



## **Analyseurs pXRF Vanta au MERN : optimisation des mesures et calibration pour les roches ignées**

Mélanie Beaudette, Pierre-Simon Ross et Philippe Delobel

MB 2021-12

**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.

# Analyseurs pXRF Vanta au MERN : optimisation des mesures et calibration pour les roches ignées

Mélanie Beaudette, géo. stag., MERN

Pierre-Simon Ross, géo, Institut national de la recherche scientifique

Philippe Delobel, MERN

Le 25 octobre 2021

## Résumé

Le MERN a acquis en 2020 quatre analyseurs à fluorescence des rayons X portatifs (pXRF) Olympus Vanta, dont trois serviront dans les projets de cartographie du socle rocheux du Ministère. Ces analyseurs seront utilisés notamment sur des roches volcaniques et intrusives à grain fin pour les caractériser sur une base géochimique. D'autres applications potentielles incluent l'étude de l'altération hydrothermale et la détection de zones minéralisées. Ces trois analyseurs seront employés dans les laboratoires de terrain du MERN où les mêmes échantillons sciés feront aussi l'objet de mesures des propriétés physiques et de photographies. Les données géochimiques pXRF *in situ* seront employées sur le terrain pour la préparation de la carte géologique préliminaire, mais également lors de la compilation de la carte finale. Dans ce dernier cas, les données pXRF seront utilisées de concert avec les données géochimiques conventionnelles, ce qui implique que les données pXRF soient bien calibrées. Cela requiert une calibration secondaire pour plusieurs éléments afin que les résultats obtenus par pXRF correspondent le mieux possible à ceux de la géochimie conventionnelle. Avant la mise en œuvre de ces appareils, il est aussi important de déterminer le nombre de points de mesure pour chaque échantillon, pendant combien de temps et dans quel(s) mode(s) analytique(s) afin d'optimiser la précision des analyses et obtenir de bonnes limites de détection.

Afin de répondre à ces objectifs, un projet de recherche conjoint MERN-INRS a été réalisé en 2020-2021 pour faciliter la mise en service des trois appareils Vanta destinés à la cartographie du socle rocheux igné. Vingt échantillons de roches volcaniques et intrusives de composition ultramafique à rhyolitique et d'affinités magmatiques tholéïitique à calco-alcaline ont été sélectionnés à cette fin. Ces échantillons proviennent de la Sous-province de l'Abitibi et de l'Orogène de l'Ungava. Chacun des échantillons sciés en tranche a été analysé à 30 endroits différents. Parmi ces 20 échantillons, trois (une komatiite, un basalte porphyrique et une rhyolite) ont servi pour déterminer les conditions d'analyse. À la suite de ces essais, nous proposons de mesurer neuf points pour chaque échantillon avec un temps de 10 s par faisceau. Comme il y a deux modes analytiques et trois faisceaux par mode, cela représente une dizaine de minutes de mesure sur chaque échantillon. Une telle stratégie devrait permettre d'augmenter la précision des données par rapport à ce qui était possible avec les modèles d'analyseurs testés auparavant.

Le jeu complet de 20 échantillons a servi pour la calibration secondaire spécifique à chaque analyseur et aux types de roches étudiées. Pour chaque échantillon et chaque élément chimique, la moyenne des analyses pXRF brutes de 30 points est comparée au résultat de l'analyse géochimique conventionnelle. Un calcul de régression linéaire sert à établir l'équation de calibration secondaire pour cet élément. Cet exercice permet aussi de déterminer quel mode analytique (*Geochem* [3 faisceaux] ou *Soil*) est le plus performant pour chacun des éléments, notamment pour minimiser les limites de détection. Le meilleur mode analytique a été établi pour les trois analyseurs. En résumé, les éléments et les oxydes suivants peuvent être calibrés en mode *Geochem* : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Sr, V, Y, Zn et Zr. Les éléments et les oxydes suivants peuvent être calibrés en mode

*Soil* : K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Cr, Cu, Nb, Ni, et Rb. Le nombre d'éléments bien contraints pour les analyseurs Vanta s'élève donc à 19, alors que la génération précédente de pXRF était limitée à 16 pour les mêmes types de roches. Cela permet l'utilisation de nouveaux diagrammes géochimiques directement sur le terrain.

# Tables des matières

|  |    |
|--|----|
| Résumé.....  | 2  |
| Introduction.....                                      | 5  |
| Émergence et applications de la technologie pXRF ..... | 5  |
| Limites du pXRF .....                                  | 6  |
| Test du pXRF au MERN .....                             | 6  |
| Objectifs et méthodologie .....                        | 7  |
| Objectifs.....   | 7  |
| Choix et préparation des échantillons.....             | 7  |
| Prise de mesures.....                                  | 11 |
| Modes analytiques .....                                | 12 |
| Contrôle de la qualité.....                            | 12 |
| Résultats.....   | 14 |
| Temps par faisceau et nombre de points à mesurer ..... | 14 |
| Calibration et choix du meilleur mode analytique.....  | 24 |
| Discussion et conclusions .....                        | 33 |
| Optimisation des mesures .....                         | 33 |
| Calibration secondaire et choix du meilleur mode ..... | 33 |
| Delta versus Vanta.....                                | 35 |
| Conclusions et suivi.....                              | 36 |
| Références.....  | 38 |
| Annexe 1 : Protocole d'analyse 2021 .....              | 41 |
| Annexe 2 : Liste des échantillons de calibration ..... | 43 |

## Introduction

### *Émergence et applications de la technologie pXRF*

Les premiers prototypes d'analyseurs XRF portatifs (pXRF) sont apparus à la fin des années 1970, mais ce n'est que pendant les années 1990 que l'industrie minière a commencé à les utiliser à la suite d'une amélioration considérable de la technologie (Glanzman et Closs, 2007). En revanche, l'utilisation de ces appareils avant les années 2000 est très peu documentée, principalement pour des raisons de confidentialité (Lemière, 2018).

L'amélioration de la technologie dans les années suivantes a augmenté considérablement l'utilisation d'appareil pXRF dans différents projets. Aujourd'hui, le pXRF est utilisé sur des roches par plusieurs compagnies minières ainsi que différentes commission géologiques et universités à travers le monde (Arne et al., 2014; Ross et al., 2014a, 2014b, 2016; Lemière, 2018). Cette technologie permet actuellement de mesurer une vingtaine d'éléments chimiques sur les roches en quelques minutes. L'échantillon rocheux peut soit être mesuré *in situ*, soit être mis en poudre (Bourke et Ross, 2016). Les mesures peuvent être obtenues sur le terrain ou dans un laboratoire de terrain, beaucoup plus rapidement que si un échantillon devait être envoyé dans un laboratoire géochimique conventionnel. Ceci peut notamment permettre une prise de décision plus rapide et/ou des économies d'argent et/ou d'augmenter le nombre total de mesures (Lemière, 2018).

Les applications du pXRF pour les roches volcaniques et intrusives incluent (1) la discrimination lithologique, c.-à-d. la séparation de roches parfois visuellement similaires en groupes géochimiques, grâce à des éléments immobiles comme Al, Ti, Y ou Zr (Gazley et al., 2011; Ross et al., 2014b; McNulty et al., 2018); (2) l'étude de l'altération hydrothermale et l'étude de la prospectivité pour certains types de gîtes, avec notamment des éléments mobiles comme Ca, K, Rb, Sr (Le Vaillant et al., 2014, 2016; Piercey et Devine, 2014; Zhang et al., 2017; Hughes et Barker, 2018; Ahmed et al., 2019; Schnitzler et al., 2019; McNulty et al., 2020); et (3) la caractérisation de la minéralisation (ou de son absence), impliquant des éléments comme As (un proxy pour Au), Cu, Ni, Pb, V, Zn, et potentiellement les éléments du groupe des terres rares (Glanzman et Closs, 2008; Fajber et Simandl, 2011; Simandl et al., 2013; Fisher et al., 2014; Hall et al., 2014; Sterk et al., 2018).

Les appareils de dernière génération, comme les Olympus Vanta qui font l'objet du présent rapport, ont des limites de détection plus faibles que ceux de la génération précédente, une meilleure précision et une meilleure exactitude (Frahm, 2017). Toutefois, tout appareil a ses limites, qu'il est important de connaître.

## ***Limites du pXRF***

Plusieurs chercheurs ont mené des études afin de déterminer les limites de l'utilisation des pXRF dans le domaine minier (p. ex. Hall et al. 2014; Bourque et Ross, 2016). Les trois principaux sujets de préoccupation sont les limites de détection, la précision et l'exactitude des données. La **limite de détection** est la plus faible concentration que l'on peut distinguer du bruit de fond, pour chaque élément. Les fabricants de pXRF fournissent des guides généraux sur les limites de détection dans un matériau idéalisé, comme par exemple des traces de cuivre métallique dans une matrice de quartz pur. Les limites de détection lors d'une utilisation sur des vraies roches seront possiblement plus élevées.

La **précision analytique** représente la reproductibilité des mesures faites au même endroit dans les mêmes conditions. Une façon typique de l'estimer est de réaliser trente mesures consécutives au même endroit sur un échantillon représentatif et de calculer l'écart-type relatif (Ross et al., 2014a). Dans le cas d'une roche, pour des mesures *in situ*, on s'intéresse aussi à la « **précision d'échantillon** », que l'on détermine à partir de l'écart-type relatif de mesures à des endroits différents sur le même échantillon (Le Vaillant et al., 2014; Bourke et Ross, 2016).

L'**exactitude** est la capacité du pXRF à donner les concentrations « vraies », en moyenne. Quand ne n'est pas le cas, on dit que les mesures présentent un biais systématique (Hall et al., 2014). Afin corriger le biais systématique, il est souvent possible de construire des courbes de calibration en utilisant des matériaux de référence certifiés, qui se présentent en poudre. Cependant le comportement d'un appareil pXRF n'est pas équivalent sur un matériel en poudre et pour des mesures *in situ* sur les roches, en particulier pour les éléments légers (Bourque et Ross, 2016). Afin d'obtenir des résultats fiables pour les mesures *in situ*, on fait donc plutôt une calibration basée sur des échantillons représentatifs des zones qui seront étudiées à l'aide de l'appareil (Hall et al., 2014). La méthode consiste à créer pour chaque élément et pour chaque appareil une courbe de calibration qui établit un lien entre les mesures pXRF *in situ* brutes et les concentrations « vraies » obtenues grâce à la géochimie conventionnelle (Hall et al., 2014; Quiniou et Laperche, 2014; Ross et al., 2016; Ross, 2019).

## ***Test du pXRF au MERN***

Dans le cadre d'un projet MERN-INRS antérieur, le potentiel du pXRF pour la cartographie géologique régionale dans les roches volcaniques et intrusives à grain fin a été testé en 2018-2020 dans le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava. Un appareil Olympus Innov-X Delta Premium appartenant à l'INRS été utilisé pour ce test. La première étape était d'optimiser l'acquisition des données pXRF de routine sur des roches typiques du secteur et calibrer l'appareil pour les roches de ce secteur (Ross, 2019). La seconde étape du test était l'intégration du pXRF dans le prototype de laboratoire de terrain lors de la cartographie du feuillet SNRC 35G11 et du nord de 35G06. 259 échantillons sciés ont



fait l'objet de mesures. Le pXRF permet d'obtenir des analyses chimiques rapidement, ce qui permet aux géologues cartographes d'avoir des informations supplémentaires lors de la réalisation de la carte préliminaire. Également, le pXRF a joué un rôle important dans la préparation de la carte géologique finale (Beaudette, 2021; Ross et Beaudette, 2021).

Puisque le test était concluant, le MERN a procédé à l'achat de quatre appareils pXRF Olympus Vanta série M, dont trois d'entre eux (numéros de série 807198, 820357, et 840226) serviront à la cartographie régionale du socle rocheux à compter de l'été 2021. Un autre appareil est réservé pour les campagnes de cartographie du Quaternaire, ce qui fera l'objet d'un rapport séparé. La série M est la plus performante offerte par Olympus, avec un détecteur de type « *large-area silicon drift* », une anode en Rh ou W, et un tube à rayons X de 50 kV<sup>1</sup>.

## Objectifs et méthodologie

### *Objectifs*

Les objectifs des travaux de mise en service présentés dans ce rapport étaient de :

- Optimiser les mesures *in situ* sur des roches du socle avec les nouveaux appareils Vanta afin d'assurer une bonne précision des données (en particulier la « précision d'échantillon ») tout en minimisant le temps de mesure pour chaque échantillon;
- Calibrer trois des quatre appareils Vanta pour les mesures *in situ* sur des roches du socle.

### *Choix et préparation des échantillons*

Vingt échantillons de roches volcaniques ou intrusives à grains fins provenant principalement de la partie québécoise de la Sous-province de l'Abitibi (Province du Supérieur) et du Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava (Province de Churchill) ont été choisis dans les archives du MERN et de l'INRS. Quelques échantillons ont aussi été récoltés spécialement par Jean Goutier, que nous remercions. Collectivement, ces échantillons ont des compositions ultramafiques à rhyolitiques et des affinités magmatiques de tholéïitique à calco-alkaline (Tableau 1). Chaque échantillon a été scié en tranches d'environ un centimètre d'épaisseur de sorte qu'il soit possible d'obtenir 30 points de mesure par échantillon à des endroits différents. Les tranches ont ensuite été nettoyées à l'eau claire puis séchées. Pour toute la durée des tests, les tranches de roches appartenant à un même échantillon ont été conservées dans un sac en plastique bien identifié.

---

<sup>1</sup> [https://www.olympus-ims.com/en/vanta-for-mining-geochemistry/#!cms\[focus\]=cmsContent14353](https://www.olympus-ims.com/en/vanta-for-mining-geochemistry/#!cms[focus]=cmsContent14353), consulté le 19 octobre 2021.

Tableau 1. Description et localisation des 20 échantillons choisis pour calibrer les trois analyseurs pXRF

| Numéro              | Composition et affinité           | Description  | Province / Sous-province géologique | NAD83 UTM |                  |                    |
|---------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------------|-----------|------------------|--------------------|
|                     |                                   |  |                                     | Zone      | Estant (m N)     | Nordant (m S)      |
| 08-RR-6624          | Rhyolite tholéiitique             | Groupe de Blake River, Formation d'Hébécourt. Rhyolite massive de couleur gris clair à matrice aphanitique avec 5% de phénocristaux de feldspath/amygdules de quartz de 1-3mm. Présence de 0.5% pyrite disséminée de <1 mm.  | Abitibi                             | 17        | 614 602          | 5 373 439          |
| 08-RR-6627          | Rhyolite tholéiitique             | Groupe de Blake River, Formation d'Hébécourt. Rhyolite bréchique de couleur gris-verdâtre à matrice aphanitique. Présence de <1% d'amygdules de carbonates.  | Abitibi                             | 17        | 615 239          | 5 373 748          |
| 2012-JG-9245-A      | Rhyolite calco-alcaline           | Groupe de Blake River, Formation de Rouyn-Pelletier. Rhyolite légèrement foliée de couleur gris verdâtre avec 10% de phénocristaux de feldspath et quartz (2 à 4 mm) dans une matrice aphanitique. Présence de 5% d'amygdules de carbonates et environ 1% de grains de pyrite de 0.5 à 2 mm. | Abitibi                             | 17        | 648 177          | 5 344 253          |
| HWZ-010             | Rhyolite calco-alcaline           | Groupe de Blake River, Formation de Horne. Rhyolite aphyrique de couleur gris moyen verdâtre massive et homogène possédant une matrice aphanitique avec 1-2% sulfures fins disséminés ou en amas millimétriques.   | Abitibi                             | 17        | 646 487          | 5 34 6284          |
| MCL-12-09 (51,58 m) | Intrusion felsique calco-alcaline | Matagami, Flanc Sud, secteur McLeod. Intrusion felsique finement grenue de couleur gris clair verdâtre hétérogène et faiblement foliée. 2% de veinules de chlorite et carbonates. Chlorite présente en grains millimétriques disséminés.   | Abitibi                             | 18        | 308 343 (collet) | 5 505 056 (collet) |
| 130-PW-12           | Dacite tholéiitique               | Dacite de couleur gris moyen verdâtre hétérogène et légèrement foliée avec matrice très finement grenue. 5-10% de phénocristaux de feldspath et quartz de 1-6 mm. 2% veinules de quartz.   | Inconnu                             | Inconnu   | Inconnu          | Inconnu            |

Tableau 1, suite.

| Numéro                  | Composition et affinité                              | Description  | Province / Sous-province géologique | NAD83 UTM |                     |                       |
|-------------------------|--|--|-------------------------------------|-----------|---------------------|-----------------------|
|                         |  |  |                                     | Zone      | Estant (m N)        | Nordant (m S)         |
| 1994-DV-0009            | Dacite calco-alcaline                                | Groupe de Blake River, Formation de Noranda, dacite du lac Turcotte. Dacite de couleur gris foncé avec 3-4% de phénocristaux de feldspaths et quartz de 1 à 2 mm, amygdules de feldspaths, d'amphibole et traces de calcite dans une matrice aphanitique. Quelques (<1%) veinules de quartz. Faible réaction au HCL. | Abitibi                             | 17        | 642 727             | 5 351 861             |
| MCL-12-09<br>(337,92 m) | Andésite transitionnelle                             | Matagami, Flanc Sud, secteur McLeod. Andésite Inférieure du Groupe de Wabasse. Andésite moyennement foliée de couleur gris moyen verdâtre possédant une matrice aphanitique et environ 1% de phénocristaux de quartz et feldspaths de 0.5 à 1 mm et 2% amygdules de carbonates. Forte réaction au HCL.               | Abitibi                             | 18        | 308 343<br>(collet) | 5 505 056<br>(collet) |
| 2007-JG-5560            | Andésite calco-alcaline                              | Groupe de Blake River, Formation de Formation de Duprat-Montbray. Andésite coussinée de couleur gris verdâtre avec micro-amygdales de quartz de <0.5 mm et possédant une texture sphérolitique. Présence de traces de sulfures disséminés et réagit faiblement au HCL.   | Abitibi                             | 17        | 621 996             | 5 363 125             |
| 08-RR-6648              | Andésite basaltique tholéïitique                     | Groupe de Blake River, Formation d'Hébecourt. Andésite de couleur gris à gris claire et possédant une matrice aphanitique. Présence de quelques phénocristaux de 2-5 mm d'un minéral mafique faiblement magnétique. 1% veinules de quartz et faible réaction au HCL.   | Abitibi                             | 17        | 614 567             | 5 373 000             |
| 19-SL-4051-A            | Andésite basaltique transitionnelle à calco-alcaline | Groupe de Parent. Andésite moyennement schisteuse de couleur gris foncée verdâtre à texture amygdalaire et porphyrique. 5% amygdules de carbonates très réactifs au HCL et 5-10% de phénocristaux de feldspaths et de hornblende. La matrice est aphanitique et chloritisée.   | Churchill (Domaine Nord)            | 18        | 487 928             | 6 829 783             |
| RO-471-A                | Basalte tholéïitique                                 | Groupe de Vanier-Dalet-Poirier. Basalte très finement grenu à aphanitique de couleur gris verdâtre homogène et massif. Réaction au HCL.  | Abitibi                             | 18        | 289 145             | 5 456 123             |

Tableau 1, suite et fin.

| Numéro         | Composition et affinité              | Description  | Province / Sous-province géologique | Zone | NAD83 UTM    |               |
|----------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------|--------------|---------------|
|                |                                      |  |                                     |      | Estant (m N) | Nordant (m S) |
| RO-470-A       | Basalte tholéiitique                 | Groupe de Vanier-Dalet-Poirier. Gabbro finement à moyennement grenu homogène et faiblement folié de couleur gris foncé verdâtre. 1-2% veinules de carbonates. Faible réaction au HCL.          | Abitibi                             | 18   | 289 885      | 5 458 707     |
| RO-476-A       | Basalte tholéiitique                 | Groupe de Vanier-Dalet-Poirier. Gabbro finement à moyennement grenu avec 2-3% phénocristaux de feldspath de 1-4 mm. Roche homogène et massive.   | Abitibi                             | 18   | 289 859      | 5 460 655     |
| RP-469-A       | Basalte tholéiitique                 | Groupe de Vanier-Dalet-Poirier. Basalte très finement grenu de couleur gris pâle verdâtre homogène et massif. Quelques veinules de quartz et carbonates et trace de pyrite. Réaction au HCL.   | Abitibi                             | 18   | 287 994      | 5 452 968     |
| 19-SM-6128-A   | Basalte transitionnel à tholéiitique | Groupe de Parent. Basalte de couleur gris pâle verdâtre à matrice aphanitique légèrement schisteuse et amygdalaire. 1-2% amygdules de carbonates.  | Churchill (Domaine Nord)            | 18   | 495 270      | 6 823 005     |
| 19-SL-4183-A   | Gabbro transitionnel à tholéiitique  | Suite de Vanasse. Péridotite-pyroxénite de couleur gris moyen verdâtre moyennement grenue et homogène. Aucune déformation visible à l'échelle de l'échantillon et quelques veinules de quartz. | Churchill (Domaine Nord)            | 18   | 483 369      | 6 850 766     |
| 19-GL-2141-A   | Basalte komatiitique transitionnel   | Groupe de Parent. Lave mafique foliée de couleur gris verdâtre à grains très fins avec 15-20% de phénocristaux de pyroxènes et feldspaths.   | Churchill (Domaine Nord)            | 18   | 496 919      | 6 824 598     |
| RO-235-A       | Komatiite tholéiitique               | Formation de Desboues. Péridotite de couleur vert foncé, moyennement grenue, massive et homogène avec quelques grains de pyrite de 1-2 mm.   | Abitibi                             | 17   | 717 713      | 5 435 962     |
| Spinifex Ridge | Komatiite tholéiitique               | Groupe de Malartic, Formation de La Motte-Vassan. Komatiite de couleur gris foncé à noire avec spinifex d'olivine en lamelles distribuées aléatoirement dans une matrice aphanitique.          | Abitibi                             | 17   | 712 784      | 5 361 648     |

Les 20 échantillons ont été utilisés pour générer les courbes de calibration. Trois d'entre eux ont également servi pour l'optimisation du temps de mesure (temps par faisceau) et le choix du nombre de points de mesure idéal pour les mesures de routine. Ces trois échantillons de compositions et textures différentes ont été sélectionnés afin que les tests soient représentatifs de la gamme de roches qui seront analysées avec les appareils Vanta dans les projets de cartographie du socle. Le premier échantillon est une lave mafique foliée de couleur gris verdâtre avec 15-20% de phénocristaux de pyroxène et

feldspath dans une matrice fine (19-GL-2141-A). Ce type d'échantillon porphyrique du Groupe de Parent (Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava) avait aussi été utilisé pour optimiser les mesures de l'appareil Delta de l'INRS (Ross, 2019). Le deuxième échantillon est une rhyolite du Groupe de Blake River dans la Sous-province de l'Abitibi, légèrement foliée, de couleur gris verdâtre avec 10% de phénocristaux de feldspath et quartz de 2 à 4 mm dans une matrice aphanitique (2012-JG-9245-A). Le troisième échantillon est une komatiite de couleur gris foncé à noire avec spinifex d'olivine en lamelles distribuées aléatoirement avec une matrice aphanitique (Spinifex Ridge, Abitibi).

### *Prise de mesures*

La station de travail d'Olympus bloque toute radiation et permet d'assurer un contact franc et direct entre la fenêtre de l'analyseur et la surface de la roche à analyser. La station de travail a donc été utilisée tout au long de ce projet. Pour installer le pXRF dans la station de travail, il est nécessaire d'insérer la pointe de l'analyseur dans l'adaptateur de sonde Vanta (Fig. 1a). L'adaptateur s'insère par la suite dans le trou prévu à cet effet dans la partie inférieure de la station de travail (Fig. 1b). Un câble de données USB est ensuite inséré dans l'appareil (connecteur mini USB B) à l'ordinateur de travail (connecteur USB A). Enfin, l'appareil peut être branché à une prise de courant à l'aide du fil d'alimentation.

La station de travail possède un désavantage considérable : l'utilisateur n'est pas en mesure de voir la section de roche analysée au moment des analyses, puisque l'appareil est installé à l'envers. Pour contourner le problème, un système de quadrillage placé par nous dans la chambre de la station de travail permet de déplacer après chaque mesure l'échantillon de roche d'une distance équivalente à la taille de la fenêtre d'analyse du pXRF, soit environ 12 mm (Fig. 1c). Cela permet à l'opérateur de s'assurer qu'une zone de l'échantillon est analysée une seule fois tout en maximisant le nombre de points de mesure sur une surface d'échantillon donnée (Fig. 1d).

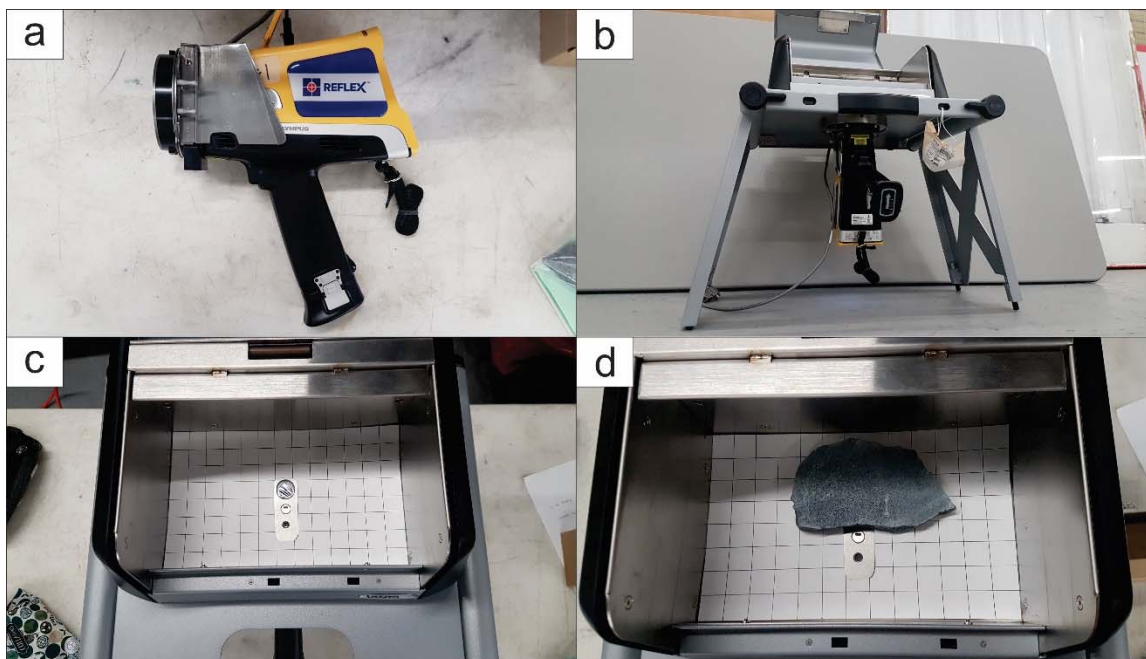


Figure 1. Installation de l'instrument et méthode de prise de mesures. a) pXRF et adaptateur, b) pXRF et station de travail, c) intérieur de la station de travail, d) exemple d'échantillon dans la station de travail.

### ***Modes analytiques***

Deux modes analytiques distincts sont disponibles sur les appareils Vanta du MERN. Le mode Geochem(3-Beam) tente de donner une analyse géochimique la plus complète possible (éléments majeurs et en traces). Le mode Soil est surtout conçu pour les éléments en traces. La différence entre ces deux modes réside dans façon dont les spectres d'énergie sont convertis en concentrations élémentaires : paramètres fondamentaux pour le premier et normalisation de Compton pour le second (Hall et al., 2013).

Sur les appareils Vanta utilisés, les deux modes présentés comprennent chacun trois faisceaux dont l'énergie des rayons X incidents sont différents. Les trois faisceaux du mode Geochem(3-Beam) possèdent des énergies de respectivement 40kV, 10kV et 50kV. Les trois faisceaux du mode Soil possèdent des énergies de respectivement 50kV, 40kV et 15kV. Il existe aussi des filtres métalliques spécifiques à chaque faisceau. Le temps de mesure pour chacun des faisceaux (*beams*) peut être modifié manuellement sur l'appareil.

### ***Contrôle de la qualité***

Des mesures de routine doivent être réalisées sur un blanc de silice et sur un standard (matériel de référence certifié) fourni avec l'appareil, pour assurer le contrôle de la qualité.

Des mesures sur un **blanc de silice** (*blank*) sont réalisées en début, milieu et fin de journée lors de l'utilisation d'un appareil pXRF. Ces mesures permettent de confirmer que l'appareil fonctionne correctement et qu'il n'est pas contaminé par une substance qui pourrait altérer les analyses subséquentes. Après avoir nettoyé le blanc et la fenêtre de l'appareil, il suffit de s'assurer que tous les éléments chimiques d'intérêt donnent une concentration dans le blanc inférieure au seuil prédéterminé (Tableau 2). Un résultat sous la limite de détection interne de l'appareil (LOD) est aussi acceptable.

Tableau 2. Seuil de concentration à vérifier lors de l'analyse du blanc de silice.

|                     |     |     |     |      |     |     |      |      |     |
|---------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|-----|
| <b>Soil</b>         | Cr  | Cu  | K   | Nb   | Ni  | Rb  | Ti   |      |     |
| Seuil maximal (ppm) | 7,2 | 9,6 | LOD | 7,2  | LOD | 2,4 | 13,2 |      |     |
| <b>Geochem</b>      | Al  | Ca  | Cr  | Cu   | Fe  | K   | Mg   | Mn   | Nb  |
| Seuil maximal (ppm) | LOD | 84  | LOD | 13,2 | 48  | LOD | LOD  | 74,4 | LOD |
| <b>Geochem</b>      | Ni  | Rb  | Sr  | Ti   | V   | Y   | Zn   | Zr   |     |
| Seuil maximal (ppm) | LOD | 2,4 | LOD | LOD  | LOD | 4,8 | 9,6  | 12   |     |

Les seuils en question ont été obtenus à la suite de plusieurs analyses sur le blanc de silice en mode Geochem et Soil. Les concentrations maximales obtenues lors de ce test, auxquelles une marge de 20% a été ajoutée, représentent les seuils. Ces valeurs seuil sont très faibles comparativement aux concentrations typiquement analysées dans une roche (Tableau 2), sauf pour certains éléments comme Nb et Y qui semblent présents dans le blanc en quantités non négligeables.

Si, lors d'une vérification de routine, les concentrations de certains éléments dans le blanc sont supérieures aux seuils, un nettoyage du blanc de silice et de la fenêtre d'analyse de l'appareil est nécessaire. Ensuite, on remesure le blanc pour vérifier que les concentrations sont désormais acceptables.

Des mesures sur un **standard** sont aussi réalisées aux mêmes moments de la journée afin contrôler s'il existe une dérive instrumentale à travers le temps. Nous avons utilisé le matériel de référence certifié NIST 2711a fourni avec les appareils. La figure 2 illustre que la dérive instrumentale n'est pas importante sur une période de quelques jours sur l'appareil #1. Les courbes de la dérive instrumentale des deux autres appareils (non illustrées) sont très similaires et la même conclusion en est tirée. Il faudra voir si une dérive existe à plus long terme.

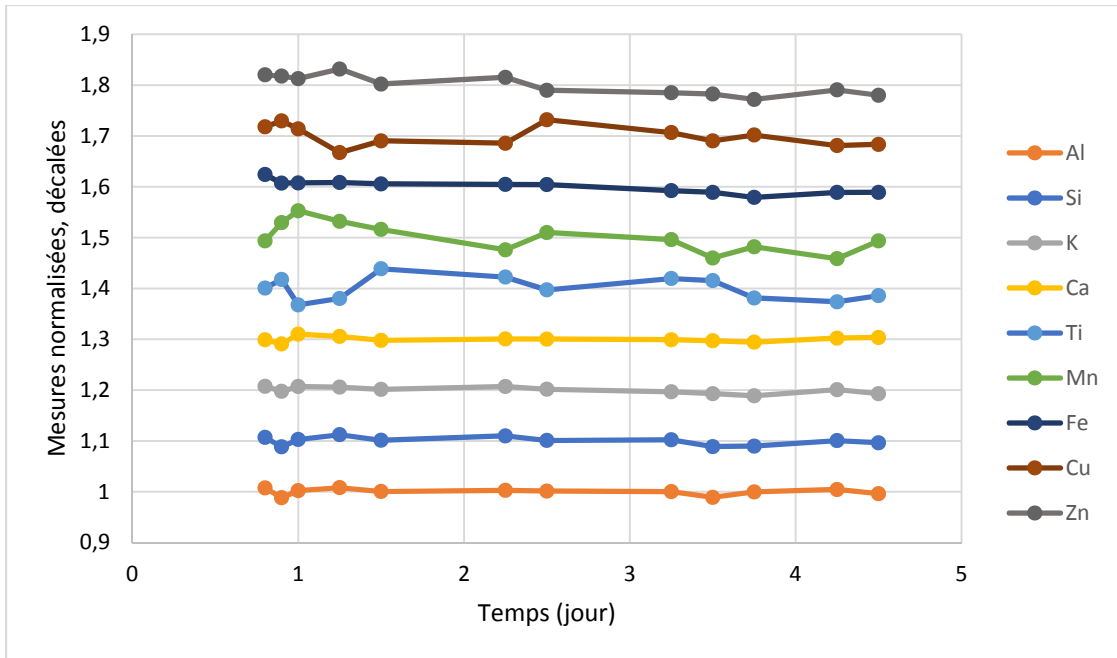


Figure 2. Suivi de la dérive instrumentale sur l'appareil #1, mode Geochem.

## Résultats

### *Temps par faisceau et nombre de points à mesurer*

Trente mesures ont été faites à des endroits différents sur chacun des trois échantillons retenus pour l'optimisation simultanée du temps de mesure par faisceau et du nombre de points par échantillon. Les temps de mesure par faisceau suivants ont été évalués pour le basalte porphyrique (19-GL-2141-A) et la komatiite de Spinifex Ridge : 12 s, 15 s, 18 s et 20 s (3 faisceaux, tous des temps égaux). Pour la rhyolite (2012-JG-9245-A), les temps par faisceaux évalués sont de 5, 10, 15, 20 s. Il est possible de faire des mesures plus longues à chaque endroit, mais l'expérience a montré qu'il est plus profitable pour la précision d'échantillon d'analyser davantage de points que de faire des mesures longues sur moins d'endroits (Ross, 2019). Des moyennes mobiles à 1, 3, 5, 7 et 9 points ont ensuite été calculées.

Pour plusieurs éléments, l'échantillon 19-GL-2141-A, c.-à-d. la lave mafique porphyrique, constitue le cas plus difficile afin d'obtenir la meilleure précision d'échantillon à partir des mesures pXRF, probablement en raison de l'hétérogénéité minéralogique. Il est possible d'observer sur la figure 3 qu'une série de cinq points en mode Geochem(3-Beam) à des endroits différents de l'échantillon donne un écart-type relatif de 5% ou moins pour les éléments Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn et Zr à un temps par faisceau de seulement 12 s. Avec les mêmes paramètres, le Sr et le Y ont un écart-type



relatif d'environ 7-8% alors que le Rb a un écart-type relatif de 16%. Même en augmentant le nombre de points à 9, l'écart-type relatif pour le Sr et le Y est tout de même supérieur à 5%. Seul le Cu (non illustré) possède un écart-type supérieur à 20% avec les mêmes paramètres.

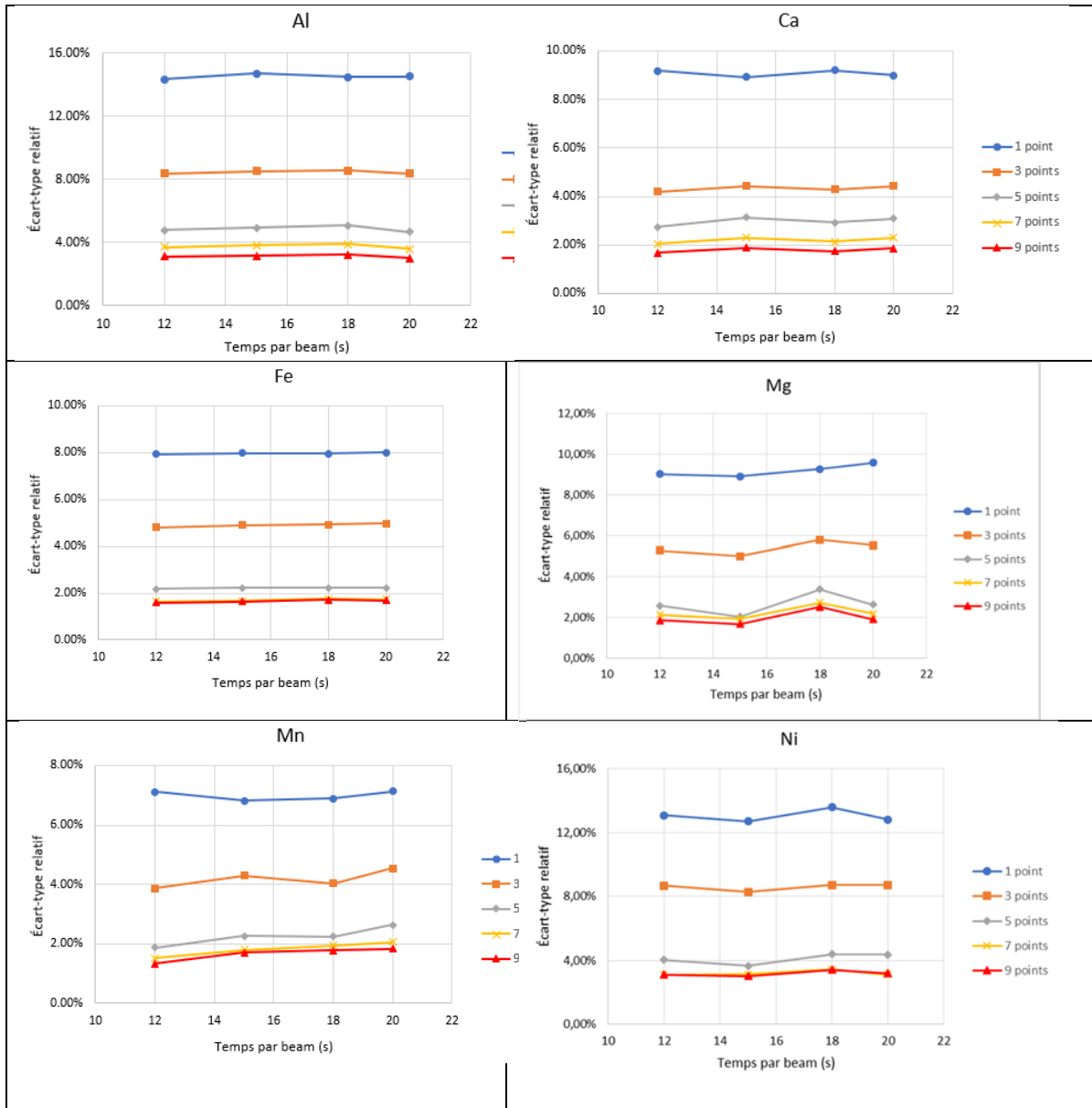


Figure 3. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon 19-GL-2141-A en mode Geochem sur l'appareil #1.

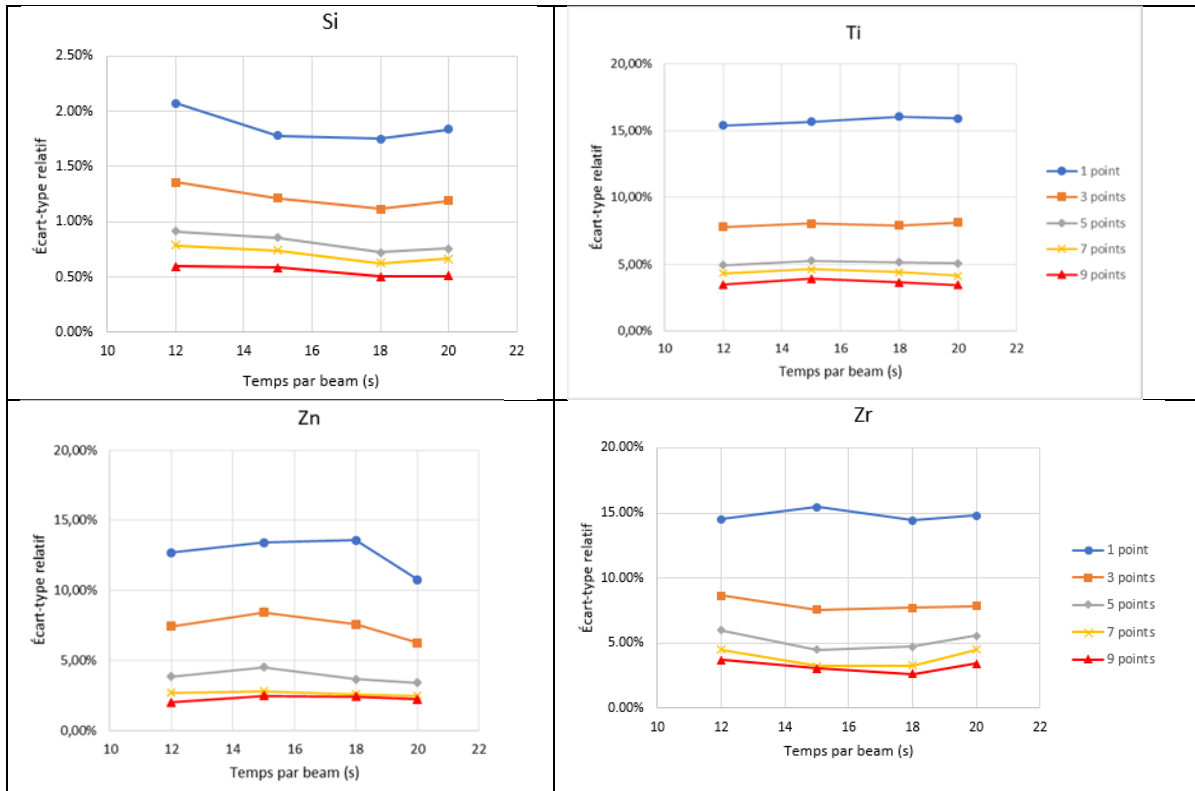


Figure 3, suite et fin.

Sur cet échantillon en mode Soil, une moyenne de cinq points à des endroits différents donne un écart-type relatif de 5% et moins pour les éléments Ca, Fe, Mn, Ni, Ti et Zn, toujours à un temps par faisceau de 12 s (Fig. 4). Les éléments Cr, Cu, K, Sr, Y et Zr possèdent un écart-type relatif supérieur à 5%. En utilisant 7 points et un temps par faisceau augmenté à 15 s, le Sr et le Zr passent sous la barre du 5%. Pour le Cu et l'Y, la performance augmente encore visiblement en allant jusqu'à 9 points, et ce nombre élevé de points semble nécessaire pour obtenir une bonne précision pour ces éléments dans cet échantillon.

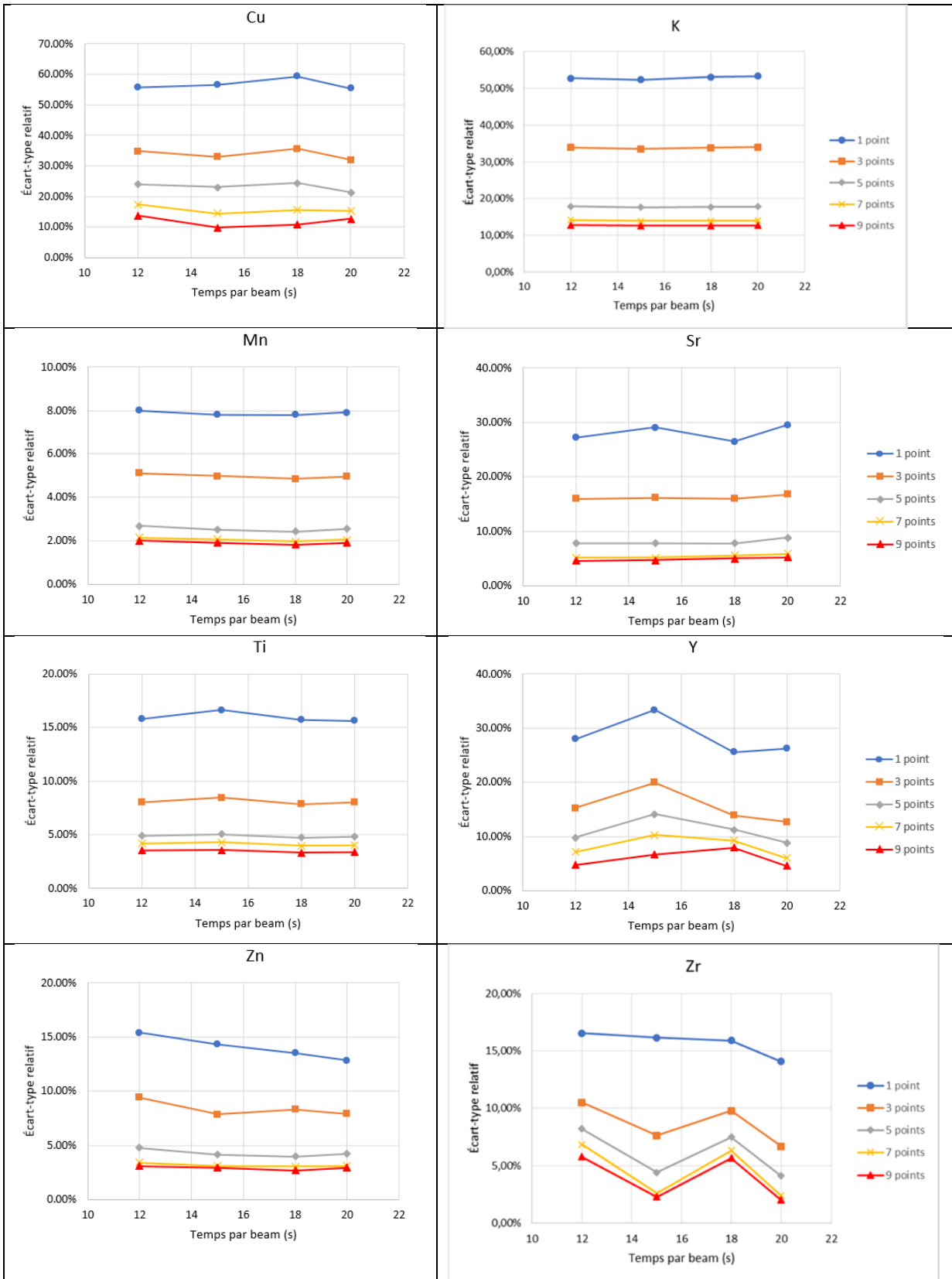


Figure 4. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon 19-GL-2141-A en mode Soil pour l'appareil #1.

L'échantillon 2012-JG-9245-A, la rhyolite, constitue un cas plus facile afin d'obtenir la meilleure précision à partir des mesures pXRF puisque les cristaux sont plus petits et que les concentrations de plusieurs éléments en traces sont élevés. En mode Geochem et avec un temps par faisceau de 5 s, une moyenne de 3 points à des endroits différents de l'échantillon permet d'obtenir un écart-type relatif inférieur à 10% pour les éléments Al, Fe, K, Mn, Si, Ti, Zn et Zr. Seuls les écarts-types relatifs du Ca et du Y demeurent légèrement au-dessus du seuil de 10%. Cependant, avec une moyenne de 9 points à 10 s par faisceau, le Ca et le Y ont un écart-type relatif de 9,5% et 6% respectivement (Fig. 5). Pour le Ca, le gain de précision est toutefois marginal entre 7 points et 9 points.

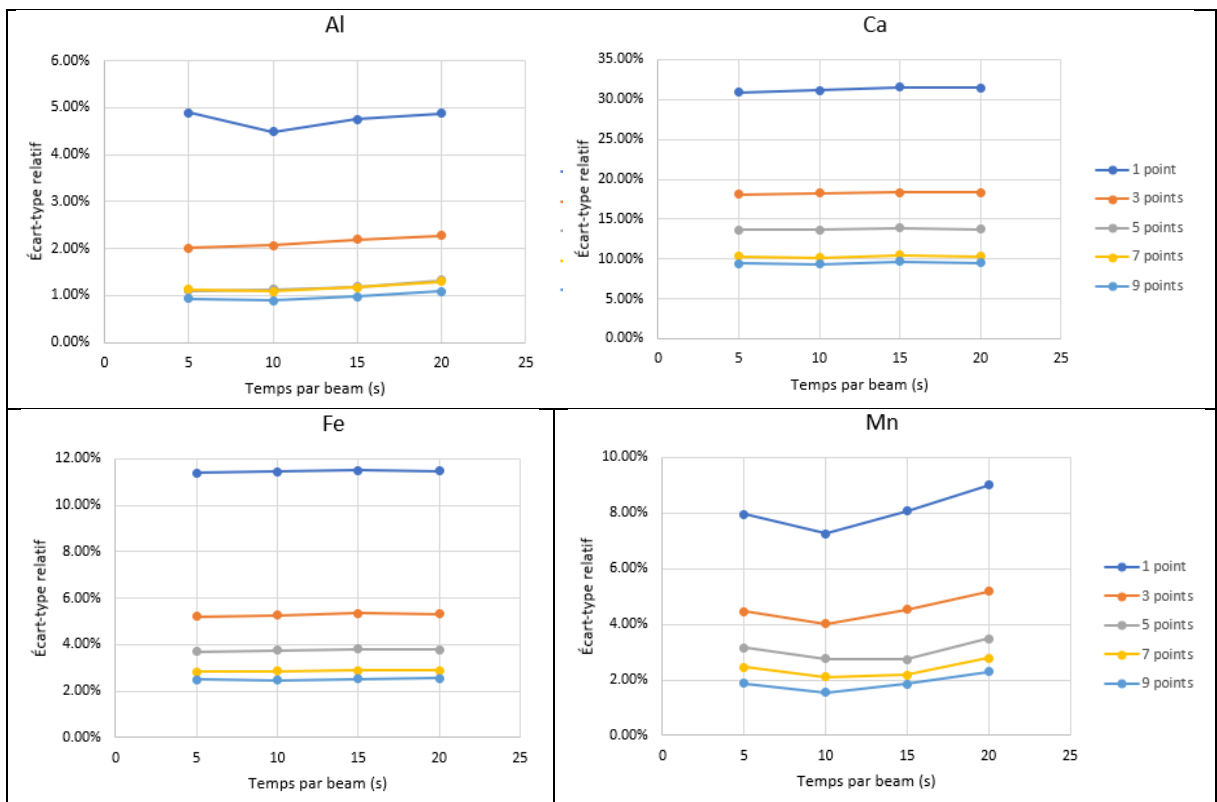


Figure 5. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon 2012-JG-9245-A en mode Geochem pour l'appareil #1.

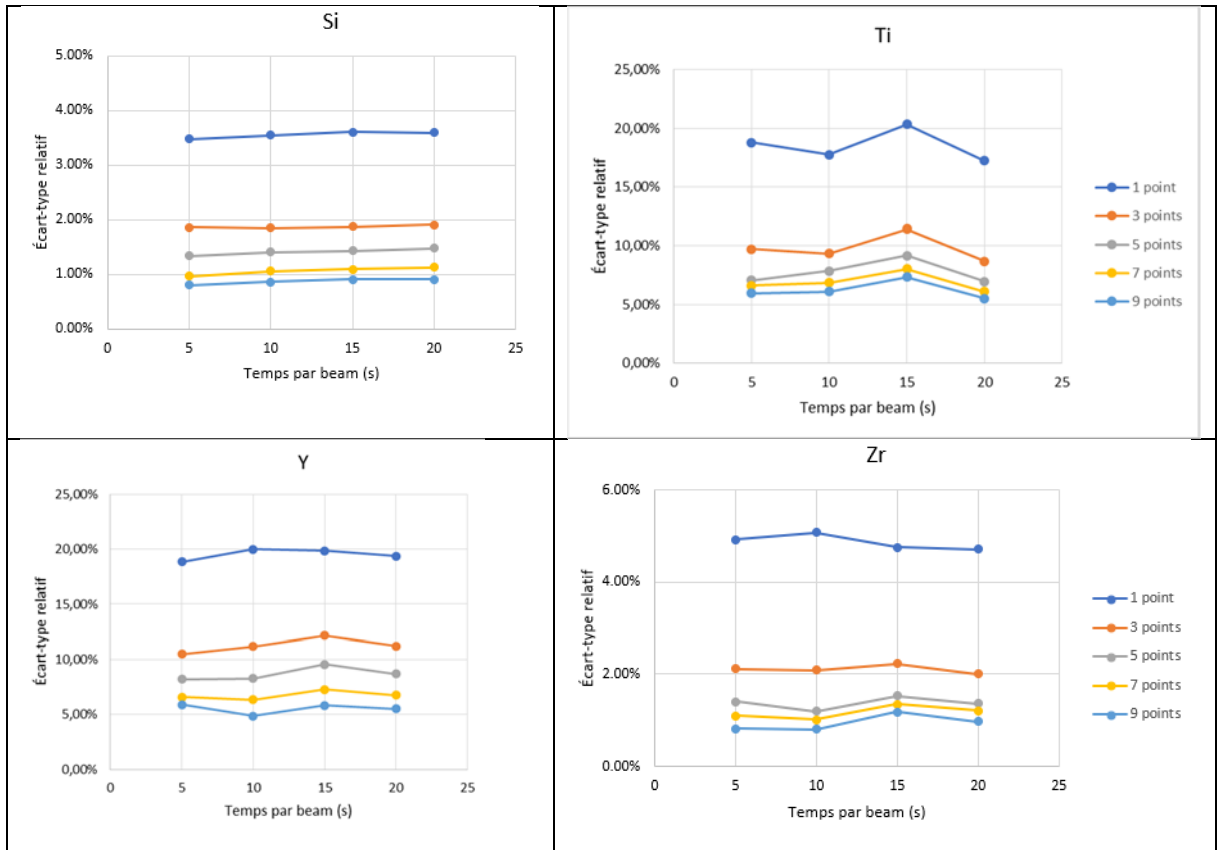


Figure 5, suite et fin.

Sur ce même échantillon, en mode Soil et à un temps par faisceau de 5 s, une moyenne de trois points à des endroits différents de l'échantillon donne un écart-type relatif près de ou inférieur à 10% pour l'ensemble des éléments Fe, K, Mn, Sr, Ti, Y, Zn et Zr. L'Y s'améliore continuellement jusqu'à 9 points. Seuls les écarts-types relatifs du Ca et du Ni sont supérieurs à 10% (Fig. 6). Pour le Ca, la précision continue de s'améliorer jusqu'à 7 points de moyenne. Comme l'échantillon ne provient pas d'une zone minéralisée, le grand écart-type relatif du Ni s'explique probablement par le fait que la concentration est faible et que cet élément réside dans des sulfures disséminés de façon hétérogène dans l'échantillon.

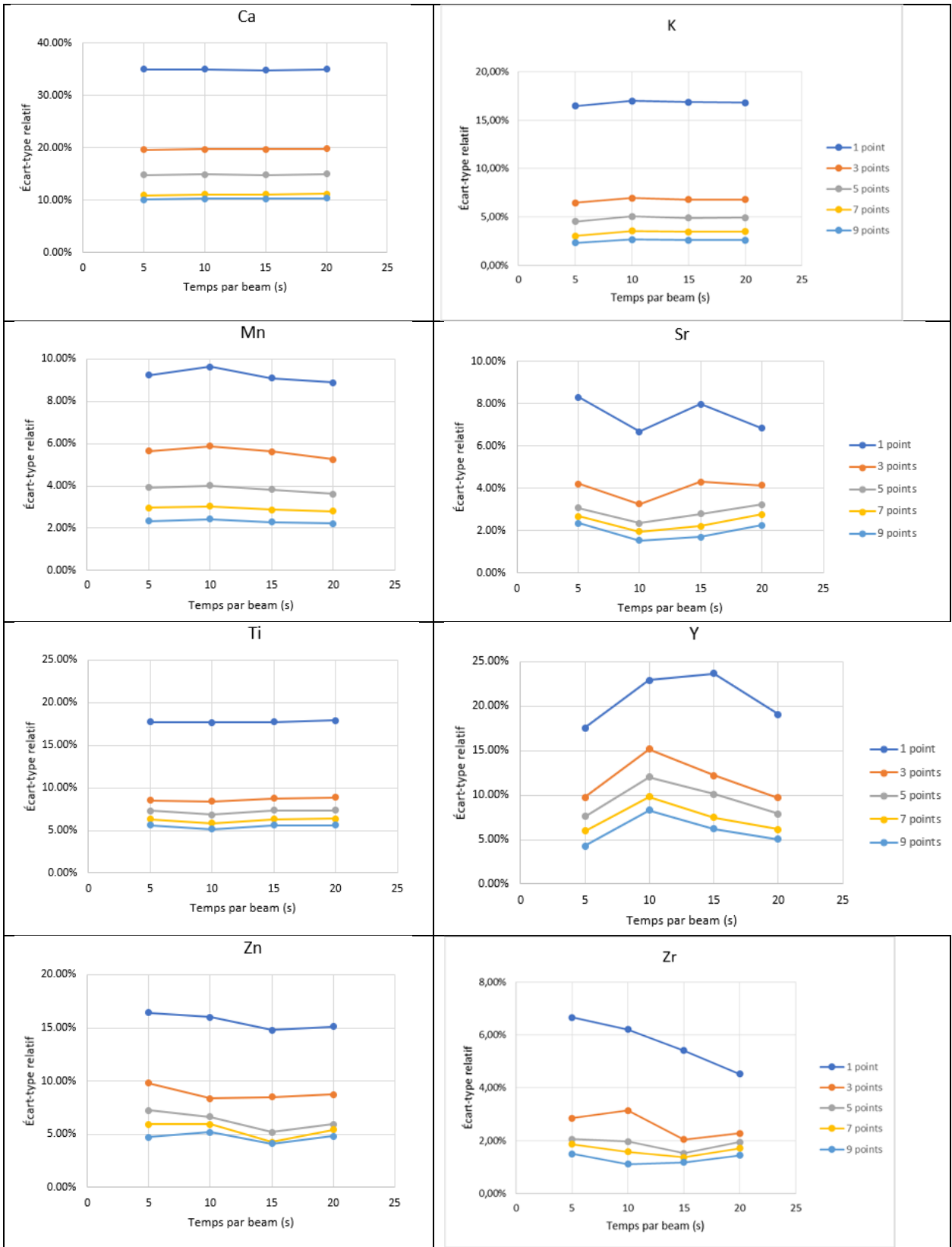


Figure 6. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon 2012-JG-9245-A en mode Soil pour l'appareil #1.

L'échantillon de Spinifex Ridge constitue aussi un cas relativement facile afin d'obtenir une bonne précision d'échantillon à partir des mesures pXRF puisque l'échantillon est relativement homogène. Toutefois la concentration en éléments traces incompatibles est faible. En mode Geochem et avec un temps par faisceau de 5 s, une moyenne de trois points à des endroits différents de l'échantillon permet d'obtenir un écart-type relatif inférieur à 10% pour les éléments Al, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, Y et Zn (Fig. 7); seul l'écart-type relatif du Zr est supérieur au seuil de 10%, en raison de sa faible concentration dans cette komatiite. En augmentant le nombre de points à 9 et le temps par faisceau à 10 s, l'écart-type relatif du Zr diminue à 16%.

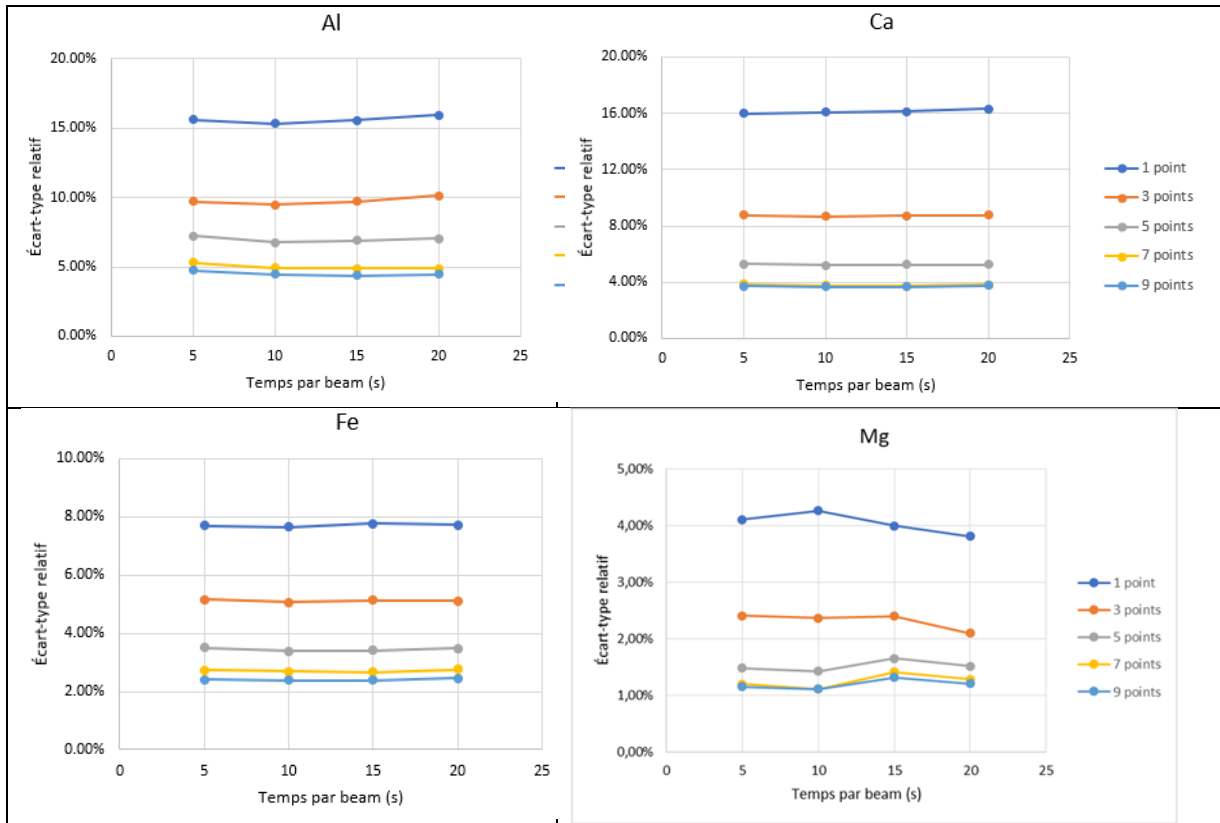


Figure 7. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon de Spinifex Ridge en mode Geochem pour l'appareil #1.

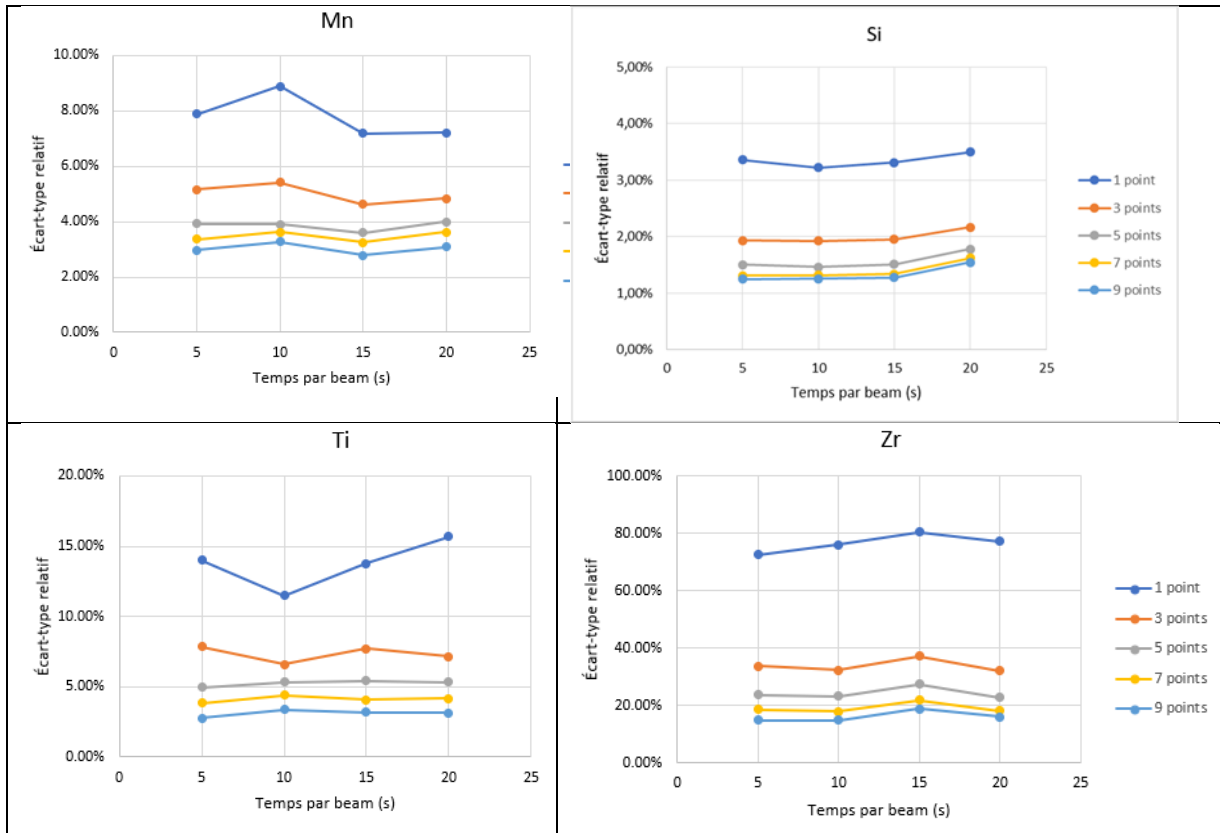


Figure 7, suite et fin.

Sur ce même échantillon, en mode Soil et à un temps par faisceau de 5 s, une moyenne de trois points à des endroits différents de l'échantillon donne un écart-type relatif près ou inférieur à 10% pour les éléments Ca, Fe, Mn, Ni, Sr, Ti et Zn (Fig. 8). Seuls les écarts-types relatifs du Y et du Zr sont supérieurs à 10% à trois points de moyenne, et la précision s'améliore jusqu'à 9 points. Cela s'explique simplement par le fait que ces deux éléments sont présents en très faible quantité dans les roches ultramafiques. Le comportement de ces deux éléments sur la figure 8, où l'écart-type relatif augmente généralement quand on augmente le temps de mesure, est difficile à expliquer; normalement on observe plutôt le contraire ou des courbes plates (exemple, le Zr sur la figure 6).



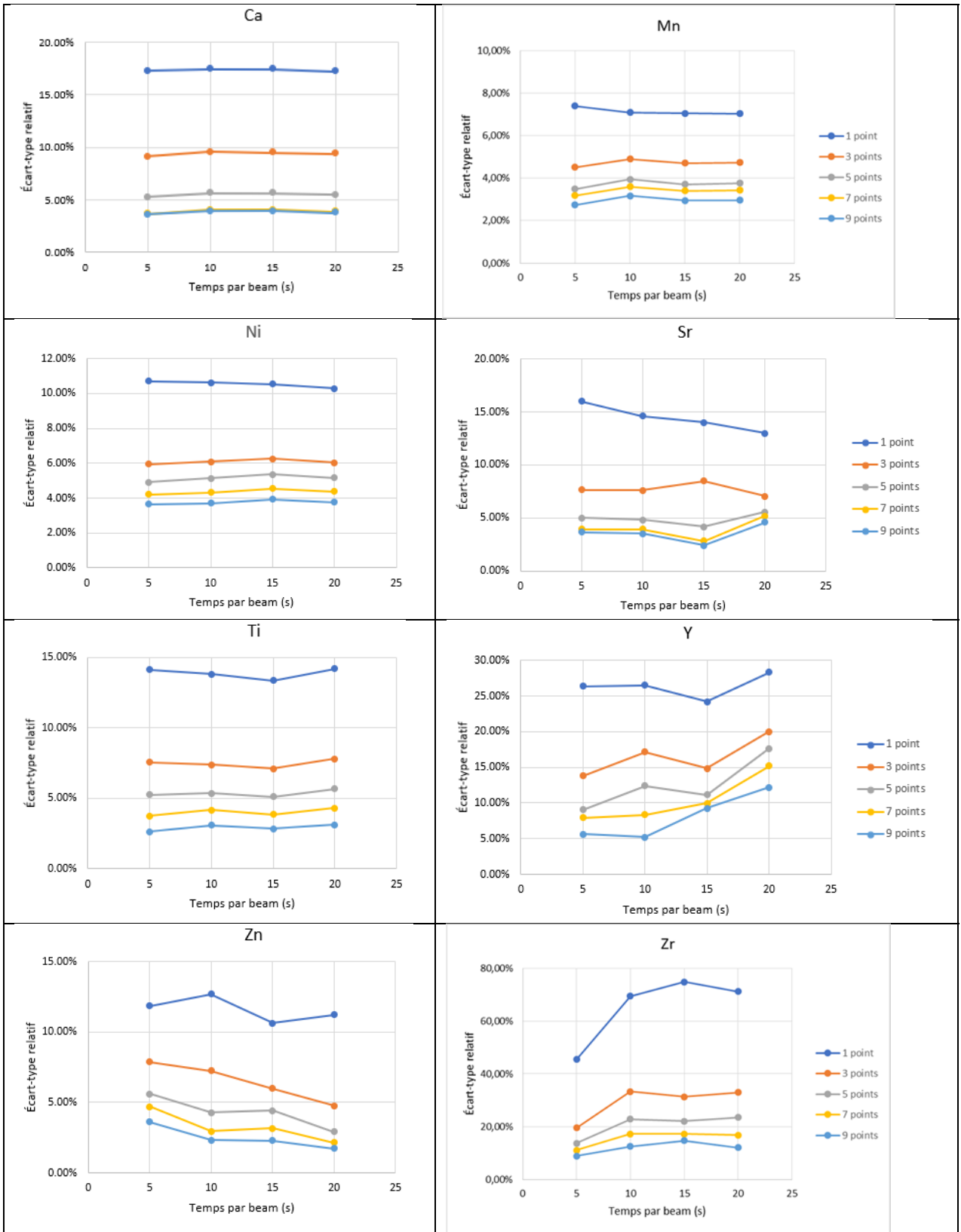


Figure 8. Optimisation du temps de mesure et du nombre de points pour l'échantillon de Spinifex Ridge en mode Soil pour l'appareil #1.

En résumé, en tenant compte des résultats obtenus à l'aide d'échantillons variablement hétérogènes de concentrations élémentaires très variées (de komatiite à rhyolite), une moyenne de cinq points par échantillon dans les deux modes analytiques *pourrait* faire l'affaire pour une majorité d'éléments et une majorité d'échantillons. C'est le type de compromis qui avait été proposé pour l'appareil Delta de l'INRS afin de maintenir un temps total de mesure raisonnable (Ross, 2019). Toutefois, appliquer cette même logique aux appareils Vanta impliquerait de continuer à accepter une erreur élevée sur certains éléments dans certains échantillons. En particulier, des éléments comme l'Y et le Zr sont importants pour classer les roches volcaniques et en déterminer l'affinité magmatique. Or, les Vanta sont plus rapides que le Delta en raison d'améliorations technologiques significatives, incluant un meilleur détecteur. Nous proposons donc, pour les mesures de routine avec les Vanta, de mesurer neuf points par échantillon à des endroits différents avec 10 s par faisceau, dans les deux modes. Ceci implique un temps total d'analyse d'environ 12 minutes par échantillon en incluant les manipulations entre les mesures, ce qui est similaire à ce qui était faisable avec le Delta (Ross et Beaudette, 2011). Dans une journée de travail de 8 heures, près de 40 échantillons pourraient être analysés avec ces paramètres.

### ***Calibration et choix du meilleur mode analytique***

Pour chacun des 20 échantillons dans le jeu de calibration, une moyenne des 30 mesures obtenues par pXRF a été calculée. Puis ces échantillons ont été analysés par géochimie traditionnelle dans un laboratoire commercial (Tableau 3). On peut ensuite mettre en graphique, pour chaque élément, la géochimie traditionnelle et la moyenne pXRF brute de chaque échantillon, et ce, dans les deux modes analytiques (Geochem et Soil). Quand la corrélation entre la géochimie traditionnelle et le pXRF brut est bonne (même si la pente n'est pas 1), on peut utiliser la droite de régression linéaire calculée dans Excel pour déterminer des facteurs de correction qui transforment le pXRF brut en pXRF corrigé (Ross et al., 2014a; Bourke et Ross, 2016; Ross, 2019).

Afin de déterminer quels éléments peuvent être utilisés avec confiance et préféablement dans quel mode, trois critères ont été utilisés : l'équation de la droite de régression (pente et ordonnée à l'origine), le coefficient de détermination ( $R^2$ ), ainsi que le nombre d'échantillons (n) pour lesquels la concentration pXRF brute était supérieure à la limite de détection interne de l'appareil à une majorité d'endroits. Les paramètres idéaux sont une droite ayant une pente (m) de 1, une ordonnée à l'origine (b) de 0, un  $R^2$  près de 1,0 ainsi que tous les échantillons supérieurs à la limite de détection (n=20). Ainsi, pour un élément donné, les graphiques dans les deux modes sont comparés et le mode qui se rapproche le plus des paramètres idéaux est retenu. Pour chaque élément, le même mode a été choisi pour les trois appareils.

Tableau 3. Résultats de géochimie traditionnelle (ICP-OES et ICP-MS) sur les vingt échantillons du jeu de calibration.

|                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | CaO<br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup><br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | MgO<br>(%) | MnO<br>(%) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(%) | SiO <sub>2</sub><br>(%) | TiO <sub>2</sub><br>(%) |
|---------------------------|---------------------------------------|------------|--|-------------------------|------------|------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>08-RR-6624</b>         | 8,9                                   | 0,1        | 1,9  | 1,9                     | 0,8        | 0,05       | 0,01                                 | 82,0                    | 0,10                    |
| <b>08-RR-6627</b>         | 10,0                                  | 1,0        | 3,6  | 3,1                     | 1,2        | 0,05       | <0.01                                | 78,0                    | 0,11                    |
| <b>08-RR-6648</b>         | 13,8                                  | 6,6        | 8,6  | 0,1                     | 6,2        | 0,15       | 0,11                                 | 57,3                    | 1,05                    |
| <b>130-PW-12</b>          | 10,4                                  | 0,2        | 5,6  | 0,2                     | 10,2       | 0,03       | 0,12                                 | 67,7                    | 0,66                    |
| <b>19-GL-2141-A</b>       | 11,5                                  | 11,6       | 11,6   | 0,9                     | 14,2       | 0,17       | 0,10                                 | 44,6                    | 0,87                    |
| <b>19-SL-4051-A</b>       | 10,7                                  | 9,4        | 9,9  | 0,2                     | 9,9        | 0,22       | 0,11                                 | 53,5                    | 0,77                    |
| <b>19-SL-4183-A</b>       | 3,1                                   | 4,0        | 14,8   | 0,1                     | 28,2       | 0,16       | 0,06                                 | 41,2                    | 0,20                    |
| <b>19-SM-6128-A</b>       | 15,2                                  | 8,1        | 15,4   | 0,1                     | 7,6        | 0,23       | 0,29                                 | 44,9                    | 1,95                    |
| <b>2007-JG-5560-A</b>     | 16,7                                  | 4,7        | 8,7  | 0,4                     | 5,3        | 0,12       | 0,19                                 | 54,9                    | 1,13                    |
| <b>2012-JG-9245-A</b>     | 13,9                                  | 2,4        | 4,0  | 0,9                     | 1,0        | 0,09       | 0,08                                 | 70,4                    | 0,38                    |
| <b>DV-0009</b>            | 14,3                                  | 4,4        | 6,8  | 1,2                     | 3,8        | 0,12       | 0,14                                 | 62,2                    | 0,98                    |
| <b>HWZ-010</b>            | 13,1                                  | 0,5        | 6,6  | 1,9                     | 1,1        | 0,23       | 0,07                                 | 70,9                    | 0,36                    |
| <b>MCL-12-09 (337,92)</b> | 14,7                                  | 5,2        | 8,6  | 0,1                     | 5,0        | 0,19       | 0,09                                 | 55,5                    | 0,74                    |
| <b>MCL-12-09 (51,58)</b>  | 16,5                                  | 2,5        | 1,4  | 2,6                     | 0,5        | 0,02       | 0,04                                 | 68,2                    | 0,14                    |
| <b>RO-235</b>             | 6,7                                   | 11,5       | 9,0  | 0,3                     | 20,3       | 0,15       | 0,22                                 | 45,6                    | 0,45                    |
| <b>RO-469-A</b>           | 15,5                                  | 5,1        | 12,8   | 0,1                     | 8,1        | 0,15       | 0,07                                 | 45,9                    | 1,02                    |
| <b>RO-470-A</b>           | 14,5                                  | 11,2       | 13,3   | 0,2                     | 7,0        | 0,20       | 0,06                                 | 48,3                    | 0,90                    |
| <b>RO-471-A</b>           | 13,4                                  | 6,1        | 14,6   | 0,0                     | 7,6        | 0,15       | 0,18                                 | 46,4                    | 2,00                    |
| <b>RO-476-A</b>           | 15,2                                  | 9,4        | 13,4   | 0,3                     | 7,2        | 0,19       | 0,06                                 | 49,7                    | 0,95                    |
| <b>Spinifex Ridge</b>     | 6,0                                   | 6,3        | 10,9   | 0,0                     | 26,9       | 0,15       | 0,02                                 | 42,6                    | 0,31                    |

|                           | As<br>(ppm) | Co<br>(ppm) | Cr<br>(ppm) | Cu<br>(ppm) | Nb<br>(ppm) | Ni<br>(ppm) | Rb<br>(ppm) | S<br>(ppm) | Sr<br>(ppm) |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| <b>08-RR-6624</b>         | LOD         | 0,7         | 205,3       | 58,0        | 23,0        | 12          | 31,5        | 3000       | 23,7        |
| <b>08-RR-6627</b>         | LOD         | 0,5         | 136,8       | <5          | 26,0        | 10          | 59,8        | LOD        | 36,7        |
| <b>08-RR-6648</b>         | LOD         | 42,6        | 136,8       | 44,0        | 9,0         | 70          | 1,1         | 1200       | 61,2        |
| <b>130-PW-12</b>          | 7,0         | 10,7        | 68,4        | 45,0        | 20,0        | 8           | 3,6         | LOD        | 5,1         |
| <b>19-GL-2141-A</b>       | 8,0         | 67,9        | 1300        | 96,0        | 2,0         | 282         | 19,9        | 1500       | 109         |
| <b>19-SL-4051-A</b>       | LOD         | 51,1        | 1437        | 63,0        | 5,0         | 306         | 4,0         | 1200       | 137         |
| <b>19-SL-4183-A</b>       | LOD         | 105         | 615,8       | 28,0        | <1          | 442         | 0,7         | 1200       | 75,6        |
| <b>19-SM-6128-A</b>       | LOD         | 62,2        | 273,7       | 102,0       | 10,0        | 121         | 0,7         | 1400       | 128         |
| <b>2007-JG-5560-A</b>     | 13,0        | 30,6        | 136,8       | 66,0        | 8,0         | 69          | 13,2        | 1500       | 173         |
| <b>2012-JG-9245-A</b>     | LOD         | 4,2         | 136,8       | 42,0        | 9,0         | LOD         | 20,1        | 1800       | 118         |
| <b>DV-0009</b>            | LOD         | 19,6        | 136,8       | 19,0        | 8,0         | 30          | 26,5        | 600        | 102         |
| <b>HWZ-010</b>            | LOD         | 3,0         | 68,4        | 49,0        | 10,0        | LOD         | 37,0        | 5600       | 18,4        |
| <b>MCL-12-09 (337,92)</b> | LOD         | 28,1        | 136,8       | 14,0        | 3,0         | 55          | 1,0         | 1600       | 192         |
| <b>MCL-12-09 (51,58)</b>  | LOD         | 2,8         | LOD         | <5          | <1          | 5           | 58,5        | 300        | 213         |
| <b>RO-235</b>             | LOD         | 65,7        | 2121        | 23,0        | 2,0         | 657         | 6,1         | 2600       | 164         |
| <b>RO-469-A</b>           | 8,0         | 49,4        | 342,1       | 73,0        | 2,0         | 147         | 1,6         | 1500       | 24,5        |
| <b>RO-470-A</b>           | LOD         | 49,0        | 342,1       | 129,0       | 2,0         | 86          | 3,5         | 1600       | 107         |
| <b>RO-471-A</b>           | LOD         | 43,7        | 136,8       | 63,0        | 6,0         | 54          | 0,8         | 800        | 55,4        |
| <b>RO-476-A</b>           | LOD         | 49,2        | 273,7       | 171,0       | 2,0         | 71          | 5,4         | 240        | 91,1        |
| <b>Spinifex Ridge</b>     | LOD         | 96,0        | 2395        | 35,0        | <1          | 1330        | 0,4         | 1500       | 31,1        |

Tableau 3, suite et fin.

|                           | <b>V</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Y</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Zn</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Zr</b><br><b>(ppm)</b> |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>08-RR-6624</b>         | <5                       | 124                      | 6000                      | 324                       |
| <b>08-RR-6627</b>         | <5                       | 182                      | 121                       | 365                       |
| <b>08-RR-6648</b>         | 283                      | 65,5                     | 89                        | 177                       |
| <b>130-PW-12</b>          | 19,0                     | 110                      | 181                       | 362                       |
| <b>19-GL-2141-A</b>       | 249                      | 8,2                      | 73                        | 22,9                      |
| <b>19-SL-4051-A</b>       | 177                      | 16,4                     | 66                        | 84,3                      |
| <b>19-SL-4183-A</b>       | 66                       | 4,2                      | 126                       | 13,8                      |
| <b>19-SM-6128-A</b>       | 318                      | 17,5                     | 110                       | 77,2                      |
| <b>2007-JG-5560-A</b>     | 191                      | 31,8                     | 94                        | 144                       |
| <b>2012-JG-9245-A</b>     | 24                       | 34,6                     | 21                        | 176                       |
| <b>DV-0009</b>            | 133                      | 32,6                     | 205                       | 188                       |
| <b>HWZ-010</b>            | LOD                      | 21,4                     | 3210                      | 174                       |
| <b>MCL-12-09 (337,92)</b> | 167                      | 17,7                     | 303                       | 81,6                      |
| <b>MCL-12-09 (51,58)</b>  | 14,0                     | 2,0                      | 37                        | 62,6                      |
| <b>RO-235</b>             | 115                      | 9,0                      | 63                        | 50,8                      |
| <b>RO-469-A</b>           | 269                      | 17,3                     | 88                        | 58,3                      |
| <b>RO-470-A</b>           | 282                      | 19,9                     | 87                        | 50,5                      |
| <b>RO-471-A</b>           | 402                      | 40,1                     | 98                        | 138                       |
| <b>RO-476-A</b>           | 304                      | 20,7                     | 76                        | 53,3                      |
| <b>Spinifex Ridge</b>     | 125                      | 7,2                      | 45                        | 14,2                      |

Les figures 9 et 10 montrent des exemples d'éléments corrigibles, dans le meilleur mode analytique. Bien que certains éléments montrent une forte corrélation entre le pXRF brut et la géochimie traditionnelle, ce qui suggère qu'une calibration secondaire est peu nécessaire, la calibration sera tout de même appliquée à tous les éléments « corrigibles » par soucis d'uniformité.

Certains éléments ont été jugés non utilisables, étant donné que la corrélation entre la géochimie traditionnelle et le pXRF était trop faible (Figs. 11, 12).

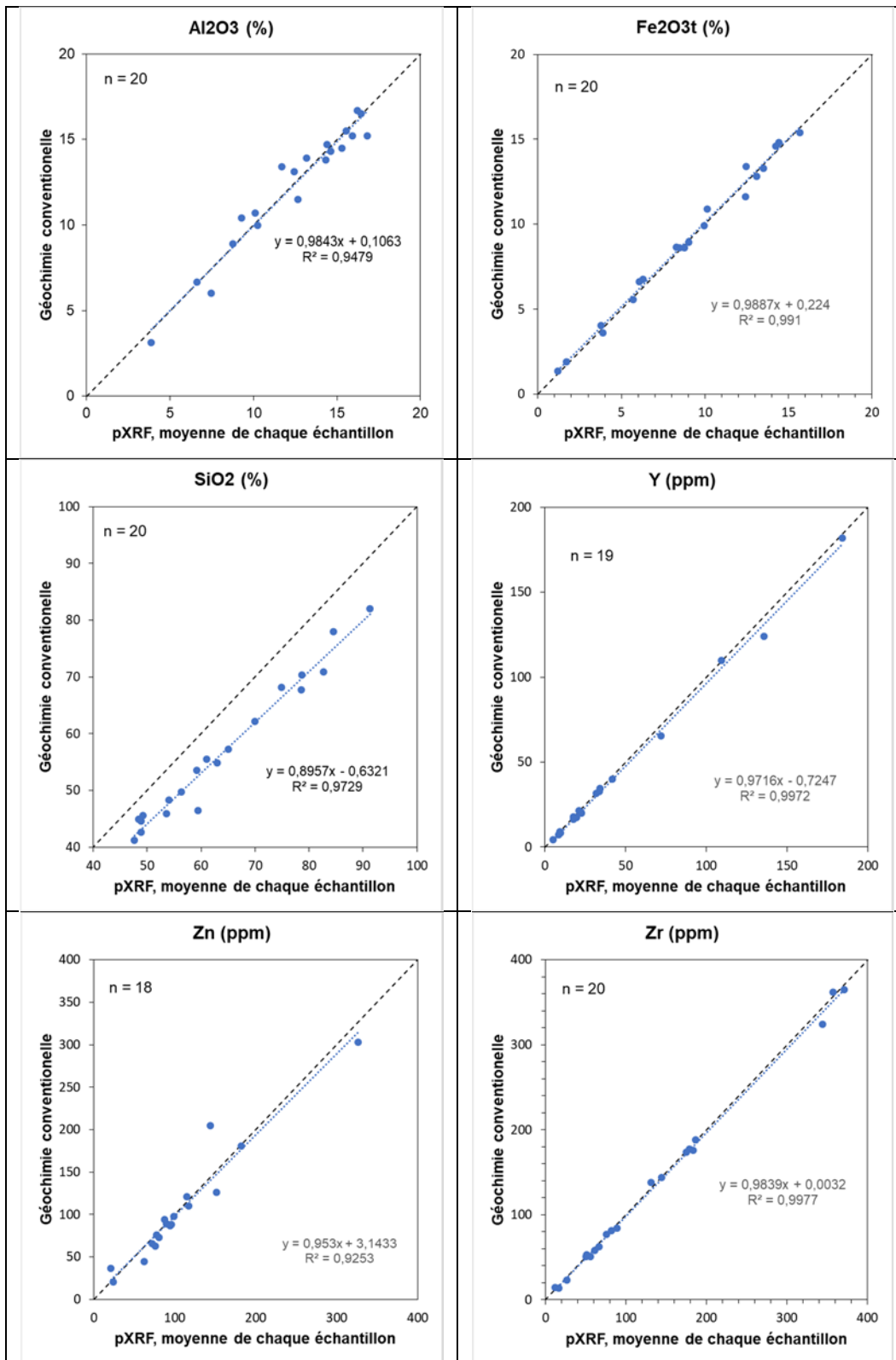


Figure 9. Exemples de courbes de calibration en mode Geochem (appareil 1). L'axe horizontal montre la moyenne des données pXRF brutes pour chaque échantillon.

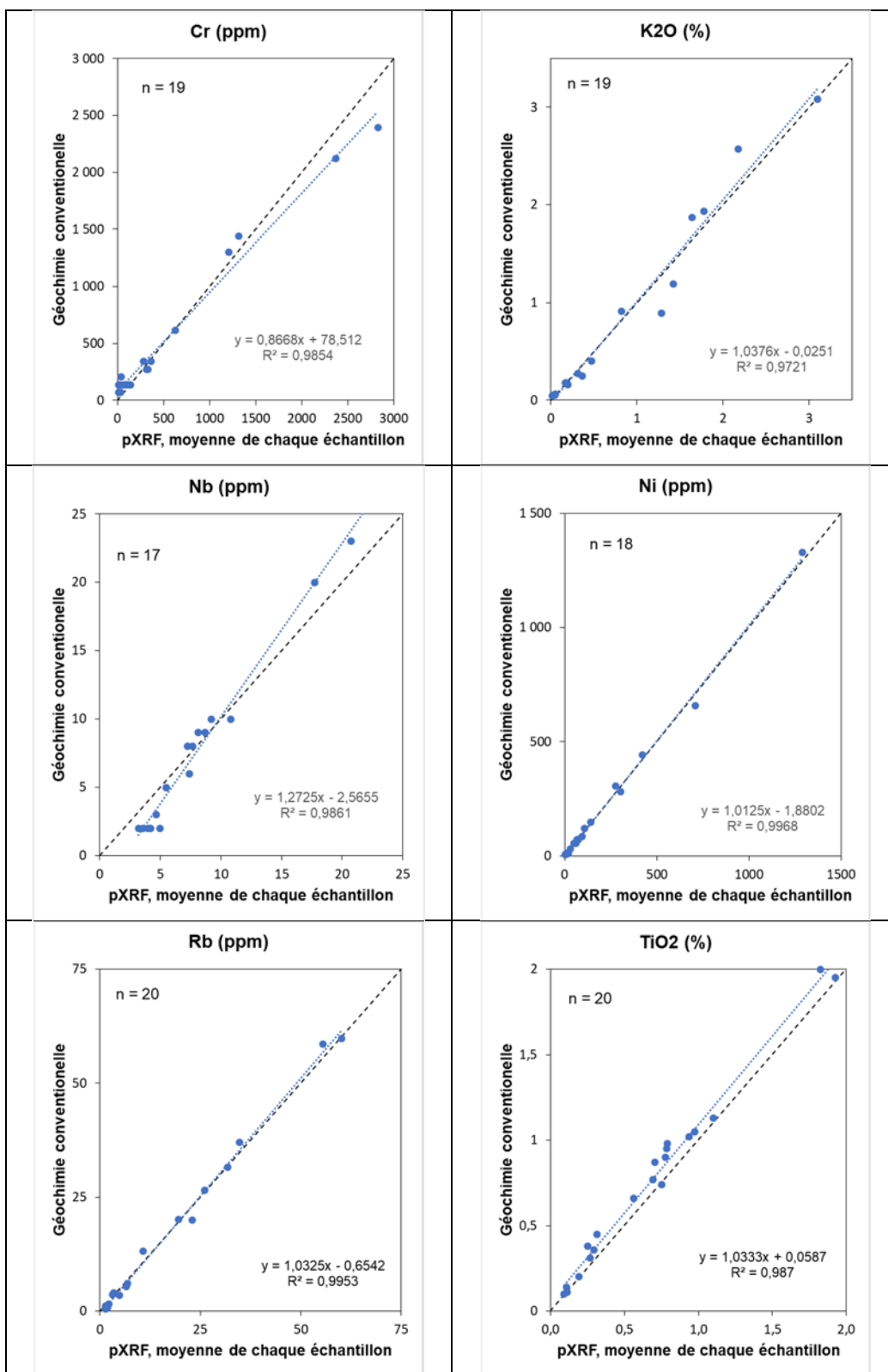


Figure 10. Exemples de courbes de calibration en mode Soil (appareil 1). L'axe horizontal montre la moyenne des données pXRF brutes pour chaque échantillon.

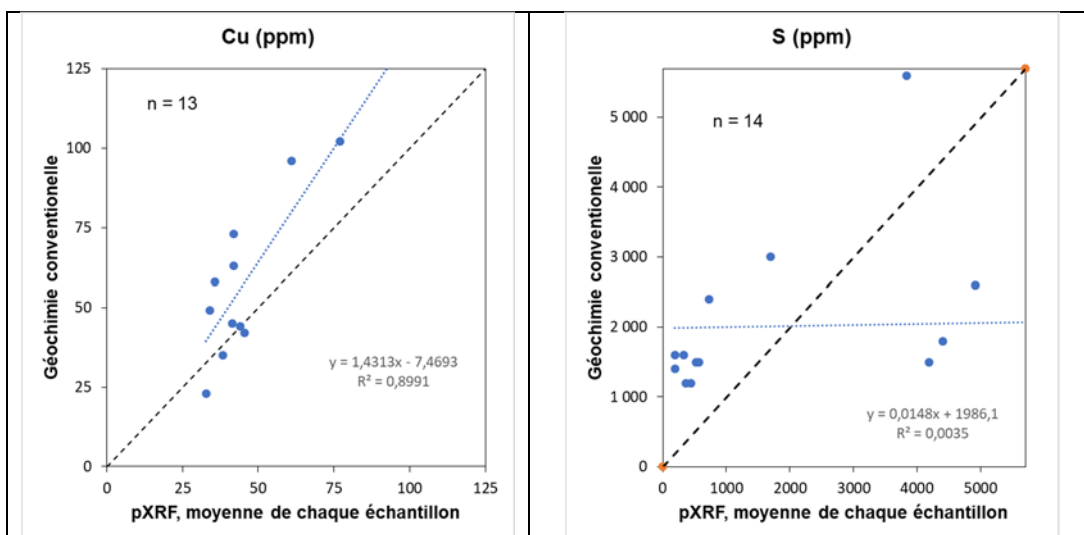


Figure 11. Exemples de tentatives de calibration en mode Geochem (appareil 1) pour des éléments qui s'avèrent inutilisables (par exemple, le soufre) ou qui sont mieux dans l'autre mode (par exemple, le Cu). L'axe horizontal montre la moyenne des données pXRF brutes pour chaque échantillon.

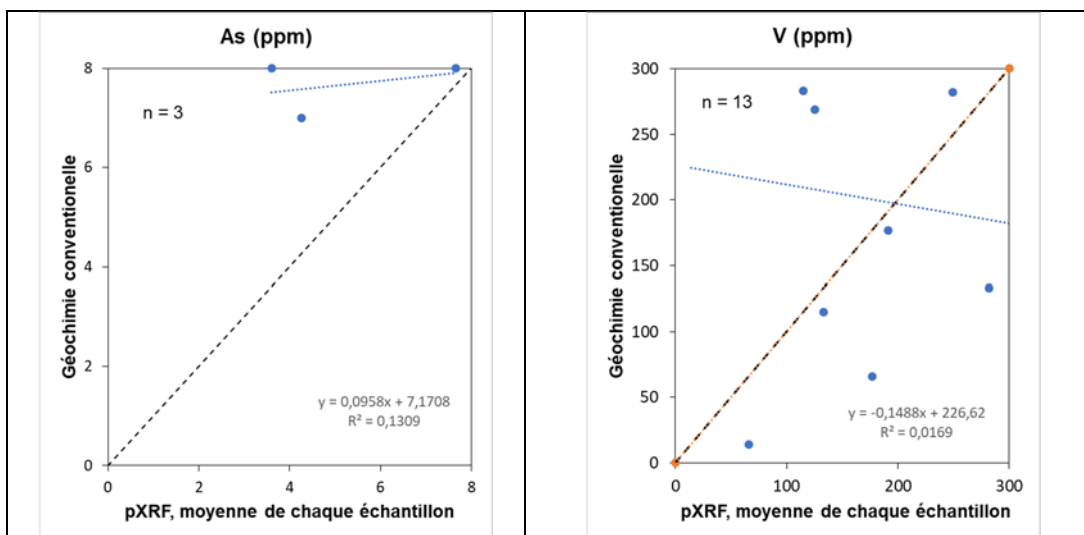


Figure 12. Exemples de tentatives de calibration en mode Soil (appareil 1) pour des éléments qui s'avèrent inutilisables (par exemple, l'As) ou qui sont mieux dans l'autre mode (par exemple, le V). L'axe horizontal montre la moyenne des données pXRF brutes pour chaque échantillon.

Les tableaux 4, 5, et 6 présentent une synthèse de la calibration pour les trois appareils.

Tableau 4. Résumé des régressions linéaires entre la géochimie traditionnelle et le pXRF brut pour l'appareil 1 (# de série 820357).

| Élément                             | Mode    | n  | m      | b       | R <sup>2</sup> | Utilisable                      |
|-------------------------------------|---------|----|--------|---------|----------------|---------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)  | Geochem | 20 | 0,9843 | 0,1063  | 0,9479         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Geochem | 20 | 1,0123 | 0,1848  | 0,9917         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Soil    | 20 | 0,7716 | 0,3543  | 0,9788         | Mieux en Geochem                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Geochem | 20 | 0,9887 | 0,224   | 0,991          | Oui                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Soil    | 20 | 0,6266 | 1,7558  | 0,9756         | Mieux en Geochem                |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Geochem | 13 | 0,9411 | 0,1169  | 0,9947         | Mieux en Soil                   |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Soil    | 19 | 1,0376 | -0,0251 | 0,9721         | Oui                             |
| MgO (%)                             | Geochem | 16 | 0,7946 | 1,6692  | 0,9942         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Geochem | 20 | 1,002  | 0,0098  | 0,9842         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Soil    | 20 | 0,9043 | 0,0143  | 0,9569         | Mieux en Geochem                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Geochem | 17 | 1,0338 | -0,0124 | 0,9239         | Oui                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Soil    | 17 |        |         |                | Non                             |
| SiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 0,8957 | -0,6321 | 0,9729         | Oui                             |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 1,1754 | -0,0247 | 0,9742         | Mieux en Soil                   |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Soil    | 20 | 1,0333 | 0,0587  | 0,987          | Oui                             |
| As (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Co (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Cr (ppm)                            | Geochem | 15 | 0,9537 | 90,365  | 0,9886         | Mieux en Soil                   |
| Cr (ppm)                            | Soil    | 19 | 0,8668 | 78,512  | 0,9854         | Oui                             |
| Cu (ppm)                            | Geochem | 13 | 1,4313 | -7,4693 | 0,8991         | Mieux en Soil                   |
| Cu (ppm)                            | Soil    | 17 | 1,4225 | 2,5262  | 0,9422         | Oui, maximum 175 ppm            |
| Nb (ppm)                            | Geochem | 9  | 1,122  | 2,4756  | 0,9935         | Mieux en Soil                   |
| Nb (ppm)                            | Soil    | 17 | 1,2725 | -2,5655 | 0,9861         | Oui                             |
| Ni (ppm)                            | Geochem | 17 | 0,9347 | -1,8206 | 0,9958         | Mieux en Soil                   |
| Ni (ppm)                            | Soil    | 19 | 1,0127 | -2,0245 | 0,9969         | Oui, maximum 1400 ppm           |
| Rb (ppm)                            | Geochem | 13 | 0,9245 | 0,6319  | 0,9944         | Mieux en Soil                   |
| Rb (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0325 | -0,6542 | 0,9953         | Oui                             |
| S (ppm)                             |         |    |        |         |                | Non                             |
| Sr (ppm)                            | Geochem | 20 | 1,0025 | 1,6158  | 0,9819         | Oui                             |
| Sr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0657 | -3,05   | 0,9847         | Mieux en Geochem                |
| V (ppm)                             | Geochem | 14 | 1,2641 | -50,678 | 0,9546         | Oui, mais interférence possible |
| V (ppm)                             | Soil    | 17 |        |         |                | Non                             |
| Y (ppm)                             | Geochem | 19 | 0,9716 | -0,7247 | 0,9972         | Oui                             |
| Y (ppm)                             | Soil    | 20 | 1,1645 | -2,756  | 0,9985         | Mieux en Geochem                |
| Zn (ppm)                            | Geochem | 18 | 0,953  | 3,1433  | 0,9253         | Oui jusqu'à 400 ppm             |
| Zn (ppm)                            | Soil    | 18 | 0,9064 | 8,4655  | 0,9126         | Mieux en Geochem, max 400 ppm   |
| Zr (ppm)                            | Geochem | 20 | 0,9839 | 0,0032  | 0,9977         | Oui                             |
| Zr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,1074 | -1,4478 | 0,9965         | Mieux en Geochem                |



Tableau 5. Résumé des régressions linéaires entre la géochimie traditionnelle et le pXRF brut pour l'appareil 2 (# de série 840226).

| Élément                             | Mode    | n  | m      | b       | R <sup>2</sup> | Utilisable                      |
|-------------------------------------|---------|----|--------|---------|----------------|---------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)  | Geochem | 20 | 0,9944 | 0,1011  | 0,9472         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Geochem | 20 | 1,0323 | -0,0237 | 0,9859         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Soil    | 20 | 0,783  | 0,2948  | 0,9708         | Mieux en Geochem                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Geochem | 20 | 0,9882 | 0,2837  | 0,9891         | Oui                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Soil    | 20 | 0,6377 | 1,7629  | 0,978          | Mieux en Geochem                |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Geochem | 11 | 0,9991 | 0,099   | 0,9965         | Mieux en Soil                   |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Soil    | 19 | 1,0471 | -0,0246 | 0,9705         | Oui                             |
| MgO (%)                             | Geochem | 19 | 0,8412 | 0,8846  | 0,9943         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Geochem | 20 | 1,0099 | 0,0085  | 0,9809         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Soil    | 20 | 0,9224 | 0,0151  | 0,9586         | Mieux en Geochem                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Geochem | 17 | 1,0251 | -0,0042 | 0,8679         | Oui                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Soil    | 17 |        |         |                | Non                             |
| SiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 0,8772 | 0,5059  | 0,9714         | Oui                             |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 1,1718 | -0,0231 | 0,9756         | Mieux en Soil                   |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Soil    | 20 | 1,0244 | 0,0627  | 0,9828         | Oui                             |
| As (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Co (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Cr (ppm)                            | Geochem | 16 | 0,9641 | 81,598  | 0,9888         | Mieux en Soil                   |
| Cr (ppm)                            | Soil    | 19 | 0,852  | 76,675  | 0,9901         | Oui                             |
| Cu (ppm)                            | Geochem | 12 | 1,4982 | -10,73  | 0,9105         | Non                             |
| Cu (ppm)                            | Soil    | 16 | 1,3593 | 6,4244  | 0,9206         | Oui, maximum 175 ppm            |
| Nb (ppm)                            | Geochem | 8  | 1,1113 | 2,9939  | 0,9962         | Mieux en Soil                   |
| Nb (ppm)                            | Soil    | 17 | 1,2858 | -2,7603 | 0,9931         | Oui                             |
| Ni (ppm)                            | Geochem | 17 | 0,9364 | -6,3014 | 0,9953         | Mieux en Soil                   |
| Ni (ppm)                            | Soil    | 18 | 1,0401 | -4,8725 | 0,9962         | Oui, maximum 1400 ppm           |
| Rb (ppm)                            | Geochem | 13 | 0,9814 | -0,3133 | 0,9946         | Mieux en Soil                   |
| Rb (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0332 | -0,4216 | 0,9955         | Oui                             |
| S (ppm)                             |         |    |        |         |                | Non                             |
| Sr (ppm)                            | Geochem | 20 | 0,9795 | 2,6111  | 0,9949         | Oui                             |
| Sr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0414 | -1,3951 | 0,9883         | Mieux en Geochem                |
| V (ppm)                             | Geochem | 14 | 1,011  | 0,9473  | 0,9546         | Oui, mais interférence possible |
| V (ppm)                             | Soil    | 17 | 2,7965 | -39,317 | 0,9273         | Non                             |
| Y (ppm)                             | Geochem | 19 | 0,9646 | -0,5226 | 0,9968         | Oui                             |
| Y (ppm)                             | Soil    | 20 | 1,1793 | -2,2149 | 0,9971         | Mieux en Geochem                |
| Zn (ppm)                            | Geochem | 20 | 0,9312 | 2,286   | 0,9819         | Oui jusqu'à 400 ppm             |
| Zn (ppm)                            | Soil    | 18 | 1,0414 | 0,9534  | 0,9273         | Mieux en Geochem, max 400 ppm   |
| Zr (ppm)                            | Geochem | 20 | 1,0038 | -0,2996 | 0,9972         | Oui                             |
| Zr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0998 | 0,0172  | 0,9952         | Mieux en Geochem                |

Tableau 6. Résumé des régressions linéaires entre la géochimie traditionnelle et le pXRF brut pour l'appareil 3 (# 807198).

| Élément                             | Mode    | n  | m      | b       | R <sup>2</sup> | Utilisable                      |
|-------------------------------------|---------|----|--------|---------|----------------|---------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)  | Geochem | 20 | 1,0108 | -0,0075 | 0,9417         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Geochem | 20 | 1,0289 | 0,1139  | 0,9907         | Oui                             |
| CaO (%)                             | Soil    | 20 | 0,7662 | 0,3633  | 0,9759         | Mieux en Geochem                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Geochem | 20 | 0,9884 | 0,2167  | 0,9906         | Oui                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> (%) | Soil    | 20 | 0,6361 | 1,8238  | 0,976          | Mieux en Geochem                |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Geochem | 14 | 1,0015 | 0,0786  | 0,9958         | Mieux en Soil                   |
| K <sub>2</sub> O (%)                | Soil    | 19 | 1,0538 | -0,0315 | 0,9706         | Oui                             |
| MgO (%)                             | Geochem | 18 | 0,8282 | 1,1408  | 0,9932         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Geochem | 20 | 1,0016 | 0,0096  | 0,9795         | Oui                             |
| MnO (%)                             | Soil    | 20 | 0,9028 | 0,016   | 0,9594         | Mieux en Geochem                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Geochem | 17 | 0,9797 | -0,0033 | 0,9007         | Oui                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)   | Soil    | 17 |        |         |                | Non                             |
| SiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 0,8824 | 0,2662  | 0,9744         | Oui                             |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Geochem | 20 | 1,1575 | -0,018  | 0,9756         | Mieux en Soil                   |
| TiO <sub>2</sub> (%)                | Soil    | 20 | 1,0108 | 0,0701  | 0,9859         | Oui                             |
| As (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Co (ppm)                            |         |    |        |         |                | Non                             |
| Cr (ppm)                            | Geochem | 15 | 0,952  | 89,064  | 0,9883         | Mieux en Soil                   |
| Cr (ppm)                            | Soil    | 19 | 0,8709 | 80,137  | 0,988          | Oui                             |
| Cu (ppm)                            | Geochem | 13 | 1,3914 | -6,4424 | 0,9425         | Mieux en Soil                   |
| Cu (ppm)                            | Soil    | 18 | 1,29   | 8,7266  | 0,9417         | Oui, maximum 175 ppm            |
| Nb (ppm)                            | Geochem | 9  | 1,0904 | 2,7473  | 0,9953         | Mieux en Soil                   |
| Nb (ppm)                            | Soil    | 17 | 1,3468 | -3,0833 | 0,9851         | Oui                             |
| Ni (ppm)                            | Geochem | 17 | 0,9416 | -3,5349 | 0,9957         | Mieux en Soil                   |
| Ni (ppm)                            | Soil    | 18 | 1,0297 | -1,8229 | 0,9956         | Oui, maximum 1400 ppm           |
| Rb (ppm)                            | Geochem | 12 | 0,9883 | -0,1679 | 0,9946         | Mieux en Soil                   |
| Rb (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,0439 | -0,5075 | 0,9933         | Oui                             |
| S (ppm)                             |         |    |        |         |                | Non                             |
| Sr (ppm)                            | Geochem | 20 | 1,0004 | 0,9808  | 0,9845         | Oui                             |
| Sr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,078  | -3,057  | 0,9868         | Mieux en Geochem                |
| V (ppm)                             | Geochem | 14 | 1,0025 | -14,048 | 0,9652         | Oui, mais interférence possible |
| V (ppm)                             | Soil    | 17 | 2,7407 | -31,24  | 0,9233         | Non                             |
| Y (ppm)                             | Geochem | 19 | 0,9487 | -0,8543 | 0,9969         | Oui                             |
| Y (ppm)                             | Soil    | 20 | 1,206  | -2,6883 | 0,9958         | Mieux en Geochem                |
| Zn (ppm)                            | Geochem | 18 | 0,9778 | 0,3104  | 0,9387         | Oui jusqu'à 400 ppm             |
| Zn (ppm)                            | Soil    | 18 | 0,9956 | 2,458   | 0,9056         | Mieux en Geochem, max 400 ppm   |
| Zr (ppm)                            | Geochem | 20 | 1,0008 | -1,6763 | 0,9974         | Oui                             |
| Zr (ppm)                            | Soil    | 20 | 1,1533 | -1,2139 | 0,9968         | Mieux en Geochem                |

## Discussion et conclusions

### *Optimisation des mesures*

Cette étude a permis d'optimiser simultanément le temps de mesure par faisceau et le nombre de points par échantillon pour les mesures *in situ* sur les roches tranchées ou en cube avec trois des appareils Vanta du MERN. Un temps de mesure très court, soit **10 s par faisceau**, ou 30 s de mesures par point au total (pour chaque mode), suffit dans un contexte où la précision d'échantillon, et non la précision analytique, est le paramètre d'intérêt.

C'est plutôt sur le nombre de points par échantillon qu'il faut jouer. Une moyenne de cinq points par échantillon pourrait être un compromis acceptable pour la plupart des éléments dans la plupart des échantillons, *si* l'objectif principal était de diminuer au maximum le temps total de mesure.

Toutefois, nous proposons plutôt d'aller à **neuf points** de moyenne pour les mesures de routine. En effet, nos tests ont montré que certains éléments importants comme l'Y et le Zr continuaient de s'améliorer dans certains échantillons jusqu'à neuf points. L'augmentation du nombre de points de 5 à 9 devrait permettre de mieux discriminer les lithologies entre elles en diminuant la variabilité des données sur des diagrammes tels que Zr versus Y ou Al/Zr versus Ti/Zr.

Il est vraisemblable que davantage de points seraient encore mieux pour la précision d'échantillon, tel que montré par Bourke et Ross (2016), toutefois on se heurte à des considérations pratiques. Un très grand nombre de points demanderait des échantillons plus gros, davantage de préparation à la scie, et davantage de temps de mesure total par échantillon. Mesurer neuf points dans les deux modes permettra de conserver un temps total d'une dizaine de minutes par échantillon pour les appareils Vanta, c.-à-d. un temps similaire à ce qui a été fait pour le Delta (Ross et Beaudette, 2011). Un tel temps total par échantillon permettra d'analyser environ 40 échantillons par jour dans le laboratoire de terrain.

### *Calibration secondaire et choix du meilleur mode*

Le mode Geochem(3beam) des Vanta constitue une grande amélioration par rapport au mode MiningPlus du Delta, qui fonctionnait aussi sur la base des paramètres fondamentaux. Grâce à des améliorations d'équipement, de logiciel, et de calibration primaire en usine, plus d'éléments en traces sont mesurés et certains problèmes analytiques ont été réglés. Nous avons donc espoir que le mode Geochem pourrait être suffisant, sans l'utilisation du mode Soil en plus. Mais comme le mode Soil est disponible sur les Vanta du MERN, nous l'avons aussi testé.

Après évaluation détaillée des deux modes et une réflexion sur l'utilisation des données pXRF directement sur le terrain, le Nb a fait pencher la balance en faveur de

l'emploi des deux modes. Cet élément est inclus dans le diagramme Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de Winchester et Floyd (1977), un diagramme qui permet de donner un nom aux roches volcaniques (basalte, andésite, dacite, rhyolite...) même en présence d'altération hydrothermale, puisqu'il repose sur deux ratios d'éléments immobiles (Fig. 13).

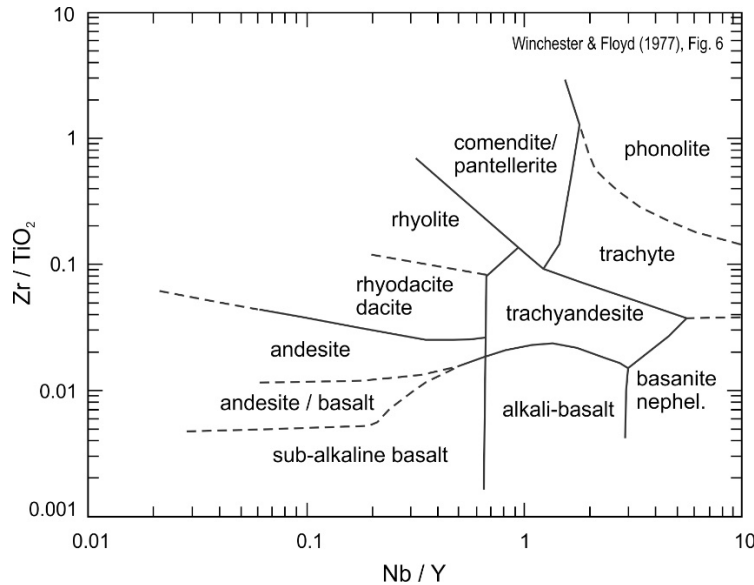


Figure 13. Diagramme Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de Winchester et Floyd (1977). Une version plus moderne est proposée par Pearce (1996).

En mode Geochem sur les Vanta, seulement 8 ou 9 échantillons (selon l'appareil) sur les 20 du jeu de calibration ont pu être analysés pour le Nb, soit seulement les plus felsiques (Tableaux 4-6). En mode Soil par contre, tous les échantillons ont donné des valeurs de Nb au pXRF (3 étaient sous la limite de détection de la géochimie conventionnelle, donc n = 17 sur le graphique; Fig. 10). Ceci montre que la limite de détection du pXRF en mode Soil est significativement plus basse, possiblement de l'ordre de 2-3 ppm (contre environ 8 ppm en mode Geochem), et donc que plus d'échantillons inconnus, incluant probablement plusieurs basaltes, donneront des valeurs de Nb en utilisant le mode Soil. Dans la mesure où l'axe Nb/Y sert seulement d'indicateur d'alcalinité sur le diagramme de Winchester et Floyd (1977), si on assume qu'on est typiquement dans les séries subalcalines dans le socle rocheux québécois, l'important est simplement d'avoir une valeur de Nb à mettre en graphique, la précision n'est pas critique pour donner un nom préliminaire à la roche sur le terrain, et on peut vivre avec des valeurs près de la limite de détection dans les basaltes.

Une fois qu'on recrute le mode Soil pour obtenir une approximation du Nb, on se doit de comparer les deux modes pour tous les éléments pour lesquels c'est possible, et on réalise que le mode Soil est préférable pour plusieurs autres éléments (Tableaux 4, 5 et 6). Ceci inclus le Ti, un élément très utilisé pour la discrimination lithologique. En bref,

l'utilisation consécutive des deux modes analytiques permet d'obtenir davantage d'éléments et optimise la qualité des données, dans le cadre de projets de cartographie du socle rocheux.

Notons que certains éléments auraient pu se passer de calibration secondaire, la calibration primaire en usine donnant déjà une pente spectaculairement proche de 1,0 et une ordonnée à l'origine proche de zéro sur les régressions linéaires de la géochimie conventionnelle versus pXRF brut (exemple, Al ou Zr, Fig. 9). D'autres éléments ont clairement besoin de calibration secondaire pour obtenir des valeurs fiables pour des mesures *in situ* dans nos roches (exemple, Nb et Si, Fig. 9-10). Afin d'éviter toute confusion, nous proposons de corriger tous les éléments (Tableaux 3 à 5).

### ***Delta versus Vanta***

On peut comparer les appareils Delta et les Vanta du même fabricant sur plusieurs points : précision, exactitude et nombre d'éléments corrigibles.

Les nouveaux appareils Vanta, on l'a vu, sont plus rapides que les Delta, permettant de passer de 5 points à 9 points de mesure par échantillon dans les deux modes analytiques, tout en gardant un temps de mesure total d'une dizaine de minutes par échantillon. Ajouter davantage de points dans la moyenne de chaque échantillon permettra d'améliorer la précision d'échantillon et de réduire le 'bruit' (variabilité) sur les graphiques, ce qui donnera une meilleure classification de terrain.

Les Vanta montrent aussi une meilleure exactitude que les Delta. En effet, la pente de la droite de régression entre le pXRF brut et la géochimie traditionnelle est proche de 1 pour plusieurs éléments avec les Vanta, montrant que la calibration en usine a été bien faite et que les conditions analytiques – utilisation de tranches de roches, moyenne de plusieurs points – sont optimales. Toutefois, en détail, des calibrations secondaires sont encore nécessaires pour éliminer les biais systématiques qui subsistent pour certains éléments, et aussi pour niveler les données entre les trois appareils Vanta du MERN.

En combinant les deux modes analytiques du Vanta, 19 éléments et oxydes sont jugés calibrables (corrigibles), alors que le total était de 16 sur le Delta (Ross, 2019). Les trois 'nouveaux' éléments et oxydes corrigibles sont Cu, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V. Dans le cas du Cu, la courbe de calibration est seulement valide jusqu'à 175 ppm, puisqu'aucun échantillon minéralisé n'est inclus dans le jeu de calibration (pour la même raison, la calibration du Ni s'étend seulement jusqu'à 1400 ppm et celle du Zn jusqu'à 400 ppm). Pour le V, il faut encore faire attention aux interférences analytiques, qui ne semblent pas entièrement réglées.

Enfin, les limites de détection du Vanta restent à quantifier avec une base de données plus importante, mais à première vue, le Vanta semble avoir de meilleures limites de détection que les Delta pour plusieurs éléments et oxydes. Dans les mesures de routine, il y aura donc moins de 'LOD' qu'avant pour plusieurs éléments, surtout en faisant une moyenne de 9 points. Ces meilleures limites de détection donnent accès à de nouveaux diagrammes

géochimiques directement sur le terrain, dont le diagramme cationique de classification de Jensen (1976), permettant de distinguer les komatiites et les basaltes komatiitiques des autres types de roches volcaniques (Fig. 14). Un autre diagramme s'ajoutant à l'arsenal est le Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de Winchester et Floyd (1977), ou encore la version plus moderne proposée par Pearce (1996).

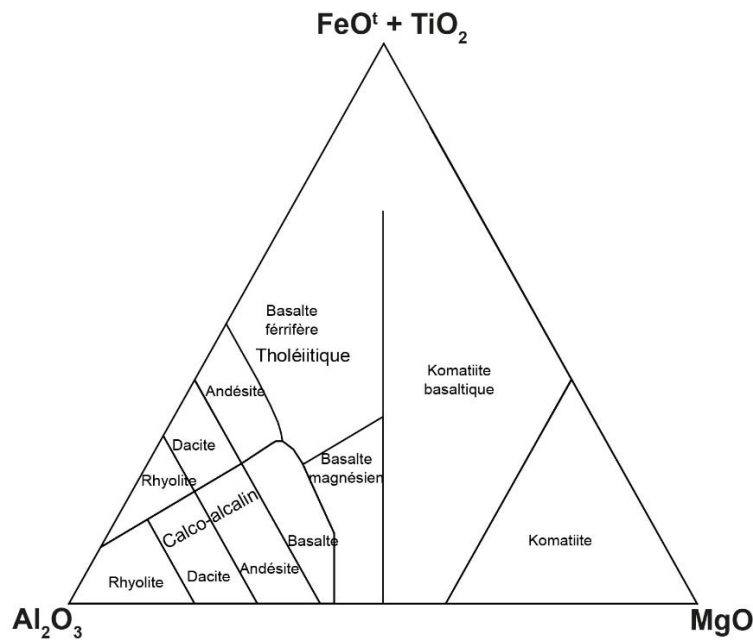


Figure 14. Diagramme cationique de Jensen (1976).

### *Conclusions et suivi*

Les deux objectifs de l'étude de mise en service des analyseurs pXRF Vanta du MERN ont été entièrement atteints. D'abord, l'exercice d'optimisation du temps de mesure et du nombre de points nous permet de recommander de mesurer 9 points à 10 s par faisceau, dans les deux modes analytiques, pour chaque échantillon, lors de mesures de routine d'échantillons du socle rocheux. Ensuite, l'exercice de calibration montre que les éléments et oxydes suivants sont calibrables (corrigeables) en mode Geochem :  $Al_2O_3$ , CaO,  $Fe_2O_3$ , MgO, MnO,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ , Sr, V, Y, Zn et Zr. Les éléments et oxydes suivants sont calibrables en mode Soil :  $K_2O$ ,  $TiO_2$ , Cr, Cu, Nb, Ni, et Rb.

Suite à cette étude, les analyseurs Vanta sont maintenant prêts à être déployés sur les équipes de cartographie du socle du MERN œuvrant dans les roches volcaniques et dans les roches intrusives à grains fins. Nous recommandons les travaux de suivants après le premier été de déploiement (2021) :

- Estimer des limites de détection des appareils Vanta en se basant sur un grand jeu de données (plusieurs centaines d'échantillons);
- Valider les calibrations secondaires en comparant les données pXRF corrigées avec la géochimie conventionnelle sur quelques centaines d'échantillons inconnus et au besoin, ajuster les calibrations;
- Tester aussi les analyseurs sur des intrusions à grains moyens.

## Références

- Ahmed A, Crawford AJ, Leslie C, Phillips J, Wells T, Garay A, Hood SB, Cooke DR (2019) Assessing copper fertility of intrusive rocks using field portable X-ray fluorescence (pXRF) data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 20:81-97
- Arne DC, Mackie RA, Jones SA (2014) The use of property-scale portable X-ray fluorescence data in gold exploration: advantages and limitations. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:233-244
- Beaudette M (2021) *Volcanologie, stratigraphie et géochimie du Groupe de Parent, Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava*. Mémoire de maîtrise, INRS, 128 p.
- Beaudette M, Bilodeau C, Mathieu G (2020) *Géologie de la région du lac Parent, Orogène de l'Ungava, Nunavik, Québec, Canada*. Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles, BG 2020-04, 1 plan.
- 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* 16:147-157
- Fajber R, Simandl GJ (2011) Evaluation of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits using portable X-ray fluorescence (XRF) instruments. British Columbia Geological Survey, *Geological Fieldwork: A Summary of Field Activities and Current Research 2011*, Paper 2012-1, p. 199-210
- Fisher LA, Gazley MF, Baensch A, Barnes SJ, 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
- Frahm E (2017) First hands-on tests of an Olympus Vanta portable XRF analyzer to source Armenian obsidian artefacts. *IAOS Bulletin* 58:8-23
- Gazley MF, Vry JK, du Plessis E, Handler MR (2011) Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 110:74-80
- Glanzman RK, Closs LG (2007) Field Portable X-Ray Fluorescence Geochemical Analysis – Its Contribution to Onsite Real-time Project Evaluation. *Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, pp. 291-301
- Hall GEM, Buchar A, Bonham-Carter G (2013) Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses; Phase I. Report for CAMIRO Project 10E01, 112 p.
- Hall, GEM, Bonham-Carter GF, Buchar A (2014) Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:99-123
- Hughes R, Barker SLL (2018) Using portable XRF to infer adularia halos within the Waihi Au-Ag system, New Zealand. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 18:97-108
- Jensen LS (1976) A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. Ontario Geological Survey, *Miscellaneous Paper* 66, 22 p.
- Lemière B (2018) A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 188:350-363



- Le Vaillant M, Barnes SJ, Fisher L, Fiorentini ML, Caruso S (2014) Use and calibration of portable X-Ray fluorescence analysers: application to lithogeochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:199-209
- Le Vaillant M, Barnes SJ, Fiorentini ML, Santaguida F, Törmänen T (2016) Effects of hydrous alteration on the distribution of base metals and platinum group elements within the Kevitsa magmatic nickel sulphide deposit. *Ore Geology Reviews* 72: 128-148
- McNulty BA, Fox N, Berry RF, Gemmill JB (2018) Lithological discrimination of altered volcanic rocks based on systematic portable X-ray fluorescence analysis of drill core at the Myra Falls VHMS deposit, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* 193:1-21
- McNulty BA, Fox N, Gemmill JB (2020) Assessing hydrothermal alteration intensity in volcanic-hosted massive sulfide systems using portable X-ray fluorescence analysis on drill core: an example from Myra Falls, Canada. *Economic Geology* 115:443-453
- Pearce JA (1996) A user's guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman DA (ed) Trace element geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulphide exploration. Geological Association of Canada, Short Course Notes Volume 12, pp 79-113
- Piercey SJ, Devine MC (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 lithogeochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:139-148
- Quiniou, T, Laperche, V (2014). Laperche iron in laterite ore (New Caledonia) An assessment of field-portable X-ray fluorescence analysis for nickel and service. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:245-255
- Ross P-S (2019) Domaine Nord : protocole analytique pXRF pour utilisation pendant l'été 2019. Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles, MB 2019-04, 34 p.
- Ross P-S, Beaudette M (2021) Potentiel des analyseurs pXRF pour la cartographie régionale du socle rocheux au MERN : résultat d'un test dans le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava. Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles, MB 2021-05, 37 p.
- Ross PS, 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* 53:93–111.
- Ross P-S, Bourke A, Fresia B (2014a) Improving lithological discrimination in exploration drillcores using portable X-ray fluorescence measurements: (1) testing three Olympus InnovX analysers on unprepared cores: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:171-185
- Ross P-S, Bourke A, Fresia B (2014b) Improving lithological discrimination in exploration drillcores using portable X-ray fluorescence measurements: (2) applications to the Zn-Cu Matagami mining camp, Canada: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 14:187-196
- 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* 111:561-1574
- Schnitzler N, Ross P-S, Gloaguen E (2019) Using machine learning to estimate a key missing geochemical variable in mining exploration: application of the Random Forest algorithm to multi-sensor core logging data. *Journal of Geochemical Exploration* 205:article 106344
- Simandl GJ, Stone RS, Paradis S, Fajber R, Reid HM, Grattan K (2013) An assessment of a handheld X-ray fluorescence instrument for use in exploration and development with an emphasis on REEs and related specialty metals. *Mineralium Deposita* 49:999-1012

- Sterk R, Gazley MF, Wood MP, Collins KS, Collis G (2018) Maximising the value of portable XRF data in exploration: An example from Marirongoe, Mozambique. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 18:142-154
- Winchester JA, Floyd PA (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20:325-343
- Zhang W, Lentz DR, Charnley BE (2017) Petrogeochemical assessment of rock units and identification of alteration/mineralization indicators using portable X-ray fluorescence measurements: Applications to the Fire Tower Zone (W-Mo-Bi) and the North Zone (Sn-ZnIn), Mount Pleasant deposit, New Brunswick, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* 177:61–72

## Annexe 1 : Protocole d'analyse 2021

Imprimer ce document pour chaque journée et cocher les étapes lorsque complétées.

Généralités :

- ✓ Toujours vérifier que le contact entre la roche (ou le standard/blanc de silice) et l'analyseur est ferme (pas d'espace vide) avant de débuter la mesure ;
- ✓ Soulever l'échantillon pour le déplacer afin de ne pas abîmer la mince et fragile fenêtre de plastique de l'analyseur;
- ✓ Noter toute activité dans un fichier Excel : numéro d'échantillon (ou le standard/blanc de silice), mode d'analyse, date, numéro de la mesure (un nombre), temps par faisceau. Garder la surface de travail propre.

Matin :

- Vérifier que la date est correcte (\*\*important\*\*)
- Sélectionner le mode « Geochem »
- Vérifier les temps par faisceaux (10 s max pour les 3 faisceaux)
- Faire 1 mesure sur le blanc de silice
- Vérifier les éléments suivants (si les concentrations dépassent le seuil maximal, nettoyer la surface et recommencer) :

| Éléments à vérifier | Al  | Ca | K   | Mg  | Mn   | Ti  | Fe | Cr  | Cu   | Nb  | Ni  | Rb  | Sr  | V   | Y   | Zn  | Zr |
|---------------------|-----|----|-----|-----|------|-----|----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Seuil maximal (ppm) | LOD | 84 | LOD | LOD | 74,4 | LOD | 48 | LOD | 13,2 | LOD | LOD | 2,4 | LOD | LOD | 4,8 | 9,6 | 12 |

- Faire 5 mesures consécutives sur le standard
- Faire 9 mesures sur chaque échantillon en déplaçant l'échantillon d'une case à chaque fois (en se référant au quadrillé au fond de la station de travail). Inscrire le numéro d'échantillon analysé dans la note exigée avant chaque analyse. S'assurer de noter la date, le numéro de mesure et le numéro d'échantillon dans le fichier de suivi
- Faire 5 mesures sur le standard à la fin de la session du matin

Après-midi

- Sélectionner le mode « Soil »
- Vérifier les temps par faisceaux (10 s max pour les 3 faisceaux)
- Faire 1 mesure sur le blanc de silice
- Vérifier les éléments suivants (si les concentrations dépassent le seuil maximal, nettoyer la surface et recommencer) :

| Éléments à vérifier | K   | Ti   | Cr  | Cu  | Nb  | Ni  | Rb  |
|---------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Seuil maximal (ppm) | LOD | 13,2 | 7,2 | 9,6 | 7,2 | LOD | 2,4 |

- Faire 5 mesures consécutives sur le standard
- Faire 9 mesures sur chaque échantillon en déplaçant l'échantillon d'une case à chaque fois (en se référant au quadrillé au fond de la station de

travail). Inscrire le numéro d'échantillon analysé dans la note exigée avant chaque analyse. S'assurer de noter la date, le numéro de mesure et le numéro d'échantillon dans le fichier de suivi.

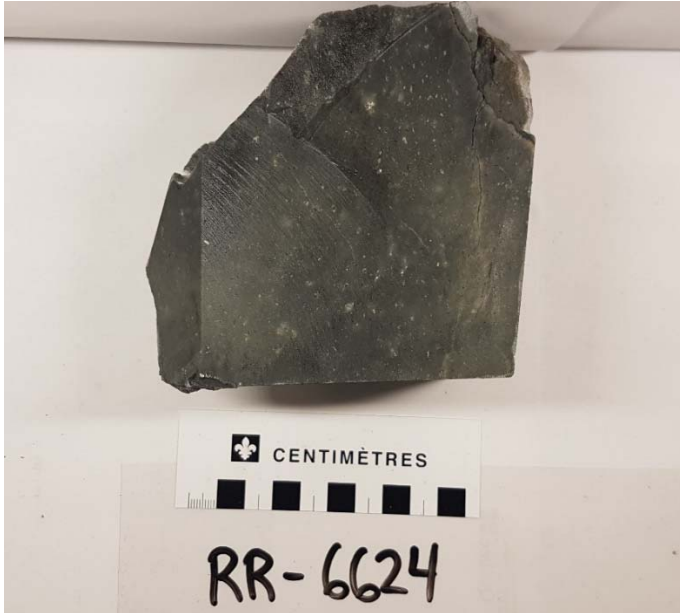
- Faire 5 mesures sur le standard

#### Fin de journée

- Exporter les analyses de la journée
- Copier/coller les résultats d'analyse dans le fichier « Base de donnée\_pXRF ».

## Annexe 2 : Liste des échantillons de calibration

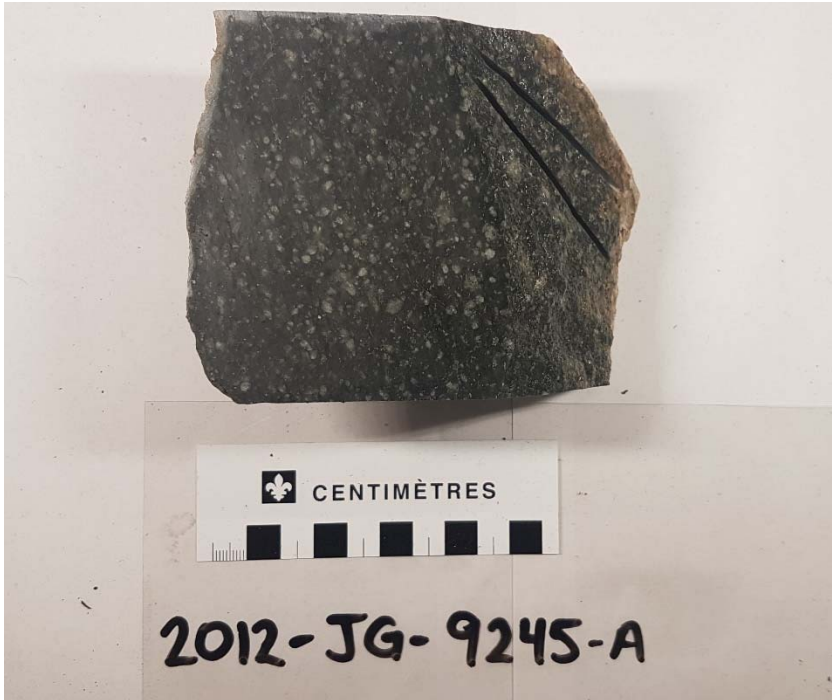
**1- RR-6624** : Rhyolite massive de couleur gris clair à matrice aphanitique avec 5% de phénocristaux de feldspath/amygdules de quartz de 1-3 mm. Présence de 0.5% pyrite disséminée de <1 mm.



**2- 08-RR-6627** : Rhyolite bréchique de couleur gris-verdâtre à matrice aphanitique. Présence de <1% d'amygdules de carbonate.



**3- 2012-JG-9245-A** : Rhyolite légèrement foliée de couleur gris verdâtre avec 10% de phénocristaux de feldspath et quartz de 2 à 4 mm dans une matrice aphanitique. Présence de 5% d'amygdules de carbonate et environ 1% de grains de pyrite de 0.5 à 2 mm.



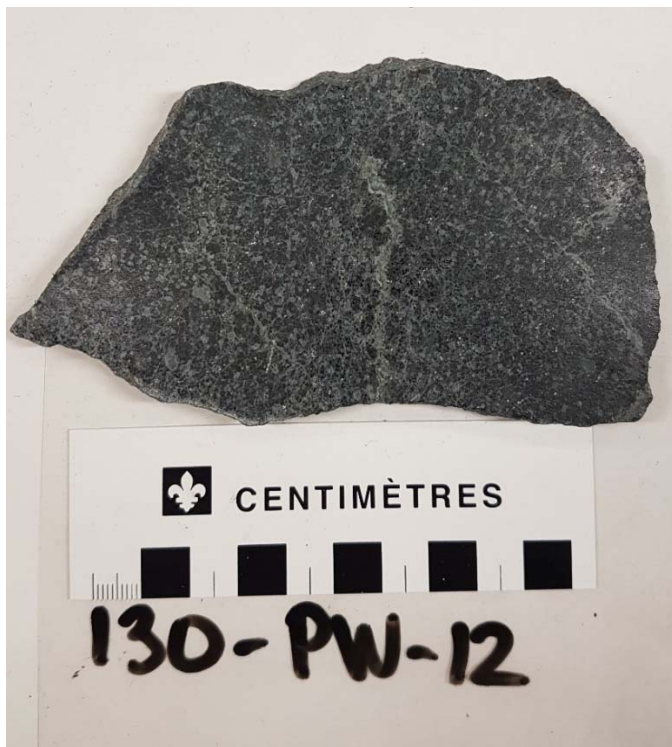
**4- HWZ-010** : Rhyolite aphyrique de couleur gris moyen verdâtre massive et homogène possédant une matrice aphanitique avec 1-2% sulfures fins disséminés ou en amas millimétriques.



**5- MCL-12-09 (51,58 m) :** Intrusion felsique finement grenue de couleur gris claire verdâtre hétérogène et faiblement foliée. 2% de veinules de chlorite et carbonate. De la chlorite est également présente en grains millimétriques disséminés.



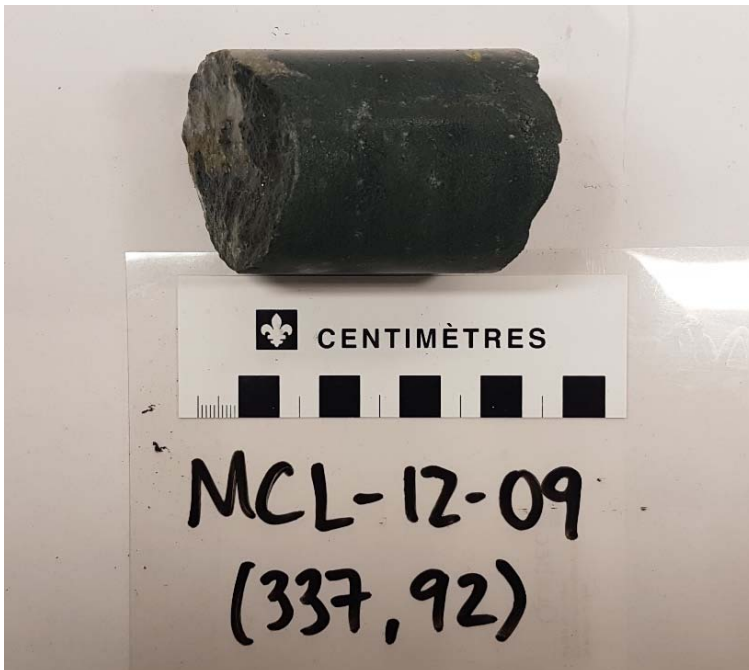
**6- 130-PW-12 :** Dacite de couleur gris moyen verdâtre hétérogène et légèrement foliée avec matrice très finement grenue. 5-10% de phénocristaux de feldspath et quartz de 1-6 mm. 2% veinules de quartz.



**7- 1994-DV-0009** : Dacite de couleur gris foncé avec 3-4% de phénocristaux de feldspath et quartz de 1 à 2 mm, amygdules de feldspath, d'amphibole et traces de calcite dans une matrice aphanitique. Quelques (<1%) veinules de quartz. Faible réaction au HCl.



**8- MCL-12-09 (337,92 m)** : Andésite moyennement foliée de couleur gris moyen verdâtre possédant une matrice aphanitique et environ 1% de phénocristaux de quartz et feldspath de 0.5 à 1 mm et 2% amygdules de carbonates. Forte réaction au HCL.





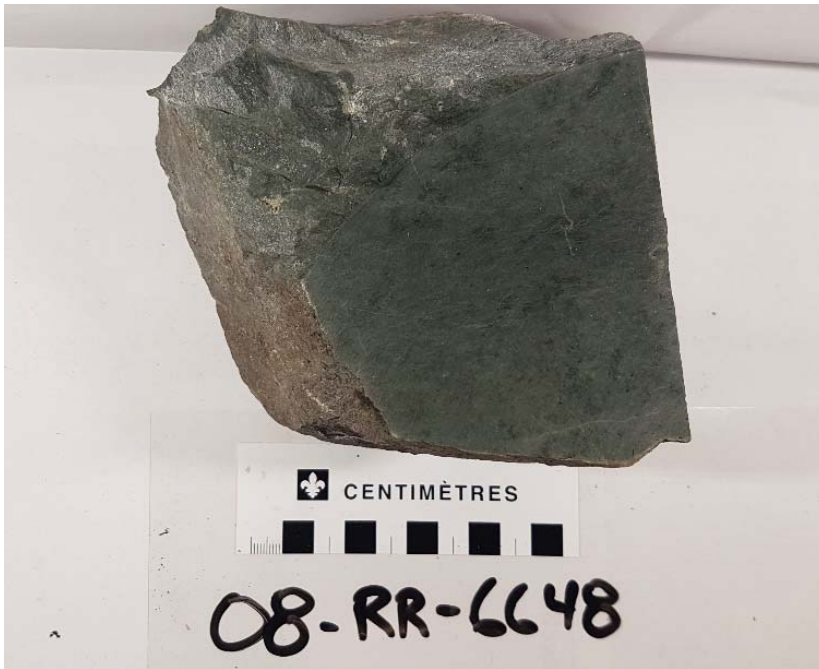
**9- 2007-JG-5560** : Andésite coussinée de couleur gris verdâtre avec micro-amygdales de quartz de <math><0.5\text{ mm}</math> et possédant une texture sphérolitique. Présence de traces de sulfures disséminés et réagit faiblement au HCl.



**10- 19-SL-4051-A** : Andésite moyennement schisteuse de couleur gris foncée verdâtre à texture amygdalaire et porphyrique. 5% amygdules de carbonates très réactifs au HCl et 5-10% de phénocristaux de feldspath et de hornblende. La matrice est aphanitique et chloritisée.



**11- 08-RR-6648** : Andésite de couleur gris à gris clair possédant une matrice aphanitique. Présence de quelques phénocristaux de 2-5 mm d'un minéral mafique faiblement magnétique. 1% veinules de quartz et faible réaction au HCl.



**12- 19-SM-6128-A** : Basalte de couleur gris pâle verdâtre à matrice aphanitique légèrement schisteuse et amygdalaire. 1-2% amygdules de carbonates.



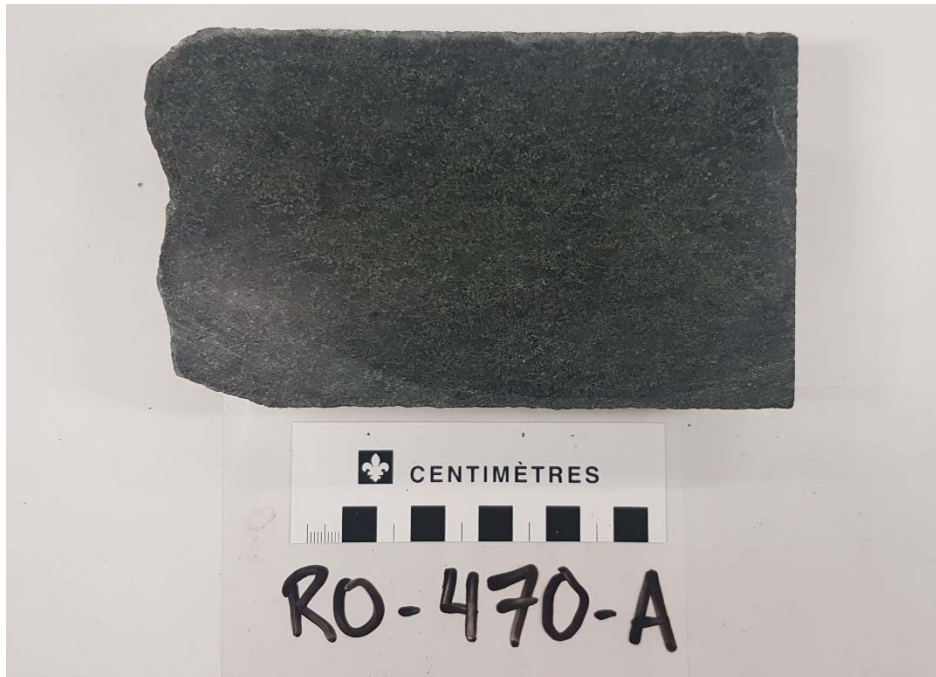
**13- 19-SL-4183-A** : Péridotite-pyroxénite de couleur gris moyen verdâtre, moyennement grenue et homogène. Aucune déformation visible à l'échelle de l'échantillon; quelques veinules de quartz.



**14- RO-471** : Basalte très finement grenu à aphanitique de couleur gris verdâtre, homogène et massif. Réaction au HCl.



**15- RO-470-A** : Gabbro finement à moyennement grenu, homogène et faiblement folié, de couleur gris foncé verdâtre. 1-2% veinules de carbonates. Faible réaction au HCl.



**16- RO-476-A** : Gabbro finement à moyennement grenu avec 2-3% phénocristaux de feldspath de 1-4 mm. Roche homogène et massive.



**17- RO-469-A** : Basalte très finement grenu de couleur gris pâle verdâtre, homogène et massif. Quelques veinules de quartz et carbonates et trace de pyrite. Réaction au HCl.



**18- 19-GL-2141-A** : Lave mafique foliée de couleur gris verdâtre, à grains très fins, avec 15-20% de phénocristaux de pyroxène et feldspath.



**19- RO-235-A** : Péridotite de couleur vert foncé, moyennement grenue, massive et homogène, avec quelques grains de pyrite de 1-2 mm.



**20- Spinifex Ridge** : Komatiite de couleur gris foncé à noire avec spinifex d'olivine en lamelles distribuées aléatoirement dans une matrice aphanitique.

