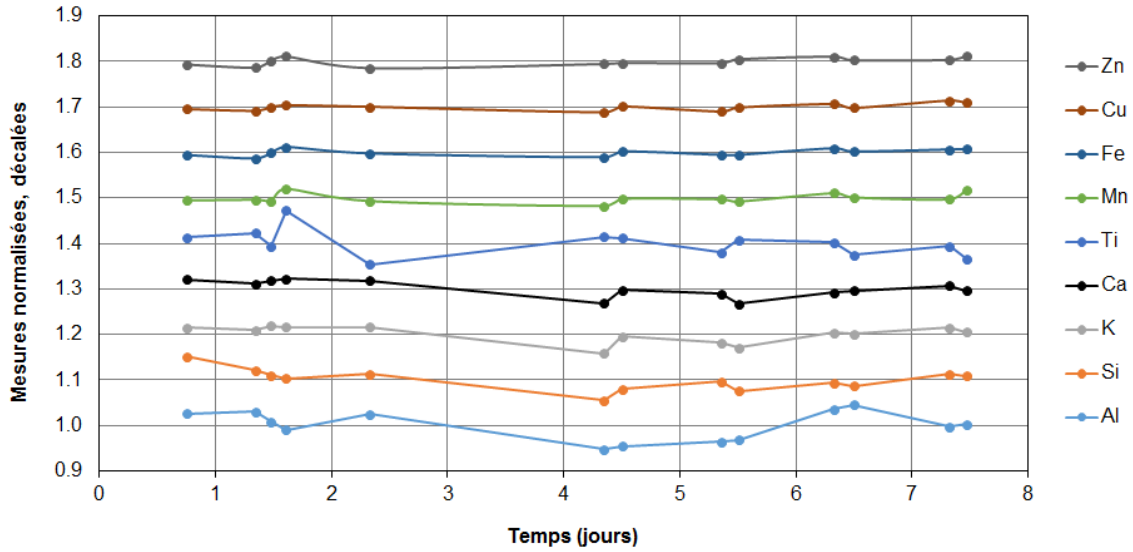


Figure 6. Suivi de la dérive instrumentale sur le NIST2710a, en mode *Mining Plus*. Les données brutes ont été moyennées pour chaque groupe de cinq mesures consécutives. Puis elles ont été normalisées par rapport à la moyenne globale, pour chaque élément. Finalement chaque élément successif a été décalé par 0,1 unités sur l'axe vertical, pour faciliter la lecture du graphique.

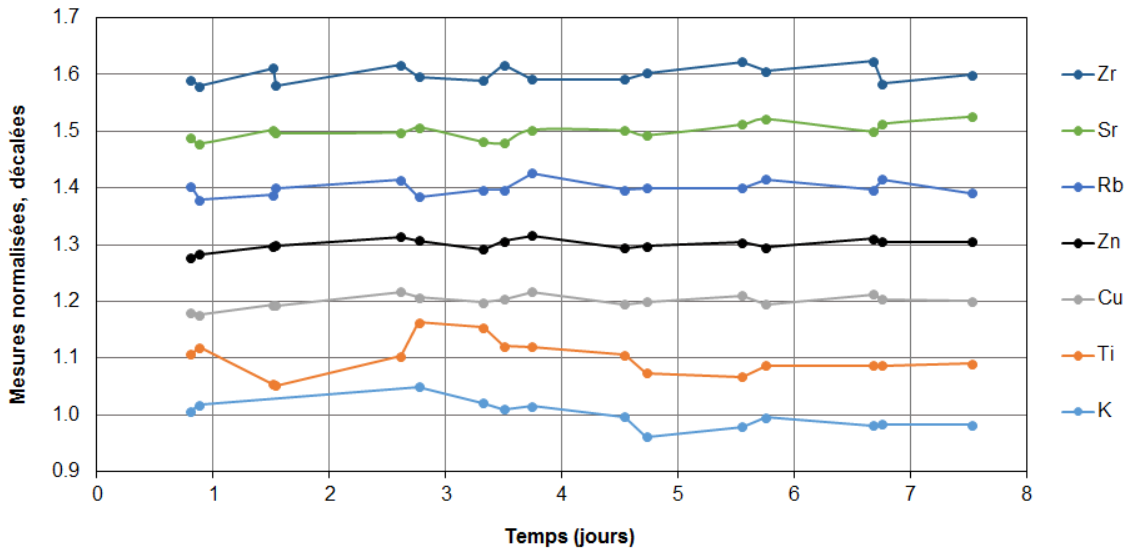


Figure 7. Suivi de la dérive instrumentale sur le NIST2710a, en mode *Soil*. Les données brutes ont été moyennées pour chaque groupe de cinq mesures consécutives. Puis elles ont été normalisées par rapport à la moyenne globale, pour chaque élément. Finalement chaque élément successif a été décalé par 0,1 unités sur l'axe vertical, pour faciliter la lecture du graphique.

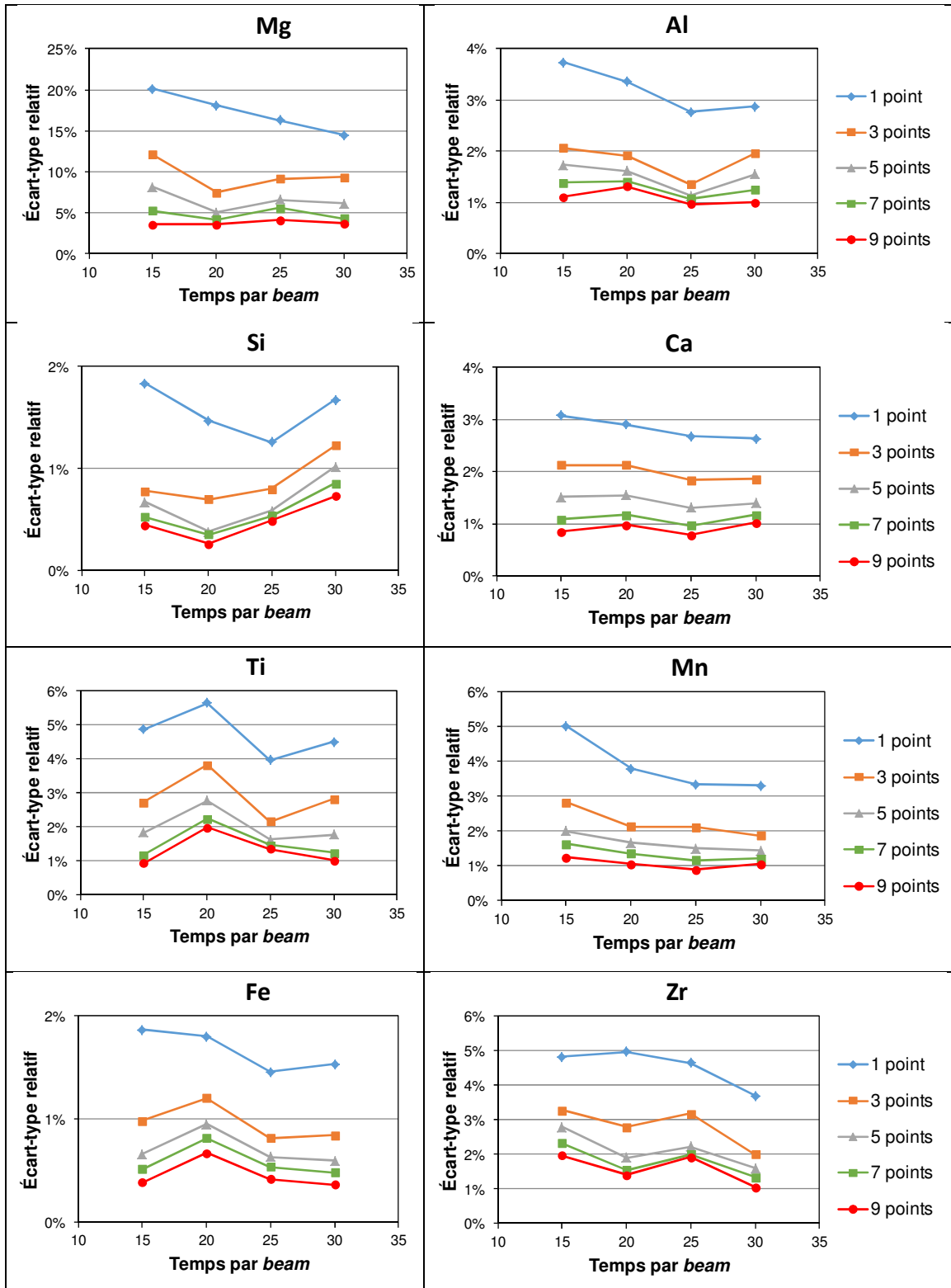


Figure 8. Écart-type relatif de séries de mesures en mode *Mining Plus* sur l'échantillon 18-GM-5123-A, le basalte aphyrique à grains fins. Voir le texte pour une explication détaillée.

Sur le même échantillon, en mode *Soil*, une moyenne de trois points à des endroits différents sur l'échantillon donne un écart-type relatif de 5% ou moins pour les éléments Ca, K, Fe, Mn, Ti, Sr, Y, Zn, et Zr, toujours à 15 s par *beam* (Fig. 9; Ca non illustré). Seul le Cu a un écart-type plus élevé dans ces conditions.

Bref, dans les deux modes analytiques, pour la grande majorité des éléments chimiques d'intérêt, trois points de mesure suffisent amplement pour obtenir une bonne précision sur un basalte homogène à grains fins. Il n'est pas nécessaire d'allonger le temps par *beam* au-delà de 15 s.

L'échantillon 18-SL-4165-A, le basalte porphyrique à altération hétérogène, constitue le cas difficile. Une moyenne de cinq points à des endroits différents sur l'échantillon donne un écart-type relatif de 10% ou moins pour les éléments Al, Ca, Fe, Mn, Ni, Si, Ti, et Zn en mode *Mining Plus* à 15 s par *beam* (Fig. 10; Ni et Zn non illustrés). Toutefois, l'écart-type relatif est supérieur à 10% pour les éléments Mg et Zr (Fig. 10) de même que pour Cu et K (non illustrés). Le Mg est un élément difficile à mesurer par pXRF, il faudra donc tolérer une variation plus grande. Pour le K, la concentration est faible dans cet échantillon, ce qui crée des difficultés. Quant au Cu, cet élément réside probablement dans des sulfures disséminés de façon hétérogène. Enfin, pour le Zr, la performance est meilleure en mode *Soil*.

Sur le même échantillon, en mode *Soil*, une moyenne de cinq points à des endroits différents sur l'échantillon donne un écart-type relatif de 10% ou moins pour les éléments Fe, Mn, Ti, Zn, Zr, et Y, toujours à 15 s par *beam* (Fig. 11; Fe non illustré). Dans ces conditions, les éléments Cu, K et Sr (Fig. 11), de même que Rb (non illustré) montrent un écart-type relatif de plus de 10%.

En résumé, pour le basalte porphyrique, on obtient une précision acceptable sur la majorité des éléments chimiques d'intérêt en moyennant cinq points de mesure, avec 15 s par *beam*. Allonger le temps de mesure à 20 s par *beam* pourrait améliorer la précision de certains éléments comme Mg, Y et Zr, bien qu'on ne puisse pas prouver ceci sur la base d'un seul échantillon.

En tenant compte de toutes les données disponibles, une moyenne de cinq points à des endroits différents sur l'échantillon, avec 15 s par *beam* dans les deux modes, semble le meilleur compromis entre la précision et le temps total de mesure, pour les mesures de routine. Si on calcule 2.5 min/échantillon en mode *Mining Plus* (cinq points, deux *beams*), ~4 min/échantillon en mode en *Soil* (cinq points, trois *beams*), plus 30 s pour le changement d'échantillon par mode, on arrive à ~7.5 mins/échantillon. À huit heures de travail par jour, on peut envisager une soixantaine d'échantillons par jour, ou 1200 échantillons en 20 jours.

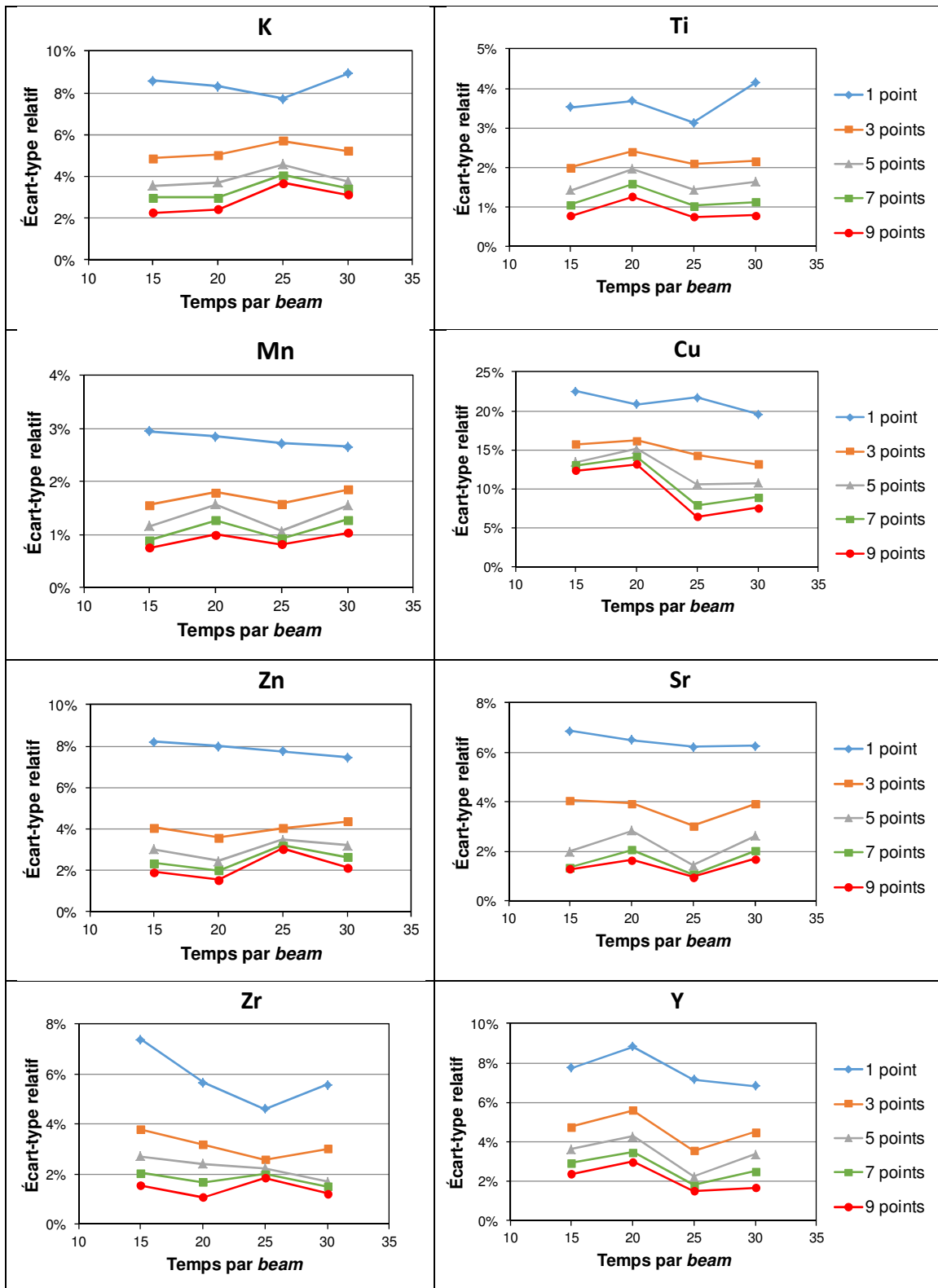


Figure 9. Écart-type relatif de séries de mesures en mode *Soil* sur l'échantillon 18-GM-5123-A, le basalte aphyrique à grains fins. Voir le texte pour une explication détaillée.

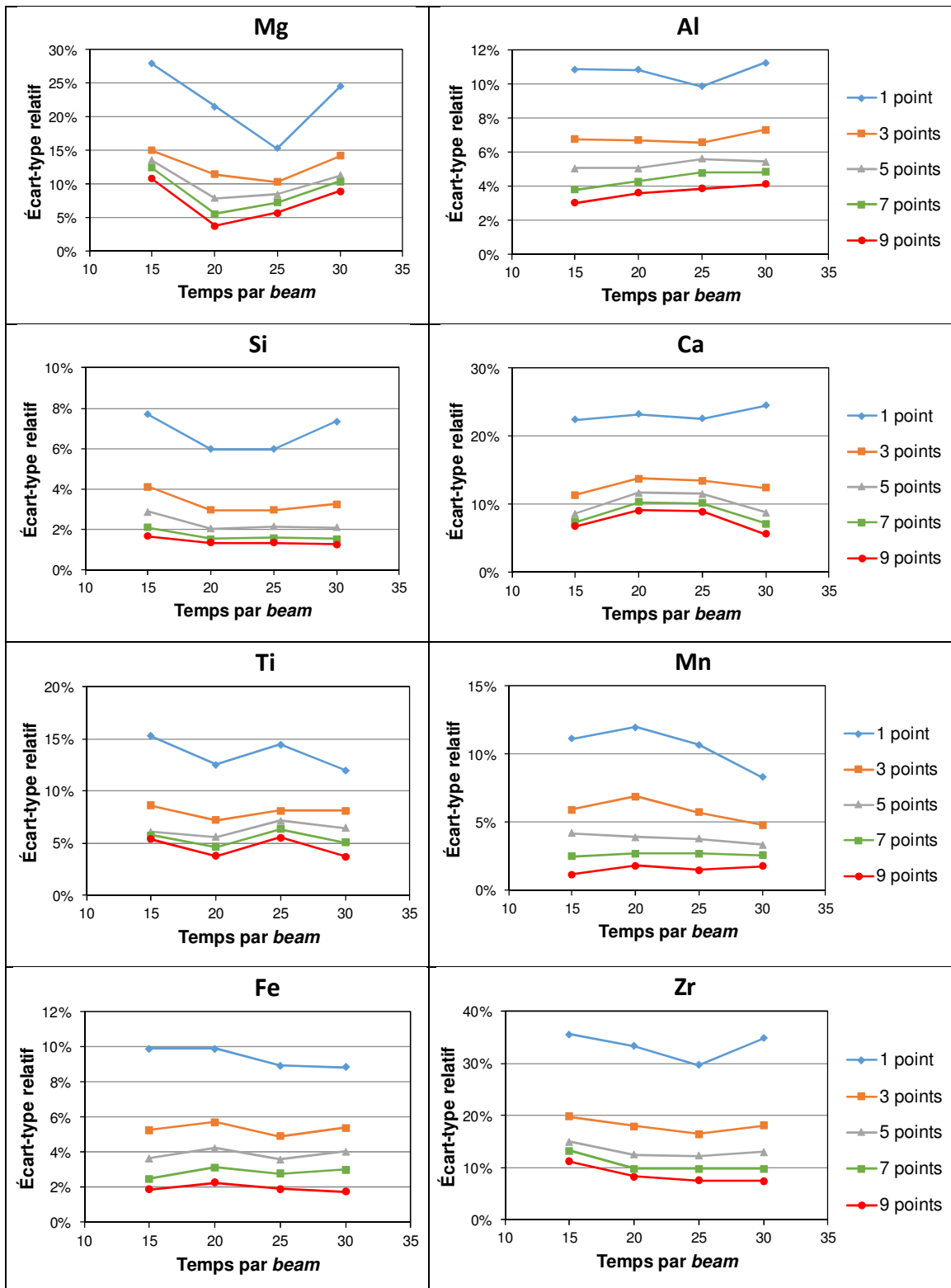


Figure 10. Écart-type relatif de séries de mesures en mode *Mining Plus* sur l'échantillon 18-SL-4165-A, le basalte porphyrique. Voir le texte pour une explication détaillée.

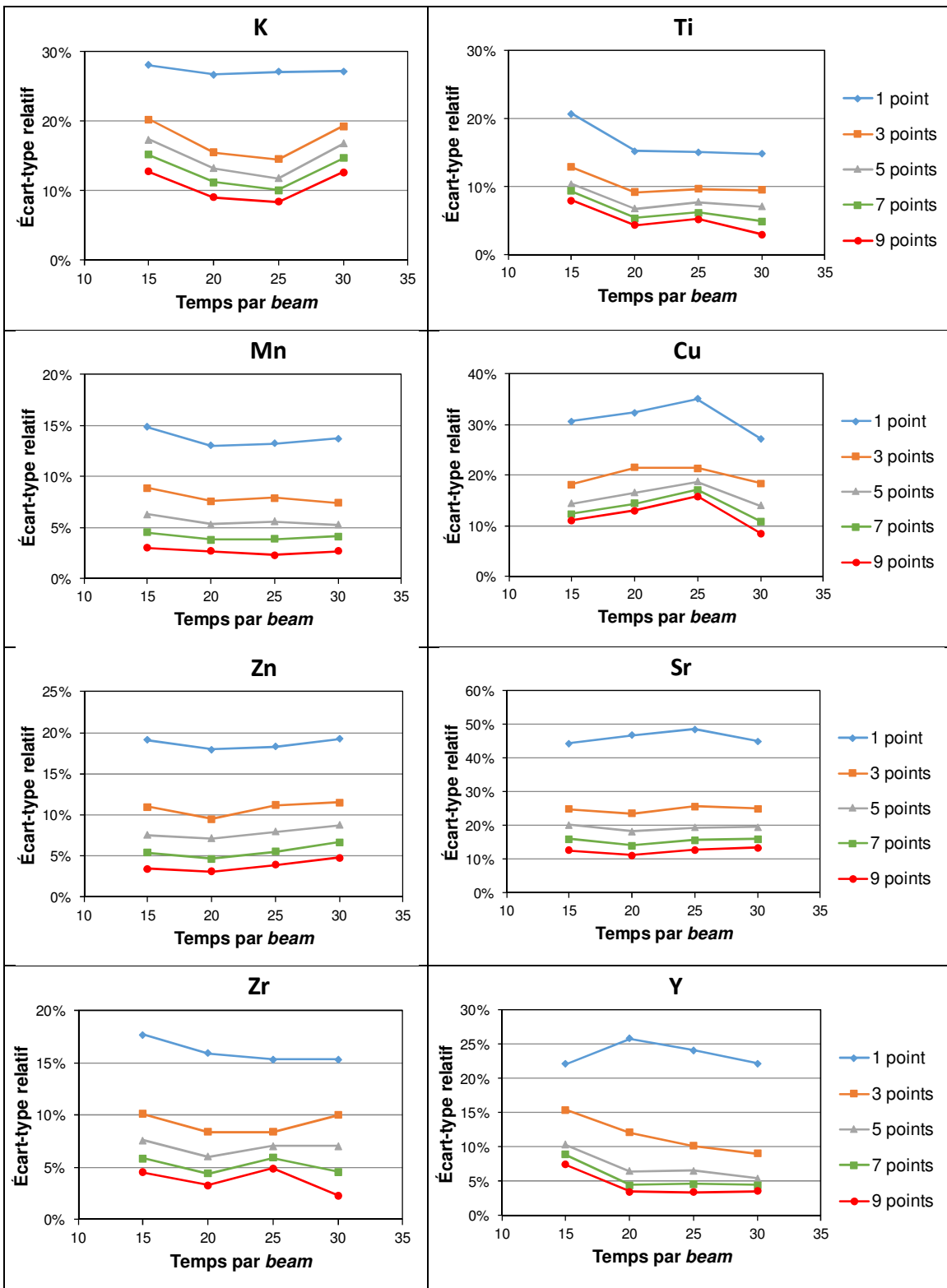


Figure 11. Écart-type relatif de séries de mesures en mode *Soil* sur l'échantillon 18-SL-4165-A, le basalte porphyrique. Voir le texte pour une explication détaillée.

Calibration pour le Domaine Nord, et choix du mode analytique

La validation de performance et la calibration de l'appareil pXRF reposent sur une comparaison entre les moyennes des mesures pXRF *in situ* et la géochimie conventionnelle sur les mêmes 20 échantillons du Domaine Nord. D'abord, la géochimie conventionnelle est résumée aux tableaux 4 et 5, seulement pour les éléments pouvant être calibrés. Ceci permet de visualiser la gamme des concentrations élémentaires présentes dans le jeu de données de calibration.

Notez que pour certains éléments, les valeurs les plus faibles dans les tableaux 4 et 5 sont trop basses pour être détectées par pXRF, comme on le verra plus loin.

Tableau 4. Oxydes majeurs pouvant être calibrés (géochimie conventionnelle).

Échantillon	Analyte	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O _{3t}	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	TiO ₂
	Méthode	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP
	Unité de mesure	%	%	%	%	%	%	%	%
	Limite de détection	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.001
18-CB-1044-B		16.73	5.26	2.58	1.37	1.21	0.032	66.4	0.33
18-CG-8011-A		15.89	12.41	15.01	0.05	6.11	0.211	46.7	0.94
18-CL-2098-A		12.48	9.95	13.9	0.10	6.1	0.212	51.4	1.46
18-CL-2102-A		13.86	12.02	12.84	0.08	7.82	0.194	48.2	1.30
18-CL-2162-B		0.45	0.04	17.18	0.01	38.95	0.199	34.2	0.01
18-CL-2204-A		14.69	8.04	13.87	0.93	5.33	0.214	51.3	0.63
18-GM-5123-A		14.23	10.81	12.99	0.25	7.78	0.192	47.9	1.12
18-GM-5149-A		13.37	12.54	11.8	0.04	8.58	0.157	48.9	0.92
18-MB-3012-B		10.27	9.56	11.36	2.12	12.94	0.201	49.1	0.56
18-MB-3026-B		0.46	1.64	9.22	0.01	40.85	0.132	37.1	0.01
18-MB-3049-B		15.4	8.43	10.45	0.56	7.32	0.16	49.6	0.75
18-MB-3112-A		15.64	5.36	8.02	1.65	1.59	0.162	60.8	0.88
18-MB-3117-C		16.37	9.02	13.2	0.98	2.93	0.238	50.6	1.77
18-MB-3119-A		15.82	8.11	12.31	0.27	5.26	0.17	50.8	1.25
18-MB-3121-C		13.56	1.55	4.51	0.20	1.04	0.057	70.3	0.51
18-MB-3122-A		14.45	4.59	6.8	1.32	1.34	0.143	66.7	0.84
18-SL-4165-A		13.44	13.01	10.78	1.26	9.02	0.161	44.1	0.67
18-SL-4170-A		16.48	7.86	12.54	0.69	3.87	0.201	50.3	1.48
18-SM-6200-A		16.23	10.06	13.43	0.38	7.61	0.2	43.7	1.21
18-SM-6203-A		16.28	8.6	13.18	0.75	4.12	0.17	48.6	1.44

FUS-ICP = fusion-ICP-AES.

Tableau 5. Éléments en traces pouvant être calibrés (géochimie conventionnelle).

Échantillon	Analyte	Cr	Cu	Nb	Ni	Rb	Sr	Y	Zn	Zn	Zr
	Méthode	INAA	TD-ICP	FUS-MS	TD-ICP	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	ICP-OES	TD-ICP	FUS-MS
	Unité de mesure	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	Limite de détection	5	1	0.2	1	1	2	0.5	10	1	1
18-CB-1044-B		11	17	0.5	9	25	450	2		58	29
18-CG-8011-A		17	109	1.3	30	0.5	118	17.6	87		13
18-CL-2098-A		56	43	3.4	64	0.5	72	24.4	92		73
18-CL-2102-A		242	34	2	106	0.5	139	26.3	75		64
18-CL-2162-B		2310	2	0.1	1140	0.5	1	0.025	72		0.5
18-CL-2204-A		40	112	1.4	22	18	236	13.2	90		22
18-GM-5123-A		176	33	3.8	96	3	104	21.5	73		52
18-GM-5149-A		347	46	2.9	108	0.5	101	17.3	68		43
18-MB-3012-B		942	8	0.3	282	33	26	10.1	78		19
18-MB-3026-B		2770	0.5	0.1	1850	0.5	64	0.025	42		2
18-MB-3049-B		559	140	1.1	207	10	91	17.2	88		26
18-MB-3112-A		15	74	7.3	2	29	454	29.2	85		118
18-MB-3117-C		2.5	40	18.3	6	19	450	36.7	111		213
18-MB-3119-A		39	52	6	17	2	371	21.5	96		92
18-MB-3121-C		19	18	5.4	8	2	183	18.8	16		102
18-MB-3122-A		23	31	7.1	3	24	271	28.3	76		119
18-SL-4165-A		280	116	2.6	75	20	381	8.7	56		23
18-SL-4170-A		22	14	13.9	12	8	568	27.3	115		132
18-SM-6200-A		116	95	1.5	73	7	343	12.6	82		26
18-SM-6203-A		19	46	8.7	11	12	349	21.8	103		98

FUS-ICP = fusion-ICP-AES; FUS-MS= fusion ICP-MS; INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis; TD-ICP = total dilution ICP-AES.

Ensuite, les figures 12, 13, 14 et 15 montrent les éléments pouvant être calibrés, dans le meilleur mode analytique (*Mining Plus* ou *Soil*) disponible pour ces éléments. Pour être classé comme « pouvant être calibré », un élément doit :

- avoir au moins 12 échantillons sur 20 au-dessus de la limite de détection en pXRF pour cet élément, ce qui permet d'établir une régression linéaire robuste entre les données de géochimie conventionnelle et les moyennes du pXRF;
- avoir un coefficient de détermination (R^2) de la droite de régression linéaire d'au moins 0.8, et typiquement de 0.9 ou plus.

Des exceptions sur le nombre d'échantillons au-dessus de la limite de détection ont été faites pour le Ni (11 échantillons en mode *Mining Plus*), le Cr (10 échantillons, *Soil*) et le Nb (6 échantillons, *Soil*), puisqu'ils montrent des R^2 de plus de 0.9 et des pentes proches de 1.0. Autrement dit, pour ces éléments, une partie importante des échantillons ont des valeurs trop faibles pour être détectées, mais quand les valeurs sont suffisamment élevées, l'appareil performe bien.

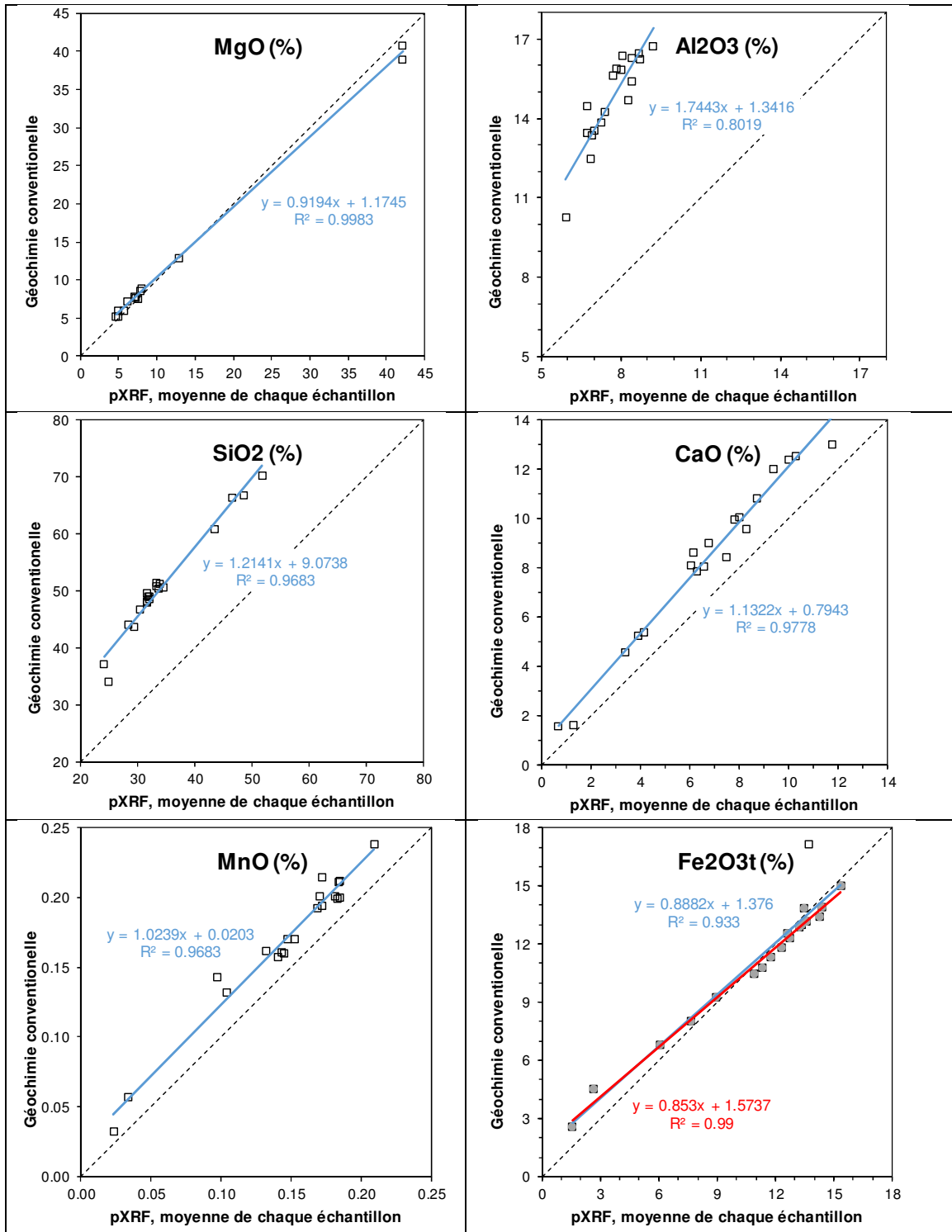


Figure 12. Courbes de calibration pour les oxydes majeurs en mode *Mining Plus*. La droite de régression montre le lien entre la géochimie conventionnelle et le pXRF, et correspond à l'équation de correction à appliquer aux données pXRF. Les lignes bleues incluent l'ensemble des données pour lesquelles le pXRF est au-dessus de la limite de détection, alors que les lignes rouges excluent une valeur aberrante.

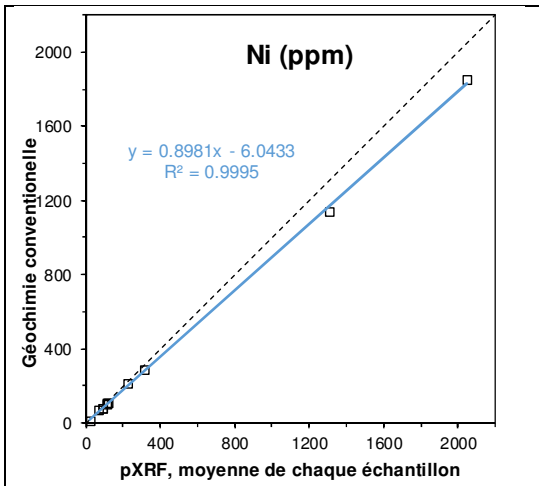


Figure 13. Courbe de calibration pour le Ni en mode *Mining Plus*. La droite de régression montre le lien entre la géochimie conventionnelle et le pXRF, et correspond à l'équation de correction à appliquer aux données pXRF.

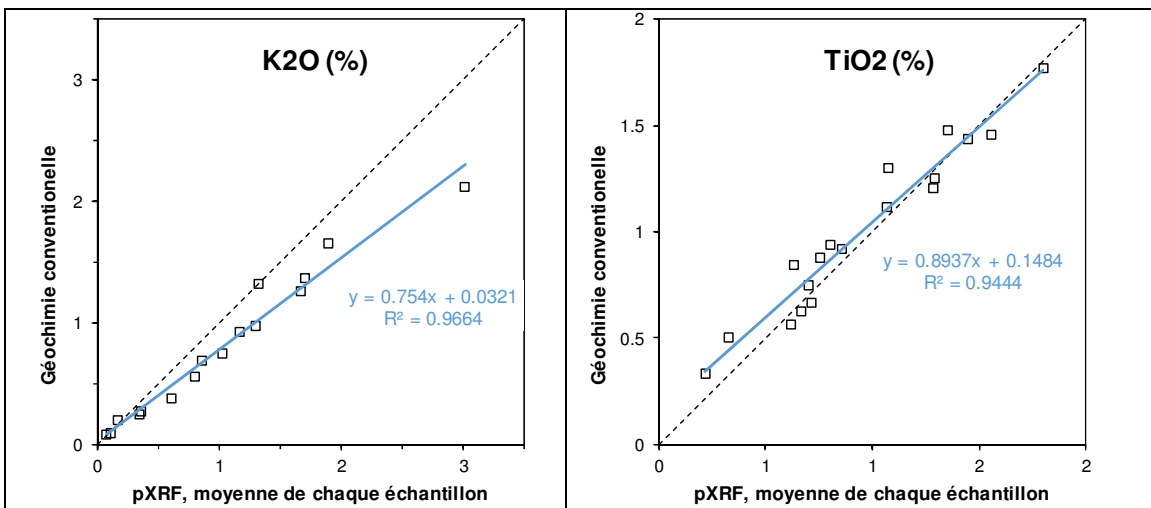


Figure 14. Courbes de calibration pour les oxydes majeurs en mode *Soil*. La droite de régression montre le lien entre la géochimie conventionnelle et le pXRF, et correspond à l'équation de correction à appliquer aux données pXRF.

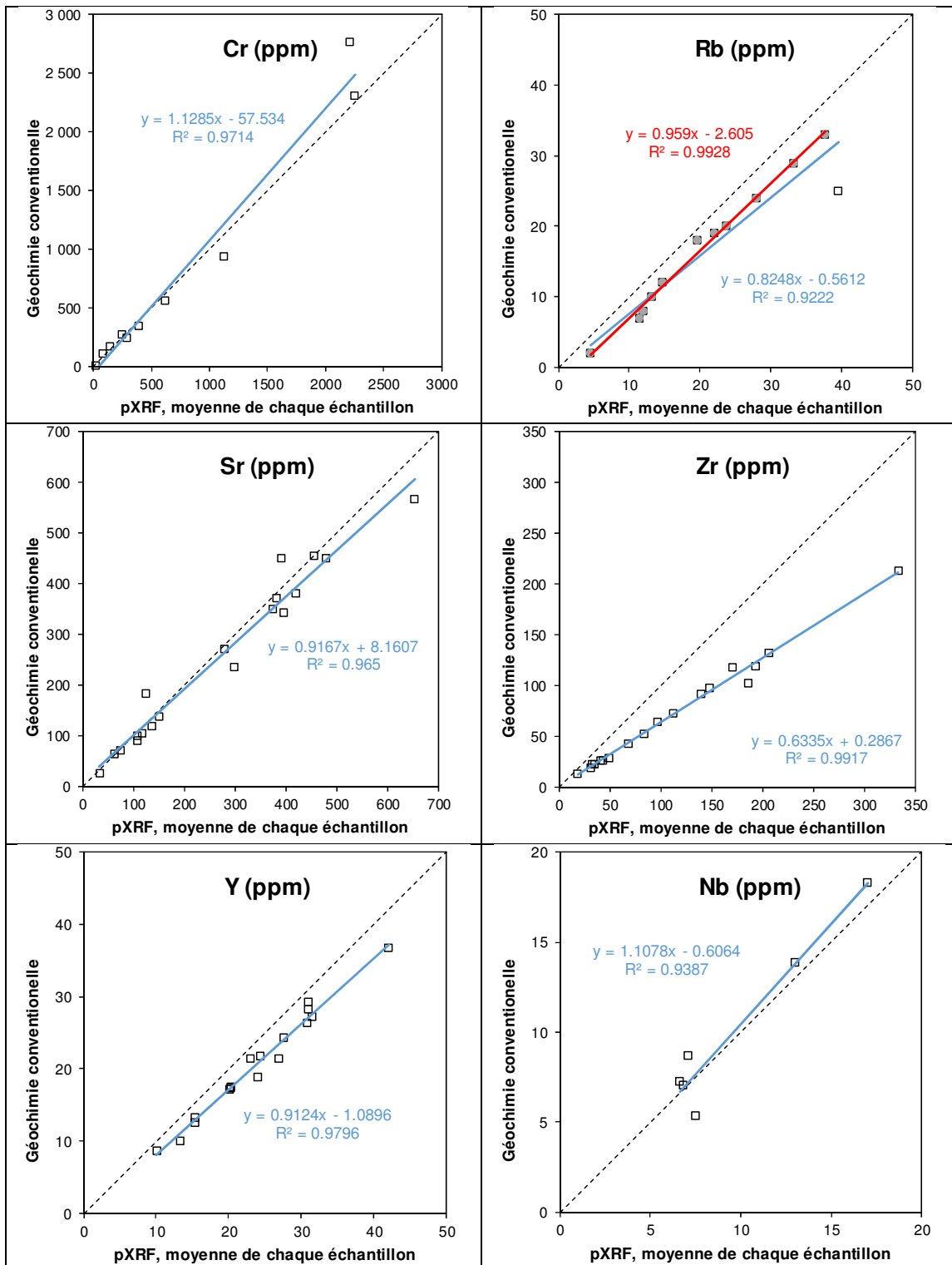


Figure 15. Courbes de calibration pour les éléments traces en mode *Soil*. La droite de régression montre le lien entre la géochimie conventionnelle et le pXRF, et correspond à l'équation de correction à appliquer aux données pXRF. Les lignes bleues incluent l'ensemble des données pour lesquelles le pXRF est au-dessus de la limite de détection, alors que les lignes rouges excluent une valeur aberrante.

Trois critères s'appliquent pour choisir le meilleur mode analytique, pour chaque élément. Les deux premiers critères sont : (1) le moins d'échantillons sous la limite de détection parmi le jeu de données de calibration; et (2) le meilleur R^2 . Un plus faible nombre d'échantillons sous la limite de détection indique une limite de détection plus basse pour ce mode, alors qu'un meilleur R^2 indique moins de dispersion sur le graphique, donc moins d'incertitude sur les mesures pXRF. En cas de décision difficile, un troisième critère s'ajoute : les points doivent être le plus près possibles de la droite 1:1 sur le graphique, ce qui indique une meilleure exactitude pré-correction.

Ces critères ont permis de déterminer que pour l'appareil utilisé, le mode *Mining Plus* est préférable pour CaO, $Fe_2O_3^t$, MnO, et Ni, alors que le mode *Soil* est préférable pour Cr, K_2O , TiO_2 , V, Zn, et Zr. De plus, le mode *Mining Plus* permet de mesurer adéquatement Al_2O_3 , MgO et SiO_2 (disponibles dans ce mode seulement; Fig. 12), alors que le mode *Soil* permet d'obtenir Nb, Rb, Sr, et Y (disponibles dans ce mode seulement; Fig. 14). Tous ces éléments sont corrigibles, sauf le V. Ce dernier est probablement utilisable en mode *soil*, mais le R^2 de 0.71 montre la grande dispersion des données. Aucune correction n'est établie pour cet élément, qui doit être considéré comme semi-quantitatif.

Concernant les éléments As et Cu, les concentrations sont relativement faibles dans le jeu de données de calibration, puisque aucun échantillon visiblement minéralisé n'a été inclus. Ces métaux sont donc contenus dans une faible quantité de sulfures disséminés, de distribution souvent hétérogène, ce qui cause des problèmes de dispersion sur les graphiques ou de limite de détection élevée. Il n'est donc pas possible de se prononcer sur le meilleur mode analytique ou la qualité des données, en absence d'échantillons minéralisés.

Enfin, les éléments suivants ne sont pas utilisables et encore moins corrigibles : Ag, Bi, Cd, Cl, Co, Hf, Hg, Mo, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Ta, Th, U, et W. Bien que l'appareil puisse parfois rapporter des valeurs pour ces éléments, mieux vaut ne vaut pas en tenir compte, jusqu'à preuve du contraire. Ceci est dû principalement à des limites de détection trop élevées ou à des interférences analytiques.

Les tableaux 6 et 7 résument les nombres d'échantillons au-dessus de la limite de détection dans le jeu de données de calibration, et les régressions linéaires pour chaque mode et chaque élément. Ces équations (les régressions linéaires, sous forme $y = m x + b$) peuvent être utilisées pour corriger les données pXRF afin de les rendre équivalentes à la géochimie conventionnelle, c'est-à-dire que l'erreur systématique (Tableau 1) est alors largement compensée.

Tableau 6. Résumé de l'exercice de validation de performance et de calibration pour les oxydes majeurs (en %).

Oxyde	Mode	n > LOD	m	b	R ²	Utilisable	Corrigible
Al ₂ O ₃	<i>Mining Plus</i>	18	1.7443	1.342	0.802	Oui	Oui
CaO	<i>Mining Plus</i>	19	1.1322	0.794	0.978	Oui	Oui
CaO	<i>Soil</i>	19	0.5951	1.752	0.968	Mieux en <i>M.P.</i>	Mieux en <i>M.P.</i>
Fe ₂ O ₃ ^t	<i>Mining Plus</i>	20	0.8530	1.574	0.990	Oui	Oui
Fe ₂ O ₃ ^t	<i>Soil</i>	20	0.7013	2.802	0.989	Mieux en <i>M.P.</i>	Mieux en <i>M.P.</i>
K ₂ O	<i>Mining Plus</i>	10	1.0698	0.413	0.992	Mieux en <i>Soil</i>	Mieux en <i>Soil</i>
K ₂ O	<i>Soil</i>	16	0.7540	0.032	0.966	Oui	Oui
MgO	<i>Mining Plus</i>	13	0.9194	1.175	0.998	Oui	Oui
MnO	<i>Mining Plus</i>	20	1.0239	0.020	0.968	Oui	Oui
MnO	<i>Soil</i>	20	0.6677	0.045	0.909	Mieux en <i>M.P.</i>	Mieux en <i>M.P.</i>
P ₂ O ₅	<i>Mining Plus</i>	0	-	-	-	Non	Non
S	<i>Mining Plus</i>	0	-	-	-	Non	Non
SiO ₂	<i>Mining Plus</i>	20	1.2141	9.074	0.968	Oui	Oui
TiO ₂	<i>Mining Plus</i>	18	1.8614	-0.123	0.941	Mieux en <i>Soil</i>	Mieux en <i>Soil</i>
TiO ₂	<i>Soil</i>	18	0.8937	0.148	0.944	Oui	Oui

n = nombre d'échantillons; LOD = limite de détection; m = pente de la régression linéaire; b = ordonnée à l'origine; R² = coefficient de détermination.

Tableau 7. Résumé de l'exercice de validation de performance et de calibration pour les éléments en traces (en ppm).

Élément	Mode	n > LOD	m	b	R ²	Utilisable	Corrigible
As	<i>Mining Plus</i>	2	-	-	-	Non	Non
As	<i>Soil</i>	6	1.470	-6.890	0.826	Possiblement	Non
Co	<i>Soil</i>	20	2.1617	-10.24	0.336	Non	Non
Cr	<i>Mining Plus</i>	9	0.9562	-51.45	0.972	Mieux en <i>Soil</i>	Mieux en <i>Soil</i>
Cr	<i>Soil</i>	10	1.1285	-57.53	0.971	Oui	Oui
Cu	<i>Mining Plus</i>	11	0.8265	-5.170	0.878	Oui	Non
Cu	<i>Soil</i>	15	0.6126	27.20	0.564	Oui	Non
Ni	<i>Mining Plus</i>	11	0.8981	-6.043	1.000	Oui	Oui
Ni	<i>Soil</i>	4	0.8442	117.5	1.000	Mieux en <i>M.P.</i>	Mieux en <i>M.P.</i>
Nb	<i>Soil</i>	6	1.1078	-0.606	0.939	Oui	Oui
Rb	<i>Soil</i>	12	0.9590	-2.605	0.993	Oui	Oui
Sr	<i>Soil</i>	19	0.9167	8.161	0.965	Oui	Oui
V	<i>Mining Plus</i>	15	1.0012	-157.3	0.382	Non	Non
V	<i>Soil</i>	18	1.5016	-66.95	0.708	Oui	Non
Y	<i>Soil</i>	17	0.9124	-1.090	0.980	Oui	Oui
Zn	<i>Mining Plus</i>	18	0.6112	33.89	0.742	Mieux en <i>Soil</i>	Mieux en <i>Soil</i>
Zn	<i>Soil</i>	19	0.6001	28.26	0.814	Oui	Oui
Zr	<i>Mining Plus</i>	18	0.6782	-9.461	0.941	Mieux en <i>Soil</i>	Mieux en <i>Soil</i>
Zr	<i>Soil</i>	18	0.6335	0.287	0.992	Oui	Oui

n = nombre d'échantillons; LOD = limite de détection; m = pente de la régression linéaire; b = ordonnée à l'origine; R² = coefficient de détermination.

Protocole d'analyse pour l'été 2019

Sur la base de ce qui précède, le protocole d'analyse suivant est proposé pour l'été 2019 :

- Effectuer les mesures de routine sur des tranches de roche de 2 cm d'épais, propres et sèches;
- Pour chaque échantillon, mesurer cinq points, numérotés de 'a' à 'e' avec les gabarits appropriés, dans les deux modes, à 15 s par *beam*;
- Faire la moyenne de ces cinq points, pour chaque élément;
- Faire les mesures en mode *Mining Plus* le matin et en mode *Soil* l'après-midi;
- Continuer le contrôle de la qualité (blancs et CRM) comme à l'été 2018 (voir ci-dessus et Annexe 1);
- Les éléments et oxydes Al_2O_3 , CaO , $Fe_2O_3^t$, MgO , MnO , Ni et SiO_2 seront mesurés en mode *Mining Plus*;
- Les éléments et oxydes Cr , K_2O , Nb , Rb , Sr , TiO_2 , Y , Zn et Zr seront mesurés en mode *Soil*;
- Appliquer les équations de calibration montrées aux tableaux 6 et 7 pour les éléments classés « corrigibles ».

Ce protocole 2019 est seulement un bref résumé de ce qui est expliqué dans ce rapport. Il est fortement suggéré de lire l'ensemble du rapport, et l'annexe 1, avant de débiter les mesures de l'été 2019.

Références

- BIPM, 2008, Vocabulaire international de métrologie - concepts fondamentaux et généraux et termes associés. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Groupe de travail 2 du Comité commun pour les guides en métrologie (JCGM/WG 2), 90 p.
- Bourke, A., Ross, P.-S., 2016, Portable X-ray fluorescence measurements on exploration drill cores: comparing performance on unprepared cores and powders for "whole-rock" analysis: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 16, p. 147-157.
- Corrigan, D., Pehrsson, S., Wodiscka, N., de Kemp, E., 2009, The Palaeoproterozoic Trans-Hudson Orogen: a prototype of modern accretionary processes, *Geological Society*, v. 327, p. 457-479.
- Dombrowski, C., Desbiens, P., 2017, Technical report on Qiqavik project, Northern Québec, IOS Services Géoscientifiques Inc, p. 26-52.
- Fisher, L.A., Gazley, M.F., Baensch, A., Barnes, S.J., Cleverley, J., Duclaux, G. 2014, Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: A workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v.14, p. 149–159
- Hall, G.E.M., Buchar, A., Bonham-Carter, G., 2013a, Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses; Phase I. CAMIRO Project 10E01

- Hall, G.E.M., Page, L., Bonham-Carter, G., 2013b, Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses; Phase II. CAMIRO Project 10E01
- Jourdain, V., 1998, Projet Gerfaut (1263), Rapport sur les travaux d'exploration de la saison 1998, GM-56129.
- Laforet, J., 2014, Propriété Gerfaut, Rapport de travaux 2012, Les Ressources Tectonic Inc, GM 68176.
- Lamothe, D., 2007, Lexique stratigraphique de l'Orogène de l'Ungava. Ministère des ressources naturelles et de la faune; DV 2007-03, 66 pages
- Le Vaillant, M., Barnes, S.J., Fisher, L.A., Fiorentini, M.L., Caruso, S., 2014, Use and calibration of portable X-ray fluorescence analysers: Application to lithochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 199–209
- Piercey, S.J., Devine, M.C., 2014, Analysis of powdered reference materials and known samples with a benchtop, field portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer: Evaluation of performance and potential applications for exploration lithochemical exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 139–148
- Potts, P.J., Bernardini, F., Jones, M.C., Williams-Thorpe, O., Webb, P.C., 2006, Effects of weathering on in situ portable X-ray fluorescence analyses of geological outcrops: dolerite and rhyolite outcrops from the Preseli Mountains, South Wales. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 8-18
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2013, A multi-sensor logger for rock cores: Methodology and preliminary results from the Matagami mining camp, Canada: *Ore Geology Reviews*, v. 53, p. 93-111.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2014a, Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (1) testing three Olympus Innov-X analysers on unprepared cores: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 171-185.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2014b, Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (2) applications to the Zn-Cu Matagami mining camp, Canada: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 187-196.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Mercier-Langevin, P., Lépine, S., Leclerc, F., Boulerice, A., 2016, High-resolution physical properties, geochemistry and alteration mineralogy for the host rocks of the Archean Lemoine auriferous VMS deposit, Canada: *Economic Geology*, v. 111, p. 561–1574.
- St-Onge, M.R., Lucas, S.B., Parrish, R.R., 1992, Terrane accretion in the internal zone of the Ungava orogeny northern Quebec. Part 1: tectonostratigraphic assemblages and their tectonic implications. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 29, p. 746-764.
- St-Onge, M.R., Lucas, S.B., 1993, Geology of the Eastern Cape Smith belt: parts of the Kangiqsujuaq, cratère du nouveau-Québec, and lacs Nuvilik map areas, Quebec, Geological Survey of Canada, Memoir 438.
- Taylor, J.R., 1997, An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements. University Science Books, 327 p.
- Tremblay, G., 1989, Géologie de la région du lac Vanasse (Fosse de l'Ungava), ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources du Canada et le ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec, ET 87-08.

Annexe 1

Utilisation de l'analyseur portatif à fluorescence des rayons X (pXRF), projet
Domaine Nord, MERN

Protocole d'analyse 2018

Par Pierre-Simon Ross, INRS, révisé le 10 août 2018

Modèle d'appareil utilisé

Olympus Innov-X Delta Premium, numéro de série 510569

Généralités

- L'analyseur pXRF doit être toujours accroché sur le support universel avec la pince, et branché sur le courant « AC »
- Toujours vérifier que le contact entre la roche (ou le CRM/*blank*) et l'analyseur est ferme (pas d'espace vide) avant de débiter la mesure
- Soulever l'analyseur délicatement, ne pas le frotter sur la roche (protéger la mince et fragile fenêtre de plastique)
- Noter toute activité (calibration sur disque de métal, contrôle de la qualité et mesures sur les roches) dans un fichier Excel : mode d'analyse, date, numéro de la mesure lu sur l'appareil (un nombre) après avoir fait la mesure, numéro d'échantillon (ou *blank* / CRM), numéro de mesure lu sur l'échantillon (une lettre minuscule), temps par *beam*
- Garder la surface de travail propre

Modes analytiques

- Le mode « *Mining Plus* » est surtout utile pour les éléments majeurs, et le mode « *Soil* » utile pour les éléments en traces. La combinaison des deux modes permet une analyse la plus complète possible
- Faire une série d'échantillons le matin en mode « *Mining Plus* »
- Refaire les mêmes échantillons l'après-midi, dans le même ordre, en mode « *soil* »

Contrôle de la qualité : matin

- Vérifier que la date et l'heure de l'appareil sont correctes (**important**)
- Au démarrage, l'appareil demandera une « calibration » sur la pastille métallique. Doit parfois être répété pendant la journée.
- Régler l'appareil en mode « *Mining plus* » et vérifier les temps des « *beams* »
- Le matin, faire d'abord une mesure sur le « blanc » (*blank*) de SiO₂ et vérifier sur l'analyseur que tous les éléments sont à zéro (sauf le Si) après la mesure. Ceci permet de s'assurer qu'il n'y pas de contamination interne dans l'appareil ou sur la fenêtre d'analyse

- Puis faire 15 mesures consécutives sur le matériau de référence (CRM) NIST2710a, en mode « *Mining Plus* » pour « réchauffer » l'appareil (il y a parfois une dérive instrumentale pendant les premières minutes).
- Procéder aux mesures sur les roches en mode « *Mining Plus* »
- A la fin de la matinée, refaire 5 mesures consécutives sur le CRM en mode « *Mining Plus* »

Contrôle de la qualité : après-midi

- Après le lunch, régler l'appareil en mode « *Soil* » et vérifier les temps des « *beams* »
- Vérifier le *blank*, puis faire 5 mesures consécutives sur le CRM, en mode « *Soil* »
- Procéder aux mesures sur les roches en mode « *Soil* »
- A la fin de la journée, refaire 5 mesures consécutives sur le CRM en mode « *Soil* »

Préparation des échantillons de roches

- Les échantillons de roche doivent être lisses (coupés à la scie à roches en tranches de 2 cm d'épais), propres (rincés à l'eau claire) et complètement secs
- Chaque tranche est identifiée avec le numéro d'échantillon sur un demi *masking tape*, collé sur le côté
- On dessine les cibles au crayon gras grâce au gabarit de carton approprié (les deux faces de la tranche peuvent être utilisées)
- Éviter de positionner des cibles sur les marques de scie, les grosses veinules, les craques, et les bords trop minces : choisir des endroits représentatifs
- Les mesures sont numérotées de gauche à droite et de haut en bas, directement sur la roche (hors de la cible), avec les lettres minuscules 'a' à 'z' puis, au besoin, 'aa' à 'ff' (total 32 mesures)
- Si plus d'une tranche pour le même échantillon, les regrouper dans un sac de plastique numéroté des deux côtés