



Utilisation du pXRF pour l'analyse des dépôts de surface et introduction au laboratoire mobile du Quaternaire du MERN

Simon Hébert, Hugo Dubé-Loubert, Pierre-Simon Ross et Olivier Lamarche

MB 2021-14

Utilisation du pXRF pour l'analyse des dépôts de surface et introduction au laboratoire mobile du Quatenaire du MERN

Simon Hébert¹, Hugo Dubé-Loubert¹, Pierre-Simon Ross², Olivier Lamarche¹

1. Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, 400 boul. Lamaque, bureau 1.02, Val-d'Or (Qc), J9P 3L4

2. Institut national de la recherche scientifique, 490 de la Couronne, Québec (Qc), G1K 9A9

Résumé

Dans plusieurs régions du Québec, les dépôts de surface sont une entrave à la cartographie du socle rocheux et à l'exploration minérale. L'étude et l'analyse de ces dépôts permettent néanmoins de caractériser la nature du socle sous-jacent et de générer des vecteurs d'exploration dans des secteurs en fort déficit de connaissances.

La Direction de l'acquisition des connaissances géoscientifiques (DACG) réalise annuellement des levés du Quaternaire dont l'un des objectifs est d'acquérir des connaissances géoscientifiques dans des secteurs ayant subi la glaciation, afin d'évaluer et de mettre en valeur le potentiel minéral de ces régions. Pour ce faire, différents types d'analyses sont réalisées à partir d'échantillons prélevés dans la couche de dépôts superficiels.

Dans le but d'enrichir les méthodes analytiques employées lors de ces projets, il a été décidé de déployer des analyseurs portatifs par fluorescence des rayons X (pXRF) sur le terrain afin d'obtenir rapidement des mesures géochimiques non destructives. À terme, l'utilisation de ce type d'appareils devrait permettre de diminuer la quantité d'échantillons à prélever et à transporter, d'augmenter le nombre d'analyses par projet et de faciliter le suivi lors de l'identification de zones anormales.

Préalablement à la mise en œuvre de ces appareils, il est nécessaire d'établir un protocole d'analyse robuste permettant l'obtention de mesures géochimiques fiables et adaptées. Ce protocole est développé dans la perspective d'obtenir des mesures les plus justes et précises possibles, tout en limitant le temps de préparation et de mesure.

Le présent rapport décrit les différents éléments du protocole d'analyse pour l'environnement secondaire, comprenant l'étalonnage des appareils à partir de matériaux de référence certifiés, l'établissement de limites de détection et la détermination des différents paramètres analytiques (préparation, temps d'analyse, mode d'analyse, etc.). Ces éléments sont présentés en conclusion de ce rapport. Ce protocole d'analyse fera l'objet de tests sur le terrain au cours de la prochaine année afin d'en valider son application.

Table des matières

Résumé.....	2
Table des matières.....	3
Liste des figures	5
Liste des tableaux.....	8
1. Introduction	10
1.1 Contexte, problématique et objectifs généraux	10
2. Travaux antérieurs et applications du pXRF dans l'environnement secondaire	12
2.1 Protocoles pour l'environnement secondaire	12
2.2 Importance de la préparation des échantillons	15
2.3 Exactitude et précision : comparaison entre différents appareils	18
2.4 Dérive instrumentale	21
2.5 Temps d'analyse.....	22
2.6 Station de mesure et film de protection.....	24
2.7 Calibration secondaire.....	25
2.8 Contrôle de qualité des analyses	26
2.9 Choix du meilleur mode analytique	27
3. Préparation et traitement des échantillons pré-analyse.....	28
3.1 Séchage.....	28
3.2 Tamisage et sous-échantillons.....	30
3.3 Compaction, montage des pastilles et film de protection.....	31
4. Temps d'analyse et nombre de lecture	32
4.1 Temps d'analyse.....	32
4.2 Nombre de lectures.....	35
5. Calibration secondaire et choix du mode analytique.....	36

5.1 Méthodologie	36
5.2 Résultats	40
5.2.1 Choix du mode analytique.....	40
5.2.2 Calibration secondaire	42
6. Détermination des limites de détection et de quantification.....	50
6.1 Méthodologie	51
6.2 Résultats	53
7. Évaluation de la fraction granulométrique à analyser	57
7.1 Méthodologie	57
7.2 Réponse pXRF en fonction de la fraction analysée	58
8. Synthèse, protocole retenu et travaux futurs	65
8.1 Synthèse des résultats.....	65
8.2 Protocole proposé.....	66
8.3 Travaux futurs	68
9. Bibliographie	69

Liste des figures

- Figure 2.1. Comparaison de résultats eau régale icp-ms (à gauche) et pxrf (à droite) de l'as dans l'horizon c du till. Les deux méthodes montrent des anomalies très similaires, où il est possible d'observer un train de dispersion orienté vers le so (flèche noire). Tiré de Arne *et al.* (2014). 16
- Figure 2.2. Comparaison de cartes montrant les résultats pxrf pour le cuivre suite à un tamisage à 2 mm (en-haut à gauche) avec la géochimie conventionnelle sur la fraction fine, selon différentes méthodes de mise en solution. Les points noirs sont les sites d'échantillonnage. Tiré de Plourde et al. (2013). 18
- Figure 2.3. Illustration des concepts de précision et d'exactitude. Modifié de Wikipedia. 19
- Figure 2.4. Données pxrf provenant de deux modèles pxrf différents (gauche et droite) en mode « Soil ». Les graphiques présentent les concentrations en mo obtenues au pxrf en fonction des valeurs certifiées des mêmes mrc. Les résultats de l'appareil de gauche sont assez précis, mais inexacts. Les résultats de l'appareil de droite sont davantage précis et exacts. Modifié de Hall et al. (2013a). 20
- Figure 2.5. Variation de la concentration du pb comprise dans le MRC till-1 en fonction du temps, compilant 106 mesures effectuées sur une période de deux jours. Tiré de Knight et al. (2013). Les cercles bleus représentent les mesures individuelles, et les cercles roses $\pm 2\sigma$ 21
- Figure 2.6. Variation des concentrations en Zn dans le standard till-1 en fonction du temps et selon des durées d'analyses différentes. La ligne pointillée horizontale représente la valeur recommandée pour le mrc. La ligne verticale pleine représente une reprise de mesure la journée suivante. Les lignes verticales pointillées représentent la reprise de mesures dans la même journée, mais suite à une pause. Les gros points représentent les valeurs obtenues au pxrf et les petits points représentent les erreurs ($\pm 2\sigma$). Tiré de Knight *et al.* (2013). 23
- Figure 2.7. Écart-type relatif en fonction du temps de mesure par faisceau sur un basalte (Bourke et Ross, 2015). 24

Figure 2.8 : Exemple de droite de calibration d'un appareil pxrf (Hall <i>et al.</i> , 2013a). Dans le cas présent, les données sont précises, mais inexactes.	26
Figure 3.1. Illustration de certaines étapes de préparation des échantillons de till et de l'équipement requis. (a)-(b) séchage des échantillons dans une étuve. (c) tamisage mécanique avec des tamis de 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,063 mm et le récipient collecteur. (d) presse hydraulique Reflex. (e) exemple de pastille pressée.	29
Figure 3.2 : Transmission des rayons x (%) en fonction de l'énergie spectrale émise par le pxrf (kev) pour différents matériaux et épaisseurs de membranes protectrices. La membrane de type prolène ^{md} de 4 micromètres est représentée par la courbe grise sur le graphique (flèche rouge).	32
Figure 4.1 : Graphiques montrant la RSD en fonction du temps d'analyse par faisceau pour le mrc till-1, mode <i>Geochem</i> . Les résultats peuvent être divisés en deux groupes, soit un groupe ayant une %rsd en dessous de 10% (a) et un groupe au-dessus de 10% (b).	33
Figure 5.1. Graphiques de calibration secondaire dans les deux modes analytiques de l'analyseur vanta, montrant les éléments As, Cu et Zn. L'axe vertical est la moyenne des données pxrf brutes. La ligne pointillée noire a une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML, pour le mode <i>Geochem</i> seulement. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pxrf, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire.	41
Figure 5.2. Graphiques de calibration secondaire: exemples d'éléments majeurs (% poids, sans oxygène) en mode <i>Geochem</i> . L'axe vertical est la moyenne des données pxrf brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire montre une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pxrf, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire.	44

Figure 5.3. Graphiques de calibration secondaire: exemples d'éléments en traces (ppm) en mode *Geochem*, pour lesquels la calibration est robuste. L'axe vertical est la moyenne des données pxrf brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire montre une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pxrf, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire. Voir aussi la figure 4.1 pour l'As, le Cu et le Zn. 45

Figure 5.4. Graphiques de calibration: éléments potentiellement utilisables en mode *Geochem*. L'axe vertical est la moyenne des données pxrf brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire a une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pxrf, avec également une valeur de référence disponible. . 49

Figure 6.1 : Illustration de notre méthode de détermination de la Ld pour le Tio₂ , As, Ni et Pb. Sont illustrés, pour chaque élément, les six premiers matériaux ayant retourné des concentrations au pxrf, sans qu'il y ait eu de réponse «LOD » sur les 15 mesures réalisées. L'écart-type obtenu sur les 15 mesures est multiplié par 3 et correspond à la limite de détection, en axe vertical. La moyenne des LD pour les trois matériaux ayant retourné les plus petites concentrations est présentée. 53

Figure 7.1 : Représentation graphique du pourcentage de réponse pxrf en fonction de la variation de la fraction granulométrique. La concentration obtenue par la géochimie conventionnelle sur la fraction 63 µm est considérée comme 100% (« 1 » sur l'échelle verticale). 61

Figure 7.2 : Représentation graphique du pourcentage de réponse en fonction de la variation de la fraction granulométrique pour les éléments problématiques. La concentration obtenue par la géochimie conventionnelle est considérée comme 100% (« 1 » sur l'échelle verticale). 64

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Type d'utilisation fait à ce jour d'un pXRF en appui à des projets d'exploration minérale en environnement secondaire (modifié de Plourde et al., 2013; Kjarsgaard et al., 2014; Lemière, 2018).	14
Tableau 2.2 : Éléments chimiques et leur comportement par rapport à la dérive instrumentale.	22
Tableau 4.1 : Valeur par élément des comptes obtenus et de la rsd pour des pas de temps de 30 s et 60 s par faisceau. Les éléments dont leur RSD se situe au-dessus du seuil acceptable de 10% sont représentés en rouge.....	34
Tableau 5.1 : Composition certifiée (ou autre valeur de référence) des matériaux utilisés pour la calibration secondaire : oxydes majeurs (%).....	37
Tableau 5.2 : Composition certifiée (ou autre valeur de référence) des matériaux utilisés pour la calibration secondaire : éléments en traces (ppm).....	38
Tableau 5.3 : Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments majeurs, sans oxygène, en pourcentage poids, mode <i>geochem</i> , régression FREML. tous les éléments majeurs sont robustes.	46
Tableau 5.4 : Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil vanta: éléments en traces robustes, en ppm, mode <i>Geochem</i> , régression FREML.	46
Tableau 5.5 : Facteurs de conversion d'éléments majeurs en oxydes.	47
Tableau 5.6: Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments en traces problématiques mais potentiellement utilisables, en ppm, régression FREML.	48
Tableau 5.7: Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments en traces non utilisables, en ppm, régression linéaire classique.	50
Tableau 6.1 : Aperçu des limites de détection selon Olympus.	51
Tableau 6.2 : Synthèse des limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'analyseur Vanta et concentration moyenne des éléments et oxydes dans la base de données interne du MERN (géochimie conventionnelle).....	54
Tableau 7.1 : Pourcentage de réponse pXRF/géochimie conventionnelle entre les différentes fractions granulométriques. Le code de couleur est lié au nombre de fois	

où le pXRF a été en mesure d'obtenir une concentration (voir page suivante). Le résultat de la ligne « moyenne » présente la réponse moyenne de l'élément dans les différents échantillons..... 59

1. Introduction

1.1 Contexte, problématique et objectifs généraux

Le nord québécois est caractérisé par une importante couverture de sédiments quaternaires qui s'avère être un obstacle à l'exploration minérale et à la cartographie du socle rocheux. L'utilisation d'outils de prospection glaciocédimentaire et l'échantillonnage de sédiment glaciaire permettent de générer de l'information dans ces secteurs en fort déficit de connaissance géologique.

La plupart des projets de levés dans l'environnement secondaire présentent des résultats basés sur (1) la production de concentrés de minéraux lourds et l'identification de minéraux indicateurs et/ou (2) l'analyse géochimique de la fraction fine des tills (Paulen et McClenaghan, 2017). Ces méthodes ont fait leurs preuves dans les secteurs préalablement englacés (Plourde *et al.*, 2013; Kjarsgaard *et al.*, 2014; Knight *et al.*, 2021), mais plusieurs inconvénients subsistent, notamment en ce qui a trait aux coûts et aux délais analytiques, à la répliquabilité des résultats et au volume de matériel nécessaire par échantillon (en particulier pour le compte de grains de minéraux indicateurs).

La Direction de l'acquisition des connaissances géoscientifiques du Québec (DACG) réalise annuellement des levés du Quaternaire. Lors de ces campagnes de terrain, de nombreux échantillons de till sont récoltés. Pour chaque site, la DACG collecte généralement un échantillon de 1 à 2 kg, à partir duquel sera extraite une fraction fine (<63 µm) destinée à des analyses géochimiques conventionnelles (MERN, 2020) :

- i) Fusion totale (0,5 g) et spectrométrie d'émission optique par torche au plasma (ICP-OES) pour les éléments majeurs;
- ii) Fusion totale (0,5 g) et spectrométrie de masse (ICP-MS) pour les éléments des terres rares;
- iii) Digestion à l'eau régale (30 g) et dosage par ICP-MS pour les éléments en traces et les métaux.

Un échantillon de 10 à 15 kg est également prélevé pour produire un concentré de minéraux lourds.

Ces échantillons sont ramenés dans le sud du Québec puis envoyés respectivement dans différents laboratoires spécialisés où la préparation (tamisage, différenciation par densité, magnétisme, etc.) et les analyses auront lieu. Ce processus long et coûteux limite le nombre d'analyses potentiellement réalisables pour une même campagne de terrain. De plus, comme les résultats sont obtenus des mois après la conclusion des travaux de terrain, il est difficile, voire impossible, de faire un suivi sur les secteurs retournant des résultats anormaux.

L'amélioration de la performance des analyseurs portatifs par fluorescence de rayons X (pXRF) a ouvert une toute nouvelle perspective pour l'accès à des données de composition géochimique sur les tills de manière rapide avec des coûts grandement compétitifs. Il a donc été décidé de déployer un analyseur pXRF sur les projets de levés du Quaternaire de la DACG. L'analyseur sera installé sur le campement dans un espace laboratoire prévu à cet effet. L'obtention de mesures géochimiques non destructives au cours de la campagne de terrain devrait permettre à terme de remplir les objectifs suivants :

- i) Diminuer le volume d'échantillons à prélever et à transporter;
- ii) Augmenter substantiellement le nombre d'analyses par projet;
- iii) Améliorer la réactivité des équipes lors de la reconnaissance de zones anormales pour des visites subséquentes.

Cette démarche commande un protocole d'utilisation robuste permettant l'obtention de mesures géochimiques fiables et adaptées à l'objectif (*fit-for-purpose*). Le présent rapport fait donc en premier lieu un sommaire de l'état des connaissances et de l'utilisation faite de ce genre d'appareils dans l'environnement secondaire. Il présente ensuite une étude sur des matériaux de référence certifiés (MRC) et des échantillons de till connus permettant de décrire la performance de l'appareil utilisé (limites de détection, précision, exactitude) et d'établir les principales étapes d'un protocole d'analyse pour l'environnement secondaire.

2. Travaux antérieurs et applications du pXRF dans l'environnement secondaire

L'amélioration des appareils pXRF au cours des dernières années a suscité une petite révolution dans l'accès à des résultats géochimiques rapides, non destructifs et peu coûteux. Cette technologie a été employée dans une multitude de contextes géologiques et sur différents types de matériaux (Hall et McClenaghan, 2013; Arne *et al.*, 2014; Piercey et Devine, 2014; Quiniou et Laperche, 2014; Ross *et al.*, 2014a, 2014b, 2016; Hall *et al.*, 2015; Sarala, 2016; Goff *et al.*, 2020).

2.1 Protocoles pour l'environnement secondaire

Bien que les protocoles pour le socle rocheux et les carottes de roche soient relativement bien définis (p. ex. Potts *et al.*, 2006; Ross *et al.*, 2011, 2013; Bourke et Ross, 2016; Ross, 2019), l'utilisation du pXRF dans l'environnement secondaire semble encore au stade exploratoire. En effet, la diversité et la disparité des protocoles déployés (avec ou sans traitement préalable des échantillons, avec ou sans calibration de l'appareil et contrôle de qualité, etc.) rendent pour l'instant impossible la comparaison des résultats entre différents levés. De plus, le développement progressif de nouveaux appareils plus performants et ayant des modes analytiques différents contribue à compliquer les comparaisons; chacun des appareils ayant leurs caractéristiques propres, notamment au niveau de la limite de détection.

Plusieurs paramètres ont été identifiés comme induisant des erreurs systématiques ou nécessitant une attention particulière dans l'environnement secondaire (Hall *et al.*, 2013a; Kjarsgaard *et al.*, 2014; Lemièrre, 2018) :

- i) Variation de l'épaisseur de la colonne d'air entre la fenêtre du pXRF et la surface analysée (l'air atténue les rayons X);
- ii) Niveau de compaction du matériau et géométrie de la surface d'analyse;
- iii) Variabilité des plastiques composant les films de protection et disparité des impacts sur l'atténuation du rayonnement;
- iv) Contenu en eau du matériau analysé;

- v) Fraction granulométrique analysée (certains métaux sont concentrés dans la fraction fine du till);
- vi) Dilution glaciaire et faible concentration des éléments d'intérêt économique dans l'environnement secondaire;
- vii) Nombre de points de mesure pour chaque échantillon (un seul ou plusieurs);
- viii) Caractéristiques instrumentales et réglages de l'appareil (limites de détection, choix du mode analytique, temps de mesure);
- ix) Principaux paramètres de calibration;
- x) Contrôle de la qualité.

Aucune publication ne semble à ce jour proposer un protocole tenant compte de tous ces facteurs et permettant ainsi d'optimiser les mesures. Par exemple, en termes de préparation des échantillons, la plupart des auteurs vont simplement sécher les échantillons et/ou retirer la fraction trop grossière avant l'analyse (Peter *et al.*, 2010; Hall et McClenaghan, 2013; Plourde *et al.*, 2013; Arne *et al.*, 2014; Kjarsgaard *et al.*, 2014; Hall *et al.*, 2015). En exploration minérale, la plupart des compagnies se contentent d'analyses pXRF qualitatives où l'abondance relative des éléments chimiques suffit à localiser des anomalies géochimiques (McClenaghan et Paulen, 2018). Cependant, pour obtenir des résultats analytiques que l'on peut considérer comme quantitatifs, il est nécessaire d'établir un protocole de préparation et de mesure robuste. Le tableau 2.1 présente les caractéristiques de chacun des types d'utilisation recensés d'un pXRF dans l'environnement secondaire en appui à l'exploration minérale.

Tableau 2.1 : Type d'utilisation fait à ce jour d'un pXRF en appui à des projets d'exploration minérale en environnement secondaire (modifié de Plourde et al., 2013; Kjarsgaard et al., 2014; Lemière, 2018).

Type d'utilisation	Description	Incertitudes et limitations
Aucune préparation	La fenêtre de l'appareil est placée en contact avec une surface plus ou moins plane du matériau analysé sans préparation préalable.	La sensibilité est altérée par la colonne d'air entre la fenêtre et le matériau. Représentativité diminuée par l'hétérogénéité compositionnelle du matériau et du potentiel effet « pépite », mais également du contenu en eau. Aucune analyse quantitative possible.
Préparation sommaire sur le terrain	Les particules trop grossières (granules et cailloux) sont enlevées manuellement afin de diminuer la variabilité et la dilution des métaux. Le matériau meuble (sol, sédiment, etc.) est grossièrement homogénéisé ou parfois tamisé <2 mm. La surface est aplanie afin de recevoir la fenêtre de lecture.	L'effet de la colonne d'air, du contenu en eau et de l'hétérogénéité des matériaux cause des biais. La reproductibilité est faible et l'incertitude est élevée. Par contre, le rang des échantillons (centiles) et l'abondance relative des différents éléments sont généralement bons. Aucune analyse quantitative possible.
Préparation de type laboratoire et mesure en conditions contrôlées	Le matériau est séché et tamisé afin de garder une fraction riche en métaux. De plus, le matériau est compressé afin d'obtenir une surface plane et de diminuer la présence d'air entre les grains.	En fonction de la calibration réalisée sur l'appareil et du contrôle de la dérive instrumentale, il est possible d'obtenir des analyses quantitatives.

2.2 Importance de la préparation des échantillons

Comme illustré au tableau 2.1, la préparation des échantillons est un des principaux facteurs qui diffère entre les études existantes. La préparation retenue dépend généralement de l'objectif de l'étude.

Un des points de consensus entre les études antérieures est que les échantillons doivent au minimum être séchés. Des tests portant entre autres sur l'effet du contenu en eau sur les analyses pXRF ont été réalisés (Projet CAMIRO, *Canadian Mining Industry Research Organization*; Hall *et al.*, 2013a, 2013b). La teneur en eau perturbe l'intégrité des mesures pour les éléments légers (Al, Si, etc.; Hall *et al.*, 2013b) en raison de l'atténuation des rayons X secondaires. Bien que certains facteurs de correction puissent être appliqués pour minimiser l'effet du contenu en eau d'un échantillon, Hall et ses collaborateurs recommandent fortement de sécher les échantillons avant la mesure afin d'obtenir des résultats répliquables. En effet, la variabilité de la teneur en eau entre les échantillons est difficile à évaluer, compromettant l'utilisation fiable de facteurs de correction (Hall *et al.*, 2013b).

Si l'objectif est un portrait qualitatif des abondances relatives des éléments, par exemple sous la forme de carte de centiles, peu de préparation semble nécessaire. Ceci est montré par l'étude d'envergure rapportée par Arne *et al.* (2014). Dans cette étude, réalisée en contexte aurifère, 680 échantillons de till ont été prélevés (majoritairement) dans l'horizon C. Les clastes grossiers ont été enlevés manuellement et aucun tamisage n'a été effectué préalablement à l'analyse. Les échantillons ont été séchés pendant plusieurs jours dans une tente chauffée, puis l'analyseur a été pointé à travers un sac de polyester. La fraction <70 µm a été analysée par ICP-MS après une dissolution à l'eau régale dans un laboratoire certifié. Malgré l'absence de tamisage et de calibration secondaire¹ lors des mesures pXRF, les résultats ont montré de bonnes corrélations entre les deux méthodes, particulièrement pour l'As, le Cu et le Pb, permettant de répliquer les cartes de centiles (Fig. 2.1).

¹ Les appareils pXRF subissent une première calibration en usine, la calibration primaire. Il est possible d'améliorer l'exactitude des données grâce à une calibration secondaire, c.-à-d. une correction empirique basée sur la réponse de l'appareil lors d'analyses de matériaux de référence. Cette calibration peut être effectuée régulièrement pendant la durée de vie de l'appareil pour éviter une dérive instrumentale.

Cependant, les autres traceurs aurifères classiques (Ag, Au, Bi, Hg, Sb, Te) ont retourné des valeurs généralement trop proches de la limite de détection de l'appareil (Arne *et al.*, 2014).

Dans un contexte différent, Peter *et al.* (2010) ont montré que des analyses réalisées sur des échantillons séchés, mais non tamisés, provenant de la périphérie du gisement de sulfures massifs volcanogènes du lac Halfmile (Bathurst, Nouveau-Brunswick), peuvent être applicables dans l'optique de détecter des trains de dispersion ou d'établir un premier quadrillage d'exploration. En général, les résultats montraient une assez bonne corrélation entre le pXRF et les données de laboratoire pour les éléments suivants : As, Cu, Pb, et Zn (Peter *et al.*, 2010).

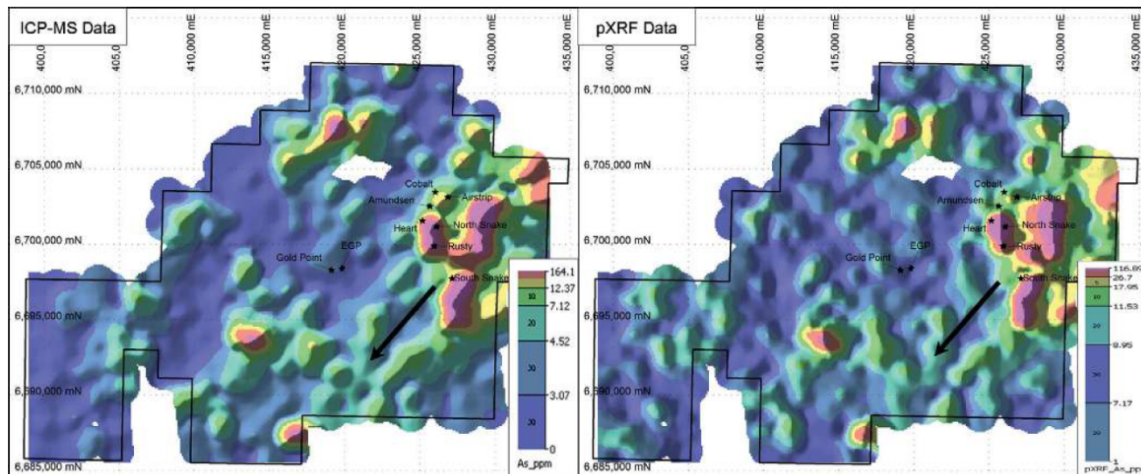


Figure 2.1. Comparaison de résultats eau régale ICP-MS (à gauche) et pXRF (à droite) de l'As dans l'horizon C du till. Les deux méthodes montrent des anomalies très similaires, permettant d'observer un train de dispersion orienté vers le SO (flèche noire). Tiré de Arne *et al.* (2014).

Plourde *et al.* (2013) ont illustré la faiblesse des résultats pXRF lorsque les analyses portent sur un matériau humide riche en clastes et dont la matrice couvre un large spectre granulométrique (sans tamisage). En comparant les analyses pXRF entre deux séries d'échantillons (humides et non-tamisés versus séchés et tamisés <2 mm), les coefficients de corrélation (R^2) étaient situés entre 0,4 et 0,7. Cependant, les résultats pXRF sur les échantillons séchés et tamisés et les données obtenues à partir de méthodes conventionnelles en laboratoire (digestion multi-acides, fusion métaborate de lithium sur la fraction <63 μm) étaient assez similaires (Plourde *et al.*, 2013). De plus, la plupart des

éléments ont retourné des concentrations significativement plus importantes dans les analyses pXRF lorsque les échantillons étaient séchés et tamisés (Plourde *et al.*, 2013).

Kjarsgaard *et al.* (2014) ont réalisé des analyses sur 241 échantillons de till provenant de la région du grand lac des Esclaves (Territoires du Nord-Ouest). Ils ont comparé trois types d'analyses :

- i) 1 kg de till fut directement envoyé chez un laboratoire commercial (ACME) pour des analyses conventionnelles par ICP-MS (fusion métaborate de lithium ou digestion multi-acides) après avoir été séché et tamisé (<63 μm);
- ii) La fraction <2 mm des échantillons fut également envoyée au même laboratoire, pour comparaison;
- iii) Enfin, les échantillons pour analyses au pXRF furent séchés, mais non tamisés.

Les clastes >2 mm furent manuellement enlevés lors de la prise de l'échantillon. Par la suite, une aliquote de 15 ml fut placée dans une fiole de plastique puis dans un agitateur industriel afin de créer un tri granulométrique au sein de l'échantillon. La fraction grossière fut ensuite retirée à l'aide d'une spatule, laissant un échantillon résiduel composé d'argile, silt, et de sable fin (Kjarsgaard *et al.*, 2014) analysé au pXRF.

Les résultats suggèrent une corrélation acceptable entre les méthodes (et selon les fractions analysées) pour les éléments suivants : Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Zn. Malgré le fait que les données ne soient généralement pas identiques entre les analyses pXRF et en laboratoire, l'abondance relative entre les éléments est fortement corrélative (Kjarsgaard *et al.*, 2014) et permet l'identification des valeurs anormales.

Une autre étude menée sur du till (Plourde *et al.*, 2013) n'a pu, malgré un séchage et un tamisage des échantillons à <2 mm, reproduire par pXRF toutes les anomalies en Cu, en Cr ou en Zn déterminées par les analyses conventionnelles (Fig. 2.2). Le cuivre et certains autres métaux sont typiquement plus concentrés dans la fraction fine (<63 μm) du till (Kjarsgaard *et al.*, 2014), ce qui pourrait laisser supposer que le pXRF reproduirait mieux la géochimie conventionnelle si les échantillons étaient préparés de la même façon dans les deux cas, soit un tamisage <63 μm préalablement à l'analyse.

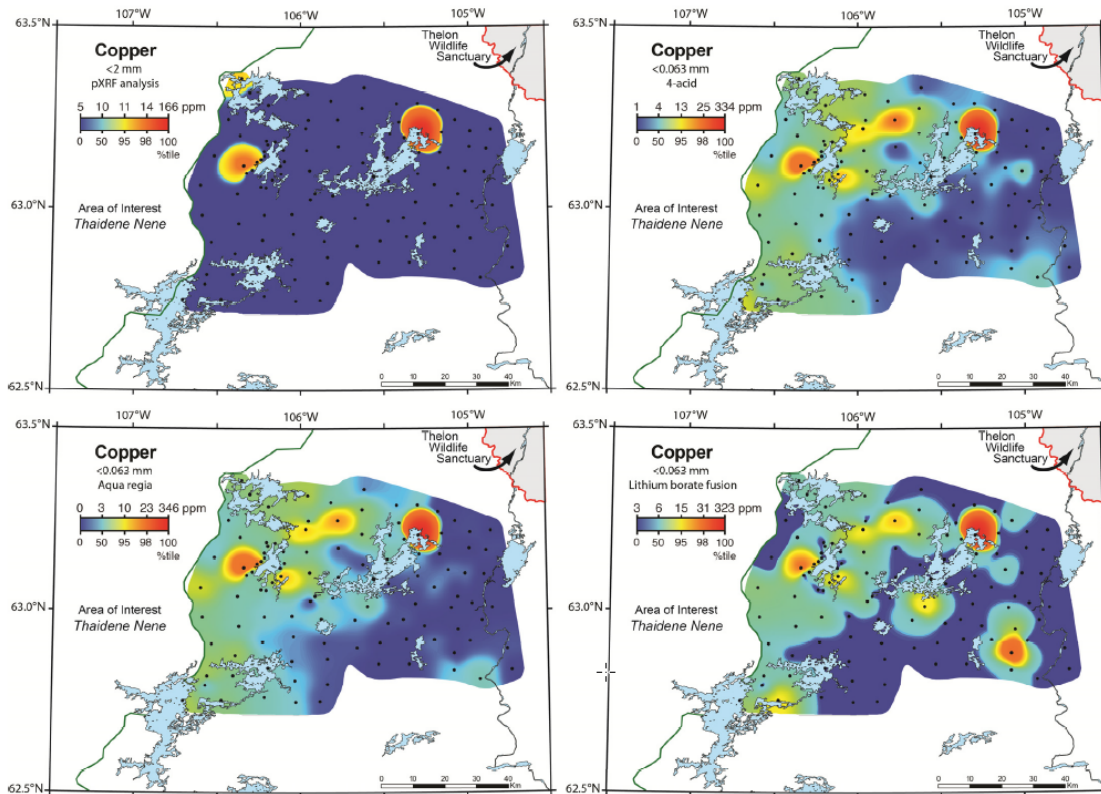


Figure 2.2. Comparaison de cartes montrant les résultats pXRF pour le cuivre suite à un tamisage à 2 mm (en-haut à gauche) avec la géochimie conventionnelle sur la fraction fine, selon différentes méthodes de mise en solution. Les points noirs sont les sites d'échantillonnage. Tiré de Plourde et al. (2013).

En résumé, il semble évident que le séchage du till est une étape essentielle, mais il n'y a pas de consensus sur la fraction granulométrique à privilégier pour l'analyse pXRF, ce qui permettrait la comparaison des données issues de différents levés.

2.3 Exactitude et précision : comparaison entre différents appareils

La précision est « la finesse avec laquelle une estimation approche la moyenne d'une longue série d'estimations effectuées sur le même objet dans des conditions similaires » (Grand dictionnaire terminologique, Office de la Langue Française du Québec). Il s'agit donc de la reproductibilité des mesures et elle est typiquement quantifiée avec l'écart-type relatif d'une série de mesures au même endroit.

L'exactitude (ou justesse) est « l'aptitude d'un instrument de mesure à donner des indications proches de la valeur vraie d'une grandeur mesurée » (Grand dictionnaire terminologique, Office de la Langue Française du Québec). Elle est typiquement quantifiée

en comparant la différence entre la moyenne d'une série de mesures et la valeur d'un matériel certifié (Fig. 2.3). Les problèmes d'exactitude sont des biais systématiques qui se corrigent avec des facteurs de correction. Dans les études de pXRF, ces corrections sont parfois appelées calibrations secondaires.

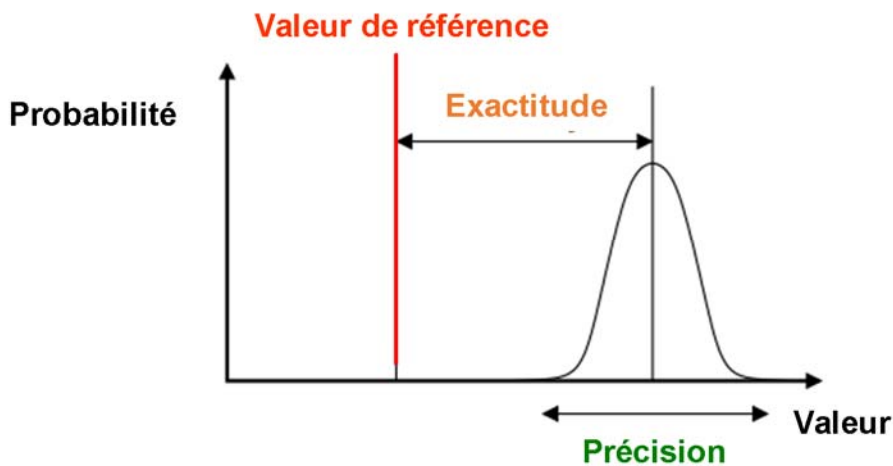


Figure 2.3. Illustration des concepts de précision et d'exactitude. Modifié de Wikipedia.

Le projet CAMIRO a comparé la performance de cinq différents modèles d'instruments provenant de trois manufacturiers (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a; 2013b; 2014), les meilleurs appareils disponibles à l'époque. 41 standards couvrant un large spectre de matériaux (roches, sédiments, sols, minerais) et de concentrations élémentaires ont été utilisés afin d'évaluer l'exactitude des mesures. La précision a été testée en comparant 10 mesures sur les mêmes échantillons. La conclusion de cette étude estime qu'il existe une importante disparité analytique entre les appareils, et ce même entre les produits d'un même manufacturier (Fig. 2.4).

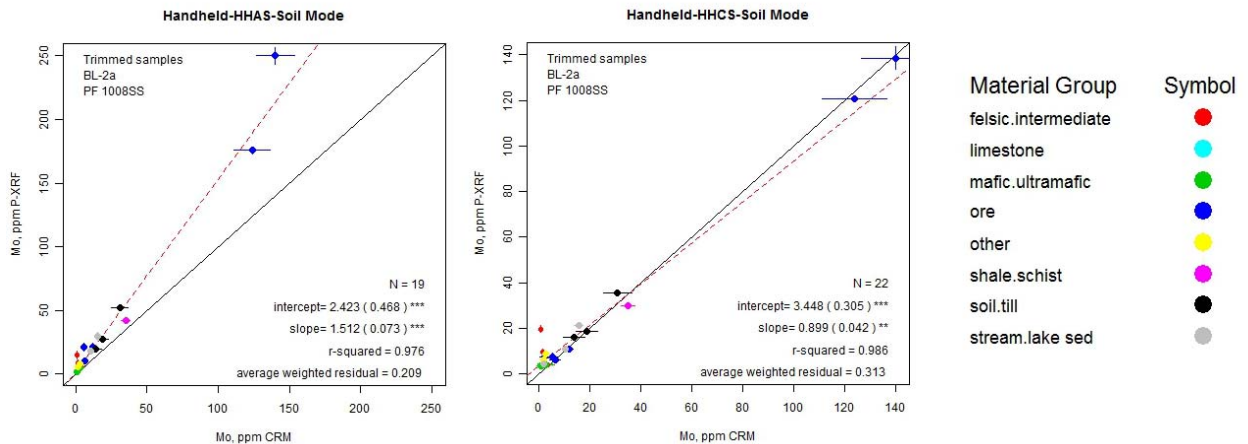


Figure 2.4. Données pXRF provenant de deux modèles pXRF différents (gauche et droite) en mode *Soil*. Les graphiques présentent les concentrations en Mo obtenues au pXRF en fonction des valeurs certifiées des mêmes MRC. Les résultats de l'appareil de gauche sont assez précis, mais inexacts. Les résultats de l'appareil de droite sont davantage précis et exacts. Modifié de Hall et al. (2013a).

En fonction des deux principaux modes analytiques utilisés à l'époque (appelés *Mining* et *Soil* dans la plupart des appareils), la liste des éléments (du meilleur au pire) en fonction du coefficient de corrélation (R^2) calculé par rapport aux valeurs pXRF et celles certifiées va comme suit (Hall et McClenaghan, 2013) :

- i) Mode *Mining* : Ca, Zn, K, Rb, Sr, Fe, Mn, Cu, S, Ni, Pb, P, Ti, Cr, Al, Si et Mg;
- ii) Mode *Soil* : Sr, Rb, Cu, Ca, K, Zn, Fe, Ti, Zr, As, Mn, Th, Pb, Nb, Ba, Cd, Cr, U, et Sb.

Pour certains éléments (Co, Mo, Ni, S, Sn, V) les résultats obtenus furent jugés insatisfaisants et pour d'autres (Au, Bi, Cs, Hf, Hg, Pd, Pt, Sc, Se, Ta, Te et W), les erreurs sur les mesures furent trop élevées pour être considérées acceptables (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a, 2014).

La reproductibilité entre les mesures est généralement très bonne pour des échantillons sous forme de poudre, avec des déviations inférieures à $\pm 10\%$ (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a). Cependant, une calibration secondaire doit être appliquée sur les appareils pour obtenir des résultats quantitatifs. Cette calibration est basée sur la réponse de MRC ou sur des standards internes, selon la nature du milieu géologique investigué (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a).

À notre connaissance, aucune étude de précision et d'exactitude n'a encore été réalisée avec un appareil plus récent de type Olympus Vanta™ série M sur des standards en poudre et des sédiments (tel qu'utilisé dans le présent projet). Aucun résultat n'a donc à ce jour été publié dans la littérature.

2.4 Dérive instrumentale

Dans une autre étude importante, Knight *et al.* (2013) ont réalisé près de 5000 analyses sur différents MRC (CANMET, NIST, GSC, etc.), incluant des standards de till, afin de quantifier la précision, l'exactitude, de même que la dérive analytique d'un analyseur pXRF de type Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD. Chacune des analyses a été réalisée en mode *Soil* pour un temps d'acquisition par faisceau² de 60 secondes. Les auteurs discutent de la dérive sur un ou deux jours et de la dérive sur plusieurs mois. En ce qui concerne la dérive journalière, pour la grande majorité des éléments, cette dérive est faible et se situe à l'intérieur des incertitudes de l'appareil (exemple, Fig. 2.5).

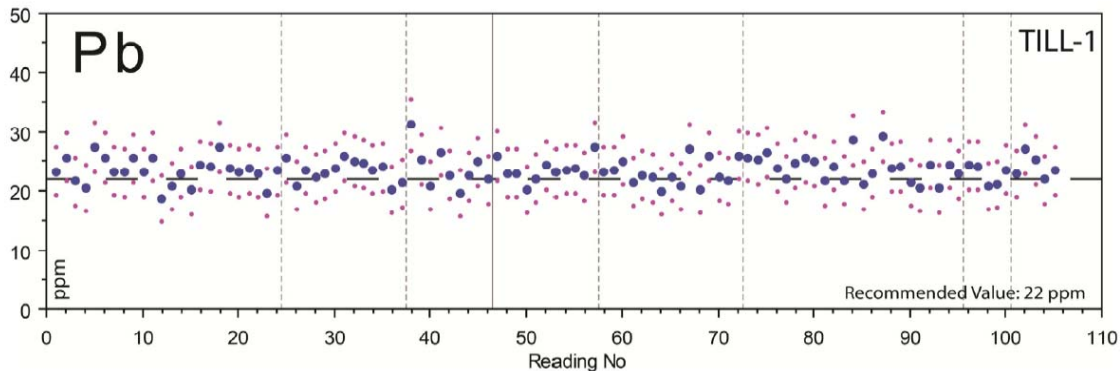


Figure 2.5. Variation de la concentration du Pb comprise dans le MRC TILL-1 en fonction du temps, compilant 106 mesures effectuées sur une période de deux jours. Tiré de Knight *et al.* (2013). Les cercles bleus représentent les mesures individuelles, et les cercles roses $\pm 2\sigma$.

Pour la dérive à long terme, une dérive « significative » a été constatée sur quelques éléments pour cet analyseur particulier (tableau 2.2), illustrant le besoin de faire le suivi de la dérive instrumentale dans tout protocole analytique futur.

² Chaque mode analytique comprend plusieurs « faisceaux » successifs qui correspondent notamment à des voltages différents dans le tube à rayons X, pour faciliter l'analyse de différents éléments chimiques.

Tableau 2.2 : Éléments chimiques et leur comportement par rapport à la dérive instrumentale.

Éléments montrant une dérive significative	Éléments montrant une dérive mineure	Éléments ne montrant aucune ou une très faible dérive
Ca, Fe, K, Ti, U	Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Zr	As, Cs, Ni, Pb, Rb, Sr, Th
		V, W, Zn

2.5 Temps d'analyse

Un des sous-objectifs du projet CAMIRO était de statuer sur le temps d'analyse idéal. Il fut déterminé que pour les appareils de l'époque, un temps d'analyse de 60 s par faisceau s'avérait un bon compromis entre précision analytique et productivité (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a, 2013b, 2014).

Knight *et al.* (2013) ont aussi investigué la durée d'analyse optimale. Ils concluent que la précision ne s'améliore que très peu au-delà de 30 s ou 40 s par faisceau pour la majorité des éléments et en fonction de l'analyseur testé (Fig. 2.6). Cependant, si les valeurs sont près des limites de détection, il y a avantage à allonger le temps de mesure. Dans le cas de concentrations très élevées, des problèmes de saturation du détecteur peuvent survenir si le temps de mesure est trop long (Knight *et al.*, 2013).

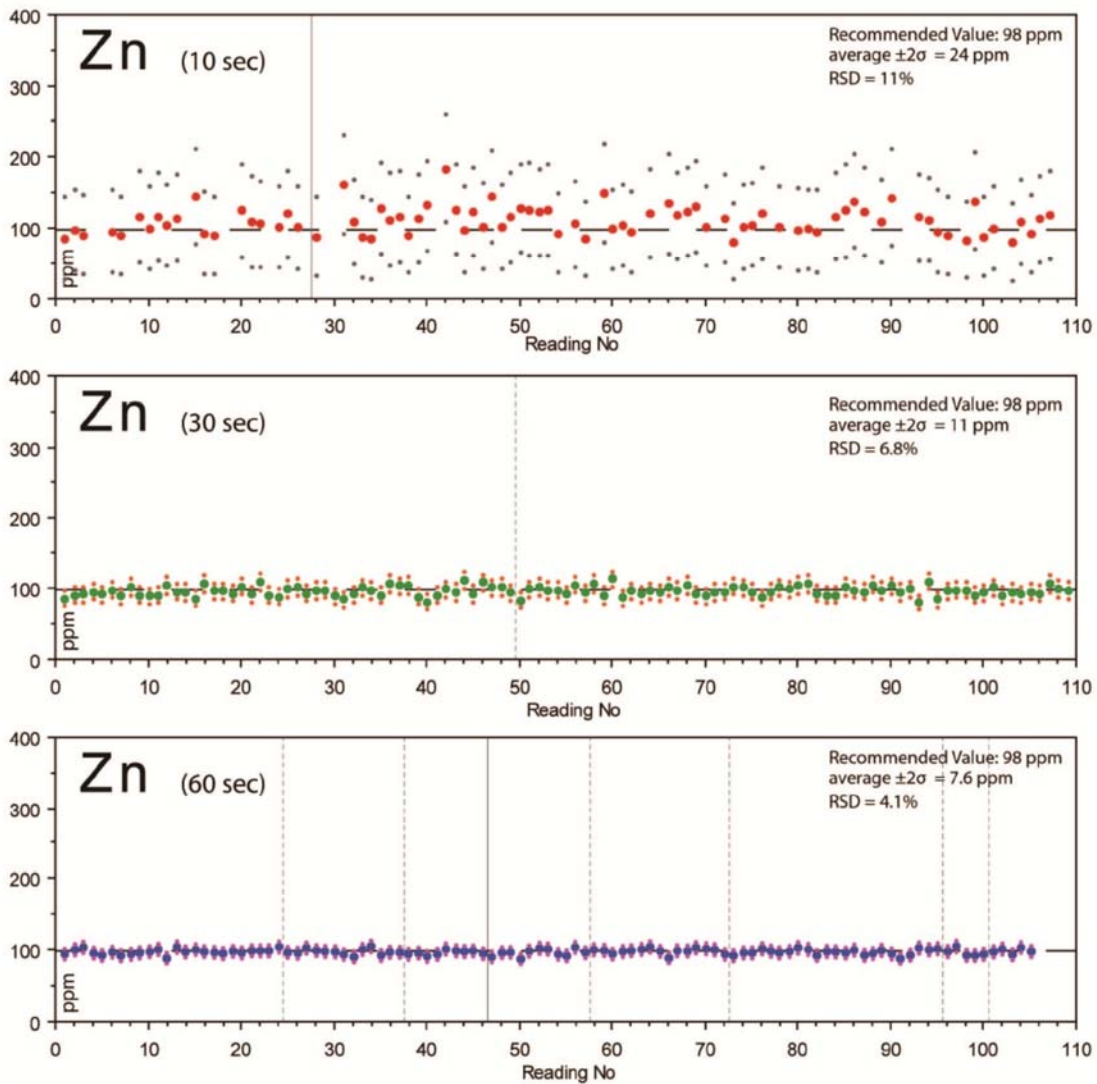


Figure 2.6. Variation des concentrations en Zn dans le standard Till-1 en fonction du temps et selon des durées d'analyses différentes. La ligne pointillée horizontale représente la valeur recommandée pour le MRC. La ligne verticale pleine représente une reprise de mesure la journée suivante. Les lignes verticales pointillées représentent la reprise de mesures dans la même journée, mais suite à une pause. Les gros points représentent les valeurs obtenues au pXRF et les petits points représentent les erreurs ($\pm 2\sigma$). Tiré de Knight *et al.* (2013).

Une façon simple de visualiser le temps de mesure optimal pour plusieurs éléments est de mettre en graphique l'écart-type relatif versus le temps par faisceau (Fig. 2.7). Comme la précision dépend de la concentration élémentaire, il faut faire cet exercice pour plusieurs standards.

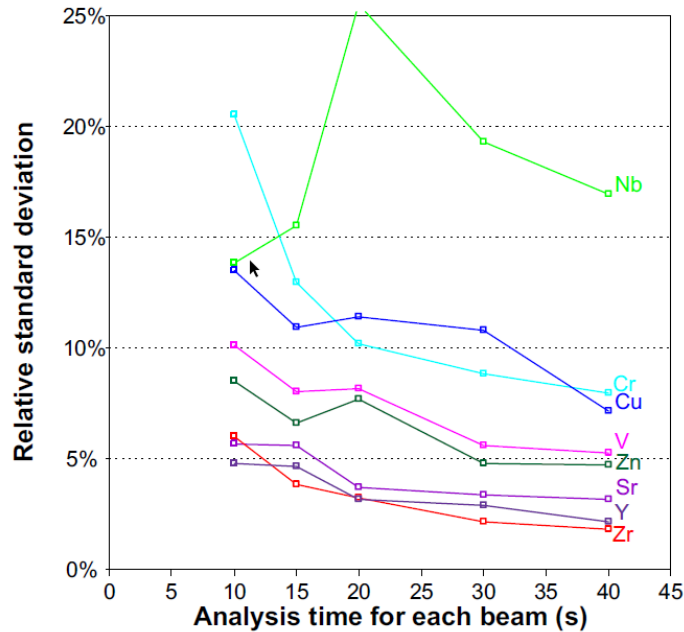


Figure 2.7. Écart-type relatif en fonction du temps de mesure par faisceau sur un basalte (Bourke et Ross, 2015).

2.6 Station de mesure et film de protection

Hall *et al.* (2014) ont effectué les mesures à la fois à l'aide d'une station de travail fixe et avec l'appareil tenu à la main. Selon leurs résultats, il n'y aurait aucune distinction notable entre les deux techniques. L'avantage d'une station de travail est de protéger l'opérateur contre tout rayon X, et de libérer les mains. La station de travail est contrôlée par ordinateur et permet d'uniformiser les conditions environnementales d'une analyse à l'autre.

Hall *et al.* (2014) ont de plus démontré que l'épaisseur du film de protection joue un rôle prépondérant dans la transmission du signal fluorescent, en particulier pour les éléments légers. En effet, un film en polyester de type Mylar^{MD} de 2,5 μm d'épaisseur permet la transmission de 79 % du signal pour la silice alors qu'à 6 μm , cette proportion chute à 57 % (Hall *et al.*, 2013b). Pour la même épaisseur, des films en polypropylène de type Prolene^{MD} transmettent le signal plus efficacement que ceux en polyester, car ces derniers sont plus denses (Hall *et al.*, 2013a). Pour les échantillons montrant de faibles concentrations, ces films peuvent s'avérer une source d'interférence en raison de leur composition, notamment pour le Ca, le P et le S (Hall *et al.*, 2013a).

2.7 Calibration secondaire

La plupart des appareils pXRF destinés à la géochimie présentent deux modes analytiques destinés à des applications différentes (Hall *et al.*, 2013a):

- i) Mode *Mining* : pour une analyse d'éléments à relativement forte concentration (éléments majeurs >1 %) dont la calibration est basée sur des principes mathématiques et physiques fondamentaux;
- ii) Mode *Soil* : pour les éléments mineurs et traces, utilisant une calibration basée sur la normalisation de Compton.

Dans le cas des appareils pXRF Vanta utilisés pour la présente étude, le mode faisant appel aux paramètres fondamentaux est appelé *Geochem*. Le mode *Soil* a aussi été installé à la demande du MERN.

Chacune de ces « calibrations d'usine » comporte des incertitudes. Elles ne peuvent être applicables à toutes les matrices et il est donc impératif de réaliser une calibration secondaire de l'appareil si l'on veut obtenir une donnée quantitative (Hall et McClenaghan, 2013; Hall *et al.*, 2013a). Cette calibration secondaire est appliquée aux données après l'analyse (plutôt qu'une modification dans l'appareil), pour préserver les données brutes. Elle doit tenir compte du type de matrice analysé au cours du projet (siliceuse, mafique, carbonatée, etc.), doit couvrir le plus large spectre d'éléments possible et doit être faite sur des standards préparés de la même façon que les échantillons inconnus.

Des courbes de calibration secondaire sont produites à partir d'une gamme de MRC représentatifs du matériel qui sera analysé par l'appareil. Pour chaque appareil, chaque mode analytique, chaque standard et chaque élément chimique, la moyenne d'une série de 10 à 30 analyses pXRF faites avec des temps de mesure longs est comparée à la valeur de référence. Pour chacun des éléments, la réponse pXRF brute est opposée graphiquement aux valeurs de référence des standards, afin de produire une droite de régression linéaire (p. ex. Hall *et al.* 2013a; 2014; Ross *et al.* 2014a; Bourke et Ross, 2015; Ross, 2019; Fig. 2.8). Celle-ci servira à corriger les données pXRF afin de les rendre équivalentes aux données de géochimie conventionnelles. Si les coefficients de corrélations sont trop faibles, que les ordonnées à l'origine sont très différentes de zéro, ou encore que plusieurs valeurs

se retrouvent sous la limite de détection, certains éléments peuvent être jugés comme inutilisables (Ross, 2019).

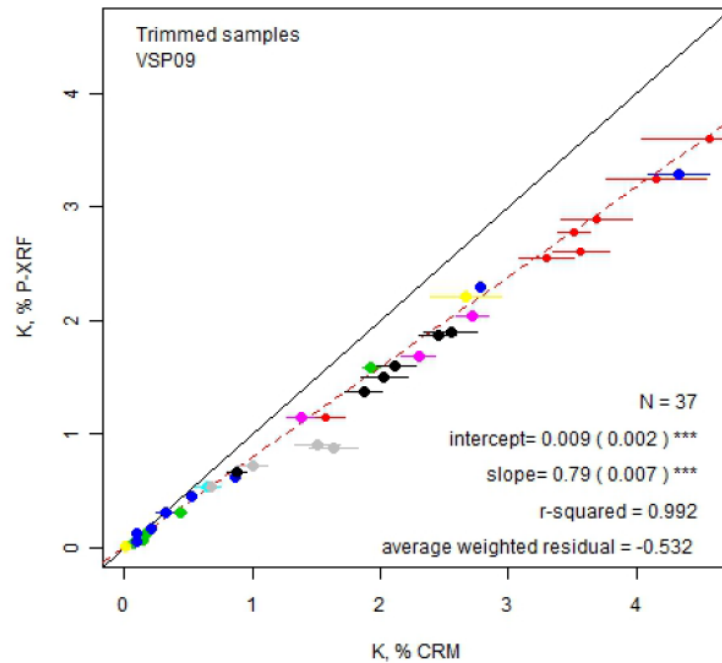


Figure 2.8 : Exemple de droite de calibration d'un appareil pXRF (Hall *et al.*, 2013a). Dans le cas présent, les données sont précises, mais inexacts.

2.8 Contrôle de qualité des analyses

Afin de contrôler la qualité des données, l'insertion de MRC et de blancs de silice à travers les analyses de routine permet respectivement de contrôler la calibration, la dérive instrumentale et la contamination.

En 2007, le *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) a publié son protocole pour l'utilisation de pXRF. Dans ce document, il est recommandé d'analyser différents MRC plusieurs fois au cours de la journée, par exemple à chaque 20 échantillons. Toutefois, si on constate l'absence de dérive instrumentale importante lors d'une journée typique (Knight *et al.*, 2013; Bourke et Ross, 2015), mesurer un seul MRC, toujours le même, seulement trois fois par jour (matin, midi, soir) semble suffisant lors de mesures de routine (Ross, 2019). Ces mesures servent plutôt à prouver l'absence de dérive à long terme, sur toute une saison de terrain ou sur plusieurs années.

Le blanc de silice sert à vérifier que la fenêtre de mesure est propre. Hall *et al.* (2014) recommandent de le mesurer au début et à la fin de chaque journée de routine. Ross (2019) recommande de mesurer aussi le blanc en mi-journée. Avec l'ancienne génération d'appareils, il s'agissait de s'assurer que tous les éléments soient rapportés comme « LOD » (non détecté) sauf la silice, sinon il fallait nettoyer la fenêtre et refaire le test. Avec le Vanta, les limites de détection sont plus faibles, de sorte qu'il est normal de détecter certains éléments en faible quantité dans le blanc (Beaudette *et al.*, en publication). L'approche de validation du blanc est alors pour vérifier que les mesures de routine sont soit sous la limite de détection ou encore à l'intérieur des attentes.

2.9 Choix du meilleur mode analytique

Historiquement, les appareils Olympus (exemple, les modèles Delta) étaient configurés avec des modes analytiques surtout performants soit pour les éléments majeurs (*Mining ou Mining plus*) ou pour les éléments traces (*Soil*). L'utilisation combinée des deux modes pour un même échantillon permettait de couvrir une plus grande suite élémentaire (Ross, 2019).

L'appareil Vanta-VMR utilisé possède, tel que déjà souligné, un mode analytique *Geochem* au lieu du mode *Mining Plus*. Olympus avance que le mode *Geochem*, qui possède trois faisceaux, permet de caractériser toute une panoplie d'éléments (et non plus principalement les éléments majeurs) (Frahm, 2017). En mode *Soil*, trois faisceaux sont également utilisés et le temps d'analyse pour chacun des faisceaux peut être réglé (voir section 2.5).

Dans le but d'évaluer la nécessité d'utiliser un seul ou les deux modes, trois critères peuvent être appliqués à partir d'analyses réalisées sur des MRC (Ross, 2019) :

- i) Le mode ayant le moins de matériaux de référence sous la LOD aura la plus basse limite de détection;
- ii) Le mode ayant le meilleur R^2 sur les graphiques pXRF brut versus valeurs des matériaux de référence indique moins d'incertitudes.

Lorsque les deux critères précédents ne suffisent pas à déterminer le meilleur mode analytique à employer, un troisième critère peut être utilisé :

- iii) Les points doivent être graphiquement le plus près de la droite 1 : 1, soulignant une meilleure exactitude pré-correction.

Beaudette et al. (en publication) ont également considéré l'ordonnée à l'origine dans leur évaluation du meilleur mode analytique, cette ordonnée devant être la plus près possible de zéro.

Ceci conclut la revue de la littérature. Le reste du rapport fait état des travaux spécifiques du MERN pour l'utilisation de l'analyseur Vanta sur les tills. Les principales étapes d'un protocole d'analyse pour l'environnement secondaire y sont développées dans la perspective d'obtenir des mesures quantitatives en gardant un temps total raisonnable pour la préparation des échantillons et les mesures. La performance de l'appareil (limites de détection, précision, exactitude) est aussi établie à l'intérieur de ce rapport.

3. Préparation et traitement des échantillons pré-analyse

L'élaboration du protocole d'analyse pXRF dans l'environnement secondaire a nécessité l'évaluation et l'optimisation des paramètres décrits à la précédente section de ce rapport. Un des objectifs recherchés était de trouver un équilibre entre la productivité dans la chaîne de traitement des échantillons et la qualité des analyses faites. La préparation pré-analyse des échantillons est un des principaux aspects où l'optimisation des différentes manipulations s'avère importante au niveau de la productivité, mais également de l'uniformisation des résultats. L'évaluation et l'optimisation des paramètres de préparation présentés ci-dessous s'est faite sur 11 échantillons de till internes, provenant de la région d'Eeyou Istchee Baie-James.

3.1 Séchage

Tous les échantillons de till ont été séchés afin de minimiser les effets d'atténuation des rayons X par le contenu en eau. Pour ce faire, des aliquotes variant entre 1,2 à 2 kg ont été déposés dans des casseroles en acier galvanisé, puis séchées dans une étuve pendant 4 heures à une température de 250°C (Fig. 3.1A et B). Les échantillons étaient pesés avant et après le séchage et ont perdu en moyenne 130 g d'eau, soit environ 10 % de la masse initiale.



Figure 3.1. Illustration de certaines étapes de préparation des échantillons de till et de l'équipement requis. (a)-(b) Séchage des échantillons dans une étuve. (c) Tamisage mécanique avec des tamis de 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,063 mm et le récipient collecteur. (d) Presse hydraulique Reflex. (e) Exemple de pastille pressée.

Il est à noter que les échantillons utilisés dans le cadre de ce test ont été prélevés au cours de la campagne de terrain de l'été 2019. Ainsi, une partie du contenu en eau s'était vraisemblablement évaporée avant l'étape du séchage. Sur le terrain, la teneur en eau des échantillons varie considérablement en fonction des conditions météorologiques lors de l'échantillonnage, de la nature des sédiments prélevés ainsi que de la présence ou non de

pergélisol dans la zone à l'étude. Il est donc fort probable que le temps de séchage doive être augmenté sur le terrain en fonction de ces particularités.

3.2 Tamisage et sous-échantillons

Afin d'isoler les différentes fractions granulométriques, une tamiseuse vibrante Retsch AS 200, employant un système de propulsion électromagnétique, a été utilisée (Fig. 3.1C). La tamiseuse contient une interface numérique et des réglages analogiques permettant de tamiser les échantillons à différentes amplitudes (%) et durées. L'amplitude est la distance totale de mouvement des tamis pendant la vibration, où 100% correspond à 3 mm sur ce modèle³. Le manufacturier explique que si l'amplitude est trop élevée, les petites particules sont projetées vers le haut et n'atteignent pas la maille du tamis, ce qui rend le tamisage inefficace⁴. Après quelques essais, il a été déterminé qu'une amplitude de 50 % favorisait une séparation efficace des différentes fractions, et ce, pour la majorité des échantillons de till testés.

Les échantillons ont d'abord été tamisés à sec pendant 15 minutes pour séparer les fractions plus grossières (> 2mm, 1-2 mm, 0,5-1 mm, 250-500 µm). Les fractions fines étant plus difficiles à séparer, la séparation des fractions 125-250 µm, 63-125 µm et <63 µm a nécessité un temps de tamisage supplémentaire aux premiers 15 minutes. À cet effet, les tamis des fractions grossières ont été enlevés et les tamis des fractions fines ont été soumis à une période de tamisage supplémentaire de 30 min.

Environ 100 g de la fraction <63 µm a été prélevé et envoyé au laboratoire Activation laboratories Ltd. afin d'obtenir des résultats de géochimie (digestion multi-acides/ICP-MS pour les éléments traces, fusion/ICP-MS pour les terres rares et fusion/XRF pour les éléments majeurs). Dans le cas présent, la digestion multi-acide a été préférée à l'eau régale, car elle dissout davantage de minéraux et renvoie des valeurs plus près de la valeur vraie pour certains éléments (Ni, Pb, V), en plus du fait que l'eau régale est mésadaptée pour certains éléments (Ba, Rb, Sr, Zr). Ces résultats d'analyses ont d'abord été utilisés à

³ <https://www.retsch.com/products/sieving/sieve-shakers/as-200-basic/function-features/>

⁴ <https://www.retsch.com/products/sieving/sieve-shakers/as-200-basic/information-downloads/>

titre de valeurs de référence lors de la détermination de la limite de détection et quantification des différents éléments (section 6), mais aussi lors des essais portant sur la fraction granulométrique à privilégier dans le protocole d'analyses XRF (section 7).

3.3 Compaction, montage des pastilles et film de protection

Une fois le tamisage effectué sur tous les échantillons, des sous-échantillons des différentes fractions granulométriques ont été compressés avec l'aide d'une presse hydraulique manuelle Reflex Press (Fig. 3.1D). Cette étape, où 10 ml de sédiment est soumis à une compression d'environ 330 bars (environ 5000 psi), permet d'obtenir une pastille dense et dont la surface est uniforme (plane). Une densité plus grande peut améliorer les limites de détection pour certains éléments légers en minimisant l'atténuation du signal XRF par l'air. Une bague en plastique est insérée lors de la confection de la pastille et protège la bordure de l'aliquote tout en facilitant son archivage (Fig. 3.1E). La pastille ainsi obtenue a un diamètre de 25 mm et une hauteur de 15 mm.

En principe, la préparation de pastilles compactées élimine le besoin d'utiliser un film de plastique entre le sédiment et l'appareil pXRF⁵. Toutefois, lorsque l'appareil est utilisé dans la station de travail, les pastilles doivent être placées avec la surface plane vers le bas. L'utilisation d'une membrane de polypropylène de type Prolene^{MD} de 4 µm (voir section 2.6) pour couvrir la surface de la pastille est préconisée afin d'éviter toute forme de contamination de l'appareil lors de la lecture. Ce type de membrane (Fig. 3.2) a été identifié comme étant un bon compromis entre résistance suffisante du plastique aux déchirements et absorption minimale des rayons X de faible énergie (Hall *et al.*, 2013a; 2013b).

⁵ <https://reflexnow.com/product/reflex-press/>

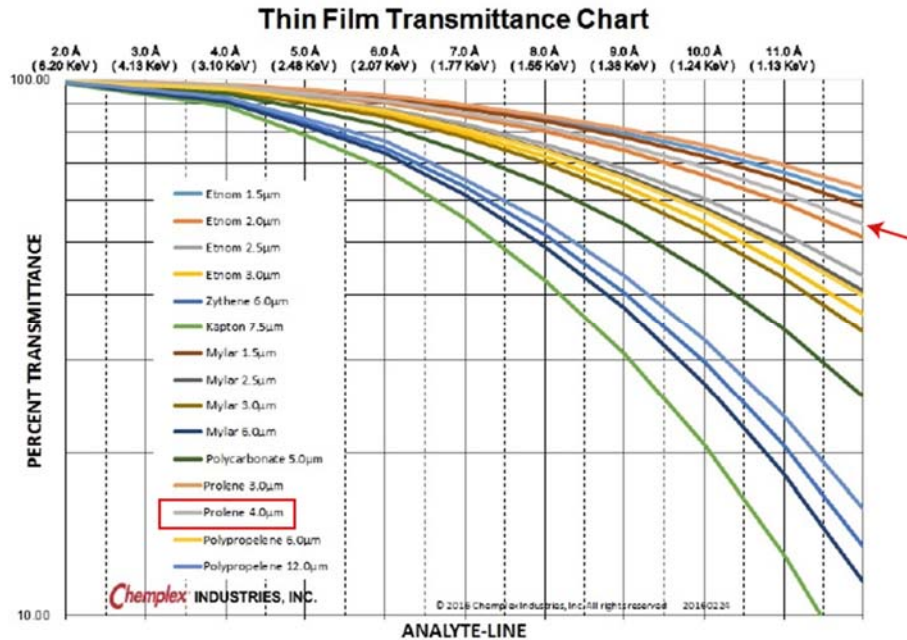


Figure 3.2 : Transmission des rayons X (%) en fonction de l'énergie spectrale émise par le pXRF (KeV) pour différents matériaux et épaisseurs de membranes protectrices. La membrane de type Prolene^{MD} de 4 micromètres est représentée par la courbe grise sur le graphique (flèche rouge).

4. Temps d'analyse et nombre de lecture

4.1 Temps d'analyse

Une série de tests a été effectuée sur les standards TILL-1 et TILL-4 (CANMET), des matériaux de référence dont la concentration en éléments chimiques se rapproche de celle des dépôts glaciaires. Les deux matériaux ont été soumis une série de 30 analyses consécutives en mode *Geochem* (3 beams) avec un temps de faisceau variant de 5 à 120 s. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques (Fig. 4.1) où l'écart type relatif (RSD; *relative standard deviation*) de la série de mesures est représenté en fonction du temps par faisceau.

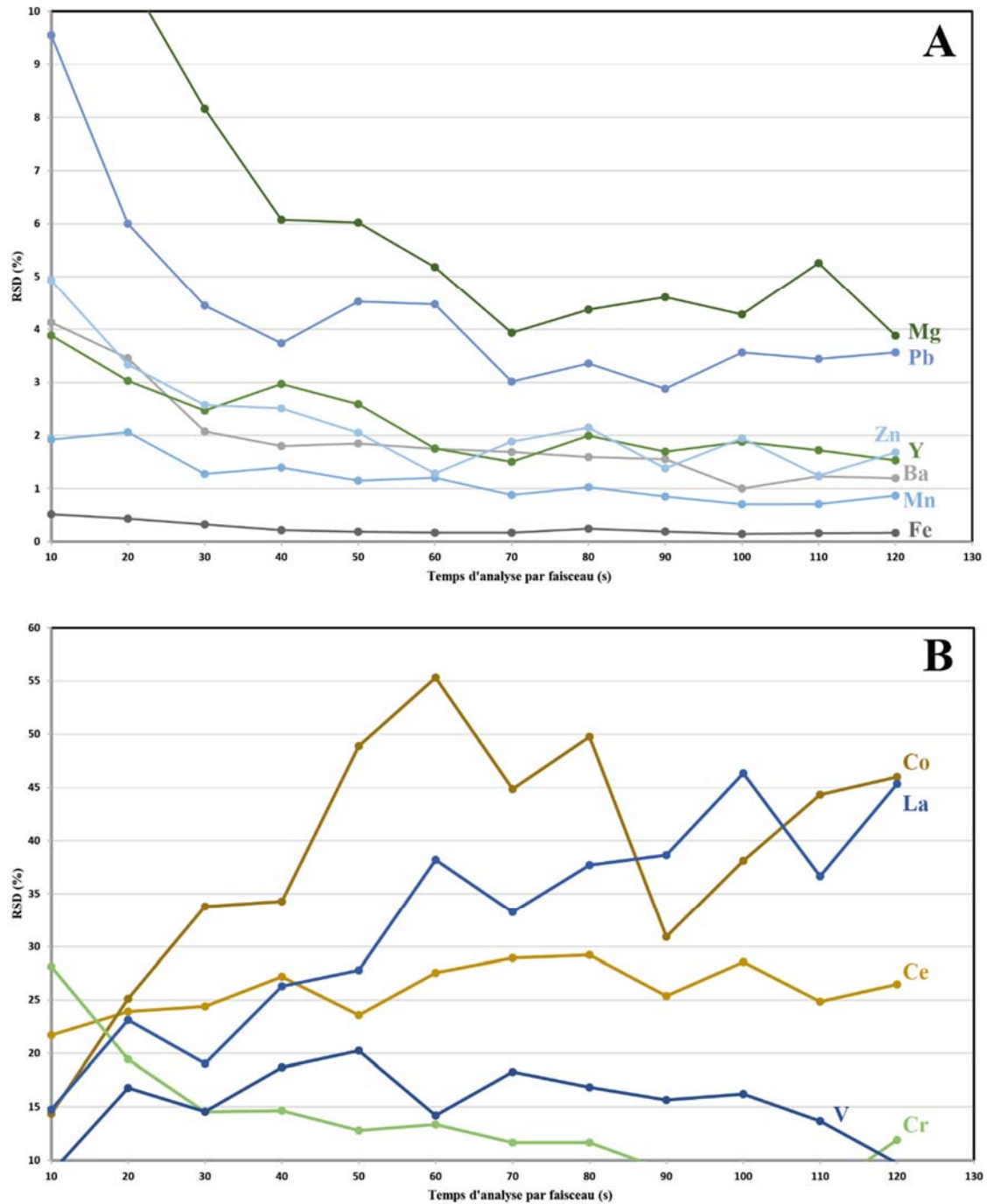


Figure 4.1 : Graphiques montrant la RSD en fonction du temps d'analyse par faisceau pour le MRC Till-1, mode *Geochem*. Les résultats peuvent être divisés en deux groupes, soit un groupe ayant une %RSD en dessous de 10% (A) et un groupe au-dessus de 10% (B).

Les éléments présentés à la figure 4.1A ont des RSD typiquement de moins de 10 %, ce qui est généralement considéré comme un seuil acceptable pour un matériel uniforme

comme des poudres (Hall et *al.*, 2013b). Dans ce cas, la précision s'améliore (le RSD diminue) en augmentant le temps de mesure.

Tableau 4.1 : Valeur par élément des comptes obtenus et de la RSD pour des pas de temps de 30 s et 60 s par faisceau. Les éléments dont leur RSD se situe au-dessus du seuil acceptable de 10% sont représentés en rouge.

	30 s par faisceau				60 s par faisceau						
	Till-1 Compte	%RSD	Till-4 Compte	%RSD	Till-1 Compte	%RSD	Till-4 Compte	%RSD			
Co	13	34	Co	11	43	Co	25	55	Co	18	79
Ce	24	24	Cr	30	27	La	11	38	La	27	32
La	9	19	Ce	28	24	Ce	28	28	Ce	29	25
V	26	15	La	21	20	V	30	14	Cr	30	21,8
Cr	30	15	Ni	30	17	Cr	30	13	V	28	19
Nb	30	12	V	10	13	Nb	30	9,28	Ni	30	12
Mg	30	8,2	Mg	30	9,0	As	30	5,94	Mg	30	7,6
Cu	30	6,0	Nb	30	7,6	Mg	30	5,18	Nb	30	7,2
As	30	5,8	Zn	30	4,5	Pb	30	4,47	S	30	3,3
Pb	30	4,5	S	30	4,5	Cu	30	4,07	Zn	30	3,3
Ni	30	3,2	Ba	30	3,8	Ni	30	2,08	Ba	30	3,3
Zn	30	2,6	Mn	30	3,7	Y	30	1,76	Mn	30	2,4
Y	30	2,5	Pb	30	3,0	Ba	30	1,75	Y	30	2,3
P	30	2,2	Y	30	2,4	Rb	30	1,48	P	30	2,1
Ba	30	2,1	P	30	2,2	Zn	30	1,28	Pb	30	1,7
Rb	30	2,0	Ti	30	2,1	Mn	30	1,20	Ti	30	1,4
Ti	30	1,6	As	30	1,9	P	30	1,19	Cu	30	1,1
Mn	30	1,3	Cu	30	1,4	Ti	30	1,18	As	30	0,8
Zr	30	0,7	Sr	30	1,2	Sr	30	0,44	Rb	30	0,7
Ca	30	0,7	Ca	30	0,7	Ca	30	0,38	Sr	30	0,6
Sr	30	0,6	Rb	30	0,6	Zr	30	0,33	Zr	30	0,4
Al	30	0,6	Al	30	0,6	Al	30	0,30	Ca	30	0,3
K	30	0,4	Zr	30	0,4	K	30	0,23	Al	30	0,3
Fe	30	0,3	Fe	30	0,3	Fe	30	0,17	K	30	0,3
Si	30	0,2	K	30	0,3	Si	30	0,17	Si	30	0,2
S	0	-	Si	30	0,2	S	0	-	Fe	30	0,2

Les quelques éléments montrés sur la figure 4.1B (Ce, Co, Cr, La, Nb et V) ont des RSD bien au-delà de 10 %, leurs tracés sont erratiques et les RSD ne semblent pas se stabiliser dans le temps; il y a même certaines tendances à la hausse. De plus, le nombre de mesures au-dessus de la limite de détection sur les 30 lectures par standard est souvent faible, tant à 30 s qu'à 60 s par faisceau (tableau 4.1). Les éléments de la figure 4.1B ont des abondances sous la limite de quantification calculé au chapitre 6, ce qui explique le profil erratique qu'on y retrouve.

On se concentrera donc sur les éléments du premier groupe pour optimiser le temps de mesure. Pour les deux MRC étudiés, la courbe de la majorité des éléments du premier groupe tend vers un plateau à partir de ~60 s ou avant dans certains cas (Fig. 4.1). Bien que pour plusieurs éléments, les différences en RSD soient minimales entre un temps par faisceau de 30 s et un temps de 60 s, il y a certains éléments (Cr, Nb, Ni, Mg, Mo et Th) pour lesquels il semble utile d'allonger le temps au-delà de 30 s. Il est important de spécifier que les essais ont été effectués seulement sur deux matériaux de référence et que le comportement de certains éléments pourrait être potentiellement différent sur d'autres MRC possédants des concentrations différentes.

À partir de ces résultats, il a été décidé d'opter pour des analyses à 60 s par faisceau afin de s'assurer d'avoir une précision optimale pour la majorité des éléments du premier groupe. De plus, la différence en termes de temps d'analyse n'est pas un enjeu de productivité en comparaison aux autres étapes de préparation (tamisage, montage des pastilles, etc.) qui sont beaucoup plus chronophages.

4.2 Nombre de lectures

La reproductibilité des analyses pour un même échantillon a été investiguée étant donné la faible concentration de certains éléments dans l'environnement secondaire, et conséquemment, leur proximité avec la limite de détection du pXRF. En effet, il arrive que, pour un élément dont la concentration est près de la limite de détection, une première analyse donne un « LOD » suivi d'une autre donnant une valeur lorsque plusieurs mesures de suite sont prises. Bien que cette dernière ne puisse être considérée comme exacte, il s'agit quand même d'une valeur approximative pouvant servir pour préparer par exemple

des cartes de percentile. Notre étude sur les matériaux de référence montre qu'il y a un avantage à faire 3 analyses consécutives sur chaque échantillon inconnu afin de maximiser les chances d'obtenir une valeur semi-quantitative pour les faibles concentrations, et ainsi d'augmenter le nombre total d'échantillons inconnus ayant une réponse pour chaque élément.

5. Calibration secondaire et choix du mode analytique

5.1 Méthodologie

23 matériaux de référence incluant 19 MRC internationaux et quatre standards internes du MERN (tableau 5.1) ont été utilisés pour calibrer l'appareil Vanta destiné aux travaux de géologie du Quaternaire. Ces standards visent à évaluer la performance de l'appareil et à mesurer les concentrations des différents éléments dans un spectre le plus large possible. C'est pourquoi plusieurs types de roches sont utilisés. Notons l'absence de carbonates : le jeu de calibration secondaire a été conçu principalement pour les sédiments glaciaires dérivés de roches ignées.

L'ensemble des matériaux choisis couvre collectivement une bonne gamme de valeurs des éléments chimiques d'intérêt pour la prospection glacio-sédimentaire au Québec (tableaux 5.1 et 5.2). Par exemple, les valeurs en As oscillent entre 1,6 et 307 ppm, le Cu entre 9 et 7827 ppm, le Ni entre 9 à 3785 ppm, et le Zn de 7 à 1300 ppm. Ceci comprend des concentrations allant du bruit de fond régional dans les dépôts glaciaires à des valeurs fortement indicielles. Idéalement, des MRC possédant des valeurs « intermédiaires » combleraient les teneurs entre ces valeurs de bruit de fond et les valeurs fortement anormales, cependant l'offre de MRC est normalement basée sur des roches totales ou du matériel « économique ». En plus des métaux, le jeu de calibration secondaire couvre aussi la gamme des oxydes majeurs et des éléments en traces typiques des roches ignées ayant été érodées. Par exemple, le SiO_2 est couvert de 35 % à 76 %, l' Al_2O_3 de <1 % à plus de 20 %, et le Zr de 5 ppm à plus de 1000 ppm. Certaines concentrations dans les matériaux de référence sont trop faibles pour être détectées par pXRF, tel qu'il sera montré dans la section 5.2.

Tableau 5.1 : Composition certifiée (ou autre valeur de référence) des matériaux utilisés pour la calibration secondaire : oxydes majeurs (%)

Matériel	Lithologie	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	S
MERN Till-Rupert	Till	75.9	p.d.	12.4	2.0	p.d.	0.5	1.80	3.04	p.d.	p.d.
MERN PP35	Dyke de diabase	44.5	2.41	15.6	15.1	0.25	6.4	7.65	0.44	0.39	0.2
MERN Dumont	Roche ultramafique	35.3	p.d.	0.4	6.6	0.09	42.5	0.08	p.d.	p.d.	101.3
MERN Man-1	Granodiorite	67.0	0.24	15.8	3.0	p.d.	1.5	2.40	3.63	p.d.	p.d.
USGS STM-2	Syénite	61.0	0.16	18.4	5.4	p.d.	0.1	1.09	4.07	0.17	p.d.
USGS BCR-2	Basalte	54.1	2.26	13.5	13.8	p.d.	3.6	7.12	1.79	0.35	p.d.
USGS GSP-2	Granodiorite	66.6	0.66	14.9	4.9	p.d.	1.0	2.10	5.38	0.29	p.d.
USGS SY-4	Gneiss dioritique	49.9	p.d.	20.7	6.2	p.d.	0.5	8.05	1.66	0.13	p.d.
OREAS-24B	Granodiorite	66.0	0.80	15.1	6.3	0.06	2.8	1.47	3.39	0.16	0.2
OREAS-25A	Sol	56.7	1.93	18.2	9.8	0.06	p.d.	0.44	0.60	0.12	0.05
OREAS-502C	Porphyrique de cuivre	p.d.	0.77	13.9	7.0	0.07	2.5	8.81	3.82	0.23	0.8
OREAS-47	Till	72.8	0.38	12.0	4.0	0.06	1.7	3.27	1.42	0.13	0.04
OREAS-601	Gisement Ag-Cu-Au	p.d.	0.77	11.9	3.6	0.07	0.6	1.83	2.53	0.23	1.1
OREAS-45E	Sol latérique	40.1	0.99	13.0	35.5	0.07	0.3	0.09	0.40	0.08	0.05
OREAS-22D	Quartz	p.d.	0.04	0.2	0.7	0.01	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.
OREAS-45D	Sol ferrugineux	49.6	1.49	16.0	21.4	0.07	0.4	0.26	0.51	0.10	0.05
OREAS-24C	Basalte	p.d.	1.76	14.1	10.9	0.14	6.5	8.20	0.89	0.36	p.d.
OREAS-46	Till	72.7	0.37	12.1	3.8	0.06	1.6	3.40	1.42	0.12	p.d.
OREAS-683	Gisement GP	p.d.	0.45	13.7	10.7	0.16	14.4	7.44	0.61	0.11	0.2
Canmet Till-1	Sol	60.9	0.98	13.7	6.8	0.18	2.2	2.72	2.22	0.22	p.d.
Canmet Till-2	Till	60.8	0.88	16.0	5.4	0.10	1.8	1.27	3.07	0.17	p.d.
Canmet Till-3	Sol	69.1	0.49	12.2	3.9	0.06	1.7	2.63	2.42	0.11	p.d.
Canmet Till-4	Till	65.0	0.81	14.4	5.6	0.06	1.3	1.25	3.25	0.20	0.08

Note : le Na₂O et la perte au feu ne sont pas listés ici, car non analysables par pXRF. p.d. = pas de données disponibles.

Tableau 5.2 : Composition certifiée (ou autre valeur de référence) des matériaux utilisés pour la calibration secondaire : éléments en traces (ppm).

Matériel	Lithologie	As	Ba	Ce	Co	Cu	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr
MERN Till- Rupert	Till	p.d.	416	23	4.4	21	12	4.0	64	21	125	203	22	6.2	20	142
MERN PP35	Dyke de diabase	p.d.	537	57	54	48	27	19	102	317	20	390	207	31	518	176
MERN Dumont	Roche ultramafique	0.2	1.1	0.3	109	5.8	0.14	0.08	3785	0.3	0.25	1.0	17	0.5	41	1.8
MERN Man-1	Granodiorite	1.6	1439	52	7.8	9.2	27	6.0	47	15	112	1290	42	12	39	137
USGS STM-2	Syénite	p.d.	639	256	p.d.	p.d.	154	267	p.d.	12	114	782	p.d.	43	223	1280
USGS BCR-2	Basalte	p.d.	683	53	37	p.d.	25	p.d.	p.d.	p.d.	48	346	416	p.d.	127	188
USGS GSP-2	Granodiorite	p.d.	1340	410	7.3	43	180	27	17	42	245	240	52	28	120	550
USGS SY-4	Gneiss dioritique	p.d.	340	122	2.8	7.0	58	13	9.0	10	55	1191	8.0	119	93	517
OREAS- 24B	Granodiorite	8	739	86	17	38	44	16	61	23	161	125	112	33	105	213
OREAS- 25A	Sol	p.d.	151	51	8.1	34	23	26	46	25	60	49	164	25	47	398
OREAS- 502C	Gisement de Cu porphyr.	57	1028	67	14	7827	33	17	38	23	187	327	120	24	109	78
OREAS- 47	Till	9.6	473	56	52	159	31	18	91	284	38	402	61	12	217	161
OREAS- 601	Gisement Ag-Cu-Au	307	p.d.	63	5.1	1005	31	13	24	329	97	230	26	11	1330	155
OREAS- 45E	Sol latérique	16	246	24	59	756	11	7.4	459	18	21	16	317	11	47	242
OREAS- 22D	Quartz	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.	9.2	p.d.	0.9	4.4	0.7	0.5	p.d.	2.6	0.7	6.7	7.0
OREAS- 45D	Sol ferrugineux	14	183	38	31	375	17	17	234	22	42	33	243	18	46	333
OREAS- 24C	Basalte	p.d.	269	p.d.	43	49	p.d.	24	138	2.9	22	442	161	22	108	143
OREAS- 46	Till	1.0	461	37	10	23	20	5.4	31	7.0	34	404	60	11	36	159
OREAS- 683	Gisement EGP	p.d.	184	17	86	405	8.4	2.6	1215	10	28	267	196	8.1	84	26
Canmet Till-1	Sol	18	702	71	18	47	28	10	24	22	44	291	99	38	98	502
Canmet Till-2	Till	26	540	98	15	150	44	20	32	31	143	144	77	40	130	390

Canmet Till-3	Sol	87	489	42	15	22	21	7.0	39	26	55	300	62	17	56	230
Canmet Till-4	Till	111	395	78	8.0	237	41	15	17	50	161	109	67	33	70	385

p.d. = pas de données disponibles.

Tous ces matériaux se présentent en poudre fine. Ils ont été préparés en pastilles compressées avant d'être analysés au pXRF, c.-à-d. la même préparation que subiront les échantillons prélevés lors des levés du Quaternaire. Pour chaque pastille, 15 mesures pXRF ont été faites en mode *Geochem* (3 beams) et en mode *Soil* (3 beams), avec un temps par faisceau de 60 s. Un long temps de mesure a été choisi pour assurer une bonne précision. Le nombre de mesures, la concentration minimum, maximum et moyenne ainsi que l'écart-type et l'écart-type relatif ont été calculés pour chaque matériel et chaque élément.

Pour chaque élément et chaque mode, un graphique de la concentration reconnue dans les matériaux de référence (abscisse) en fonction de la moyenne pXRF brute (ordonnée) a été réalisé. Pour modéliser la relation entre la valeur pXRF brute et les valeurs de référence, une régression linéaire classique a d'abord été calculée dans Excel (méthode des moindres carrés). Cette méthode ne tient pas compte des incertitudes sur les données et considère que l'erreur est restreinte seulement à la donnée en ordonnée. De plus, elle est très influencée par l'amplitude des données; les hautes valeurs ont un impact plus grand que les petites valeurs. Par exemple, cette méthode forcera le passage de la droite via une haute valeur erronée sans égard aux valeurs moindres qui elles respectent le ratio attendu par la valeur certifiée (voir le Cr, Fig. 5.3).

Puisque les estimations de l'erreur existent à la fois pour les MRC et pour les valeurs pXRF, une méthode alternative a été utilisée. Cette méthode, suggérée par Hall *et al.* (2013a), se nomme en anglais « *functional relationship estimation by maximum likelihood* » (FREML; Analytical Methods Committee, 2002). Il s'agit d'une méthode développée pour ce type de comparaison entre valeur connue et valeur mesurée. Cette méthode donne un poids équitable à tous les points d'un graphique sans égard à leur amplitude mais en considérant plutôt les erreurs relatives de chaque point. Elle est également indépendante de quelle variable est en abscisse ou en ordonnée.

Les deux méthodes sont tout de même présentées sur les figures qui suivent, la méthode des moindres carrés en pointillé bleu et la méthode *FREML* en rouge. Les formules des droites de régression sont présentées pour chaque méthode. Le coefficient de corrélation du jeu de donnée est également inscrit.

5.2 Résultats

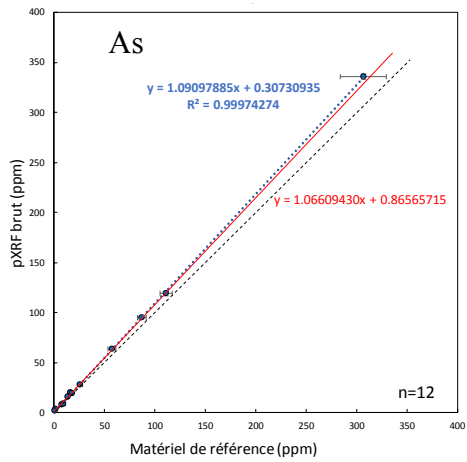
5.2.1 Choix du mode analytique

Tel que précédemment évoqué, deux modes analytiques sont disponibles sur le Vanta, soient *Geochem* et *Soil*. Plusieurs éléments sont disponibles dans les deux modes, incluant des métaux comme As, Cu, Ni ou Zn. Il importe donc de déterminer quel mode est le ‘meilleur’, en termes de limite de détection et d’exactitude, pour chaque élément. Est-il justifié de combiner les résultats des deux modes (prendre certains éléments dans un mode et d’autres dans l’autre mode), sachant que ceci doublerait l’effort analytique, ou bien le mode *Geochem* est-il suffisant pour répondre aux besoins des travaux quaternaires du MERN?

La réponse repose sur l’examen des graphiques de calibration secondaire dans les deux modes. Pour cet exercice, la régression linéaire classique d’Excel a été employée puisque le *FREML* n’a pas été calculé en mode *Soil*, et que la régression classique a l’avantage de fournir un coefficient de détermination (R^2). Pour chaque élément chimique, il est possible de comparer entre les deux modes le R^2 (le plus près de 1 possible), la pente de la droite (le plus près de 1 possible), l’ordonnée à l’origine (le plus près de 0 possible) et le nombre de matériaux de référence ayant pu être analysés (le maximum possible). Pour chacun des éléments analysés, les matériaux pour lesquels il a été impossible d’obtenir au moins 7 lectures concluantes (au-dessus de la limite de détection) sur 15 ont été éliminés.

À titre d’exemple, la figure 5.1 compare les deux modes analytiques pour trois éléments d’intérêt pour l’exploration dans les tills (As, Cu, Zn). La performance est très similaire dans les deux modes. Le R^2 est supérieur à 0.998 dans tous les cas et les différences entre les modes sont presque imperceptibles.

Mode Geochem



Mode Soil

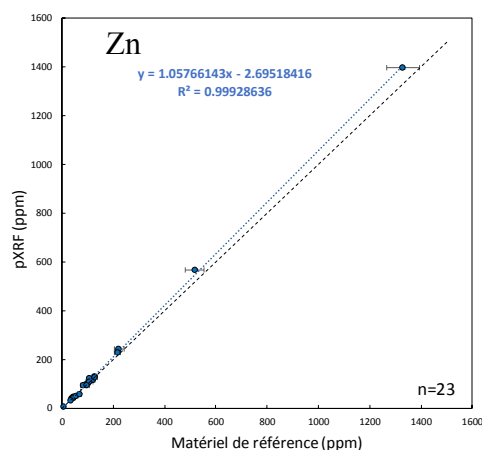
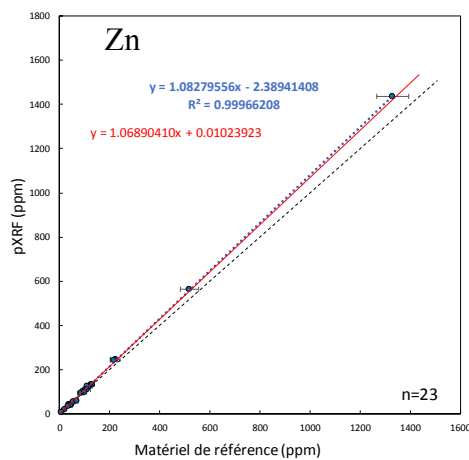
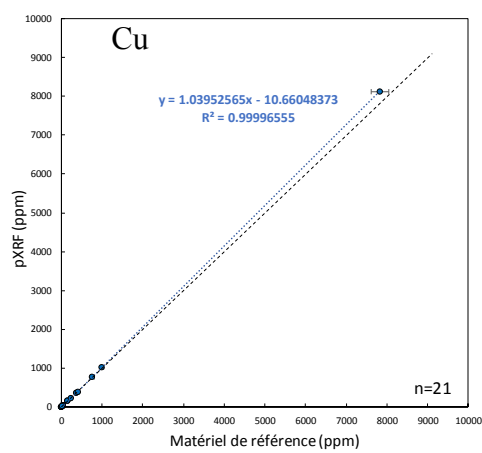
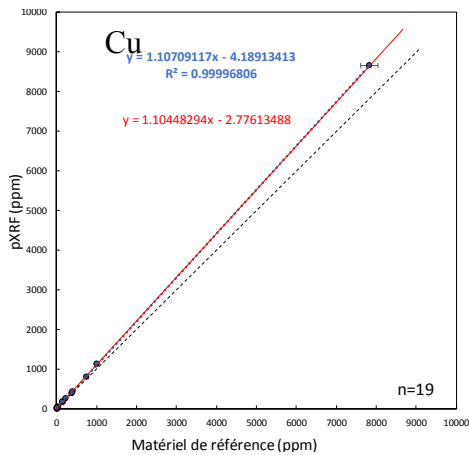
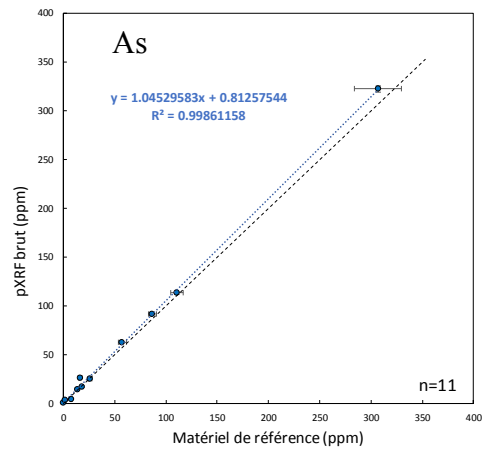


Figure 5.1. Graphiques de calibration secondaire dans les deux modes analytiques de l'analyseur Vanta, montrant les éléments As, Cu et Zn. L'axe vertical est la moyenne des données pXRF brutes. La ligne pointillée noire a une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML, pour le mode *Geochem* seulement. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pXRF, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire.

Sur cette figure, seul le Cu semble avoir une limite de détection légèrement inférieure en mode *Soil*, ce qui a permis d'analyser deux matériaux de référence de plus (21 contre 19 en mode *Geochem*). Toutefois, l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire du Cu diffère davantage de zéro en mode *Soil* qu'en mode *Geochem*. Or, des ordonnées à l'origine non nulles peuvent avoir un effet important sur la correction des faibles concentrations. Il est donc ardu de départager un mode plus avantageux que l'autre pour ces éléments.

L'examen de l'ensemble des éléments a montré que le mode *Geochem*, plus complet, sera suffisant pour les applications du pXRF en géologie du Quaternaire au MERN. Pour le jeu de 23 MRC examinés, le mode *Soil* n'ajoute aucun élément par rapport au mode *Geochem* et n'augmente pas la qualité des résultats en termes de limite de détection ou d'exactitude. Cette conclusion, jugeant le mode *Geochem* suffisant pour le Quaternaire, diffère de celle obtenue avec trois autres analyseurs Olympus Vanta sur des roches volcaniques et intrusives *in situ*, avec des applications notamment de classification de roches volcaniques et de discrimination lithologique (Beaudette et al, soumis). Pour ce type d'application dans le socle rocheux, la performance du mode *Soil* est supérieure pour certains éléments, suffisamment pour justifier l'utilisation des deux modes sur chaque échantillon.

En somme, l'utilisation de trois lectures pXRF consécutives en mode *Geochem* (3 *beams*) et d'un temps d'analyses de 60 s par faisceau pour un total de 9 min de mesures par échantillon semble être un bon compromis afin d'obtenir des données fiables en relativement peu de temps, pour les tills.

5.2.2 Calibration secondaire

La calibration secondaire est présentée seulement en mode *Geochem*, puisque ce mode a été jugé adéquat pour les analyses relevant des levés du Quaternaire.

5.2.2.1 Éléments robustes

Des exemples de calibration secondaire robuste sont montrés aux figures 5.1, 5.2 et 5.3. Les éléments plus problématiques sont discutés plus loin. Une calibration secondaire robuste implique que :

- i) Au moins 14 des 23 matériaux de référence se retrouvent sur le graphique (ou 12 pour l'As et 11 pour le S);

- ii) La droite FREML a une pente relativement près de 1 (typiquement entre 0,9 et 1,1, mais pouvant aller de 0,8 à 1,2);
- iii) L'ordonnée à l'origine est proche de zéro;
- iv) La dispersion des données est faible de part et d'autre de la droite.

Idéalement, les matériaux de référence devraient avoir des compositions assez régulièrement réparties sur le graphique, allant de la limite de détection jusqu'au maximum de concentration. C'est le cas par exemple pour le K et le Rb (Figs. 5.2 et 5.3). Pour d'autres éléments, comme le Ca ou le Cr, il y a des 'trous' dans la distribution des points, mais tout porte à croire que la réponse est linéaire (excellente corrélation entre le pXRF brut et la géochimie conventionnelle), et donc que la calibration secondaire est valide.

Les graphiques du type de celui des figures 5.1, 5.2 et 5.3 ont par convention la variable dépendante (ici la moyenne du pXRF brut) en axe vertical (y), et la variable indépendante (ici les concentrations de référence) en axe horizontal (x). L'équation obtenue avec le FREML est une droite de formule $y = mx + b$, où m est la pente et b l'ordonnée à l'origine. Pour transformer le pXRF brut en pXRF corrigé, il faut donc isoler x, ce qui donne $x = (y - b) / m$. Les valeurs nécessaires pour corriger les données pXRF brutes (y) sont donc $1/m$ et b/m et sont rapportés dans les tableaux 5.3 et 5.4 pour les calibrations secondaires dites robustes.

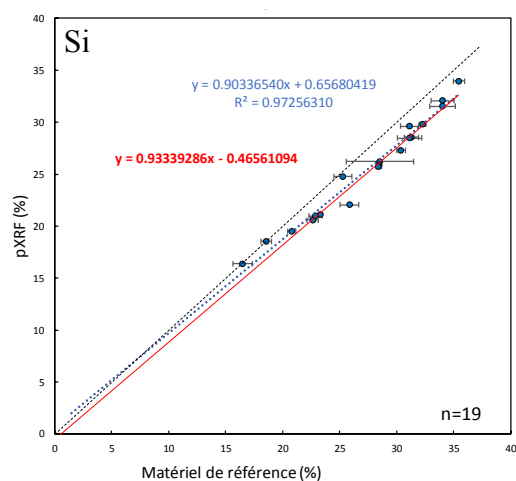
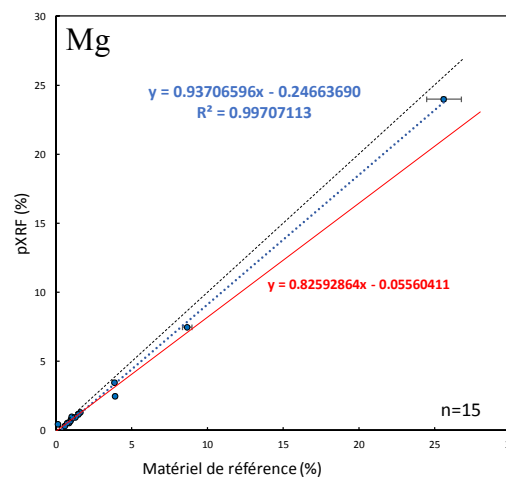
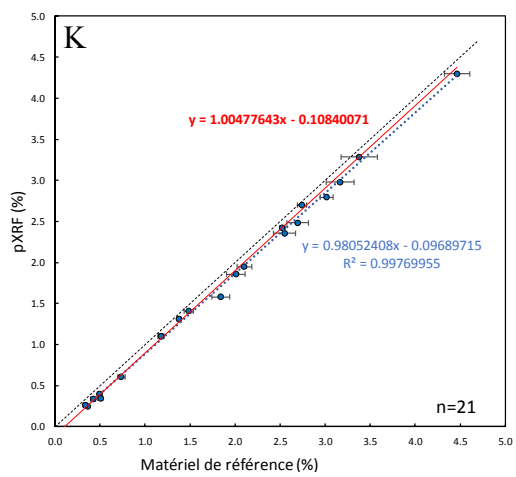
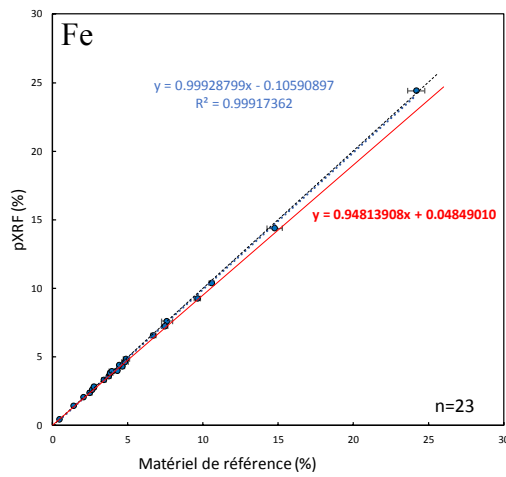
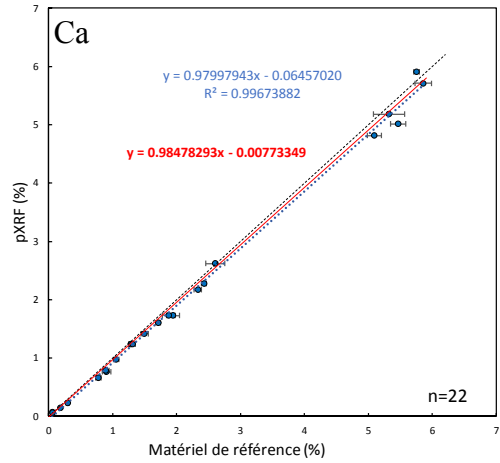
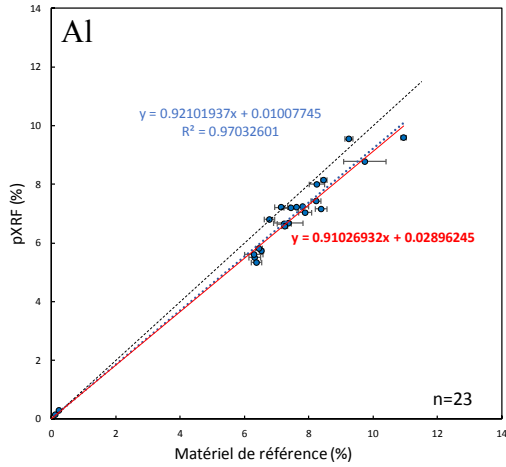


Figure 5.2. Graphiques de calibration secondaire: exemples d'éléments majeurs (% poids, sans oxygène) en mode *Geochem*. L'axe vertical est la moyenne des données pXRF brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire montre une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pXRF, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire.

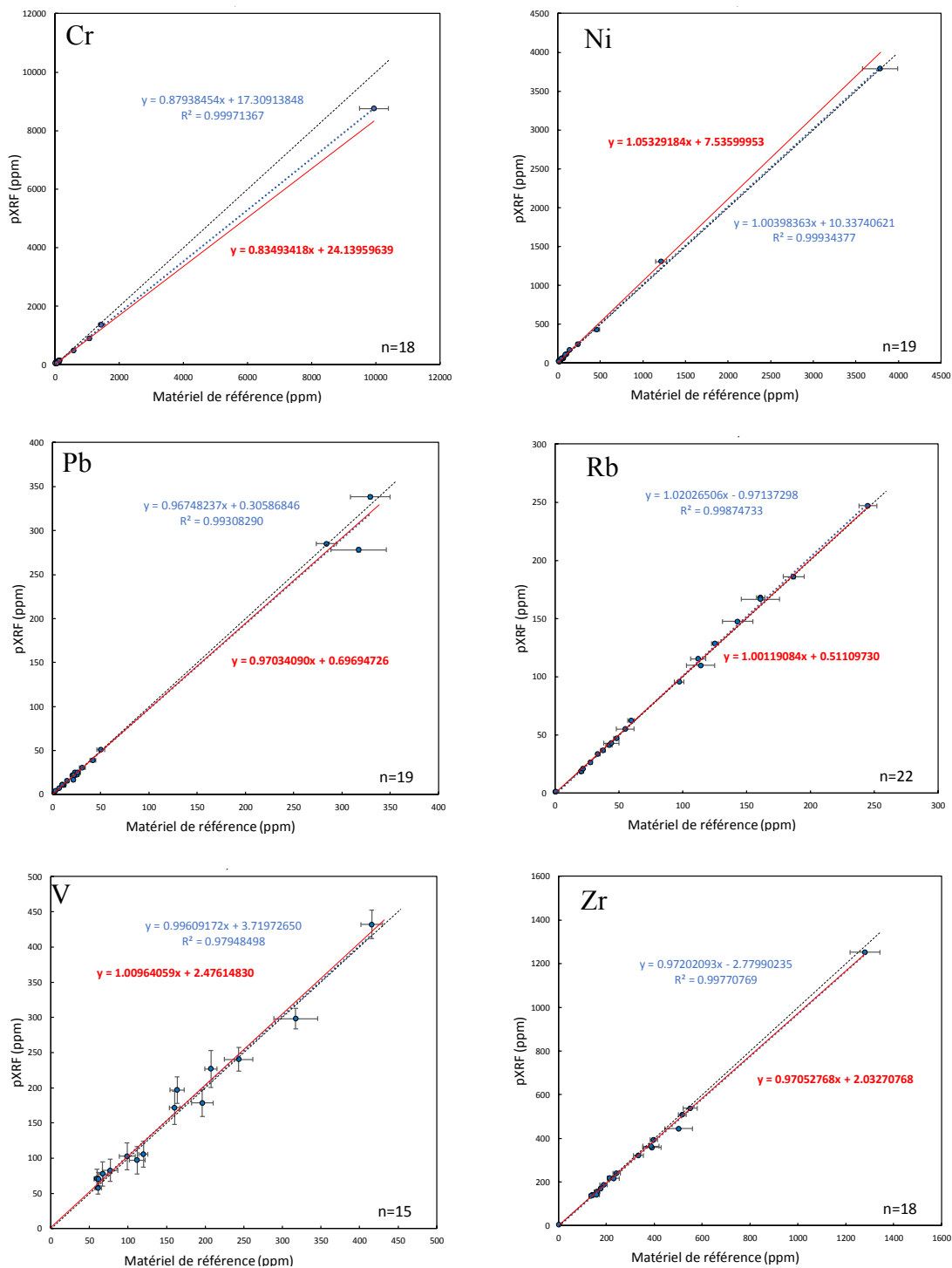


Figure 5.3. Graphiques de calibration secondaire: exemples d'éléments en traces (ppm) en mode *Geochem*, pour lesquels la calibration est robuste. L'axe vertical est la moyenne des données pXRF brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire montre une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pXRF, avec également une valeur de référence disponible, et qui peuvent donc être inclus dans la calibration secondaire. Voir aussi la figure 4.1 pour l'As, le Cu et le Zn.

Tableau 5.3 : Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments majeurs, sans oxygène, en pourcentage poids, mode *Geochem*, régression FREML. Tous les éléments majeurs sont robustes.

Élément	n ¹	Min ²	Max ²	m	b	1/m	b/m
Al	23	0.13	11.0	0.910	0.03	1.099	0.03
Ca	22	0.06	5.9	0.985	-0.01	1.015	-0.01
Fe	23	0.47	24.2	0.948	0.05	1.055	0.05
K	21	0.34	4.5	1.005	-0.11	0.995	-0.11
Mg	15	0.16	25.6	0.826	-0.06	1.211	-0.07
Mn	21	0.01	0.20	0.922	0.00	1.085	0.00
P	19	0.03	0.17	1.114	0.00	0.897	0.00
S	11	0.04	1.07	0.942	0.00	1.061	0.00
Si	19	16.5	35.5	0.933	-0.47	1.071	-0.50
Ti	21	0.02	1.44	0.958	0.00	1.044	0.00

¹ 'n' est le nombre de matériaux de référence pour lesquels une concentration de référence était disponible et une valeur a été obtenue par pXRF en mode *Geochem*.

² Min et Max sont les concentrations minimales et maximales des matériaux de référence réellement pris en compte pour la calibration secondaire. Ceci indique la plage de validité de la calibration secondaire.

Tableau 5.4 : Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments en traces robustes, en ppm, mode *Geochem*, régression FREML.

Élément	n ¹	Min ²	Max ²	m	b	1/m	b/m
As	12	1.0	307	1.066	0.87	0.938	0.81
Ba	20	151	1439	1.056	-6.10	0.947	-5.78
Cr	18	12	9939	0.835	24.14	1.198	28.91
Cu	19	9	7827	1.104	-2.78	0.905	-2.51
Nb	16	6	267	0.868	-3.37	1.151	-3.88
Ni	19	9	3785	1.053	7.54	0.949	7.15
Pb	19	2.9	329	0.970	0.70	1.031	0.72
Rb	22	0.2	245	1.001	0.51	0.999	0.51
Sr	21	16	1290	1.018	-3.81	0.983	-3.75
V	15	60	416	1.010	2.48	0.990	2.45
Y	20	6	119	1.056	-1.69	0.947	-1.60
Zn	23	7	1330	1.069	0.01	0.936	0.01
Zr	18	1.8	1280	0.971	2.03	1.030	2.09

¹ 'n' est le nombre de matériaux de référence pour lesquels une concentration de référence était disponible et une valeur a été obtenue par pXRF en mode *Geochem*.

² Min et Max sont les concentrations minimales et maximales des matériaux de référence réellement pris en compte pour la calibration secondaire. Ceci indique la plage de validité de la calibration secondaire.

Ces tableaux incluent également le nombre de matériaux inclus dans la calibration, le maximum étant de 23. Si le nombre de points est inférieur à 23 pour un élément, ceci

indique que pour certains matériaux, la concentration était inférieure à la limite de détection du pXRF ou qu'aucune valeur n'est certifiée pour ce MRC et cet élément. Des données aberrantes ont été retirées sur la base de la résiduelle relative par rapport à la droite FREML (distance relative à la droite). Les valeurs avec une résiduelle supérieure à 5 % ont été retirés. Généralement, le retrait d'un échantillon probablement erroné a pour effet de rapprocher la droite d'une pente de 1.

Un critère important est la gamme de concentrations pour lesquelles la calibration est valide ('Min' et 'Max' dans les tableaux). Pour certains éléments, les valeurs mesurées couvrent des concentrations plus élevées que les valeurs anormales généralement trouvées dans les tills du Québec. Par exemple pour le Mg, des valeurs ont été obtenues près de la limite de détection et jusqu'à presque 26 % (soit 43 % MgO), des valeurs très élevées, qui demanderaient des conditions bien spécifiques pour qu'on en retrouve dans un till. Dans l'ensemble toutefois, il est possible d'affirmer que les gammes de validité sont satisfaisantes pour la majorité des éléments des tableaux 5.3 et 5.4.

Les éléments traditionnellement exprimés sous forme d'oxydes ont été transférés à leur forme élémentaire à partir des masses molaires présentées au tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Facteurs de conversion d'éléments majeurs en oxydes.

De	À	Diviser par
Al	Al ₂ O ₃	0.5294
Ca	CaO	0.7147
Fe	Fe ₂ O ₃	0.6987
K	K ₂ O	0.8301
Mg	MgO	0.6031
Mn	MnO	0.7745
P	P ₂ O ₅	0.4362
Si	SiO ₂	0.4674
Ti	TiO ₂	0.5995

5.2.2.2 Éléments problématiques

L'exercice de calibration secondaire montre qu'un certain nombre d'éléments programmés en mode *Geochem* sont problématiques. Ils peuvent être divisés en deux catégories : les éléments possiblement utilisables et les éléments non utilisables.

Les éléments **possiblement utilisables** présentent certains problèmes sur le graphique de calibration secondaire, de sorte qu'une calibration robuste serait difficile à atteindre. Ces problèmes peuvent inclure (Tableau 5.6 et Fig. 5.4):

- i) Un nombre de points valides relativement faible, indiquant soit que la limite de l'appareil est basse par rapport aux valeurs des MRC, ou que peu de MRC présentent des données valides pour l'élément en question;
- ii) La droite de régression dont la pente est éloignée de 1, démontrant une calibration primaire (d'usine) non adaptée;
- iii) La droite de régression présente une forte ordonnée à l'origine, pouvant par exemple suggérer des interférences analytiques;
- iv) Les points sont très irrégulièrement distribués sur le graphique et forment typiquement deux amas de points;
- v) Le coefficient de corrélation est faible, montrant une faible organisation des points.

Tableau 5.6: Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments en traces problématiques mais potentiellement utilisables, en ppm, régression FREML.

Élément	Min	Max	n	m	b	1/m	b/m
Ce	37	410	17	1,159	27,13	0,863	23,41
Co	2,8	110	20	1,394	44,46	0,717	31,88
La	20	180	13	1,214	29,97	0,824	24,68
Mo	0,3	248	17	0,972	2,59	1,029	2,67
Th	2,4	105	19	0,821	3,88	1,218	4,72
W	0,5	204	9	0,923	7,43	1,084	8,06

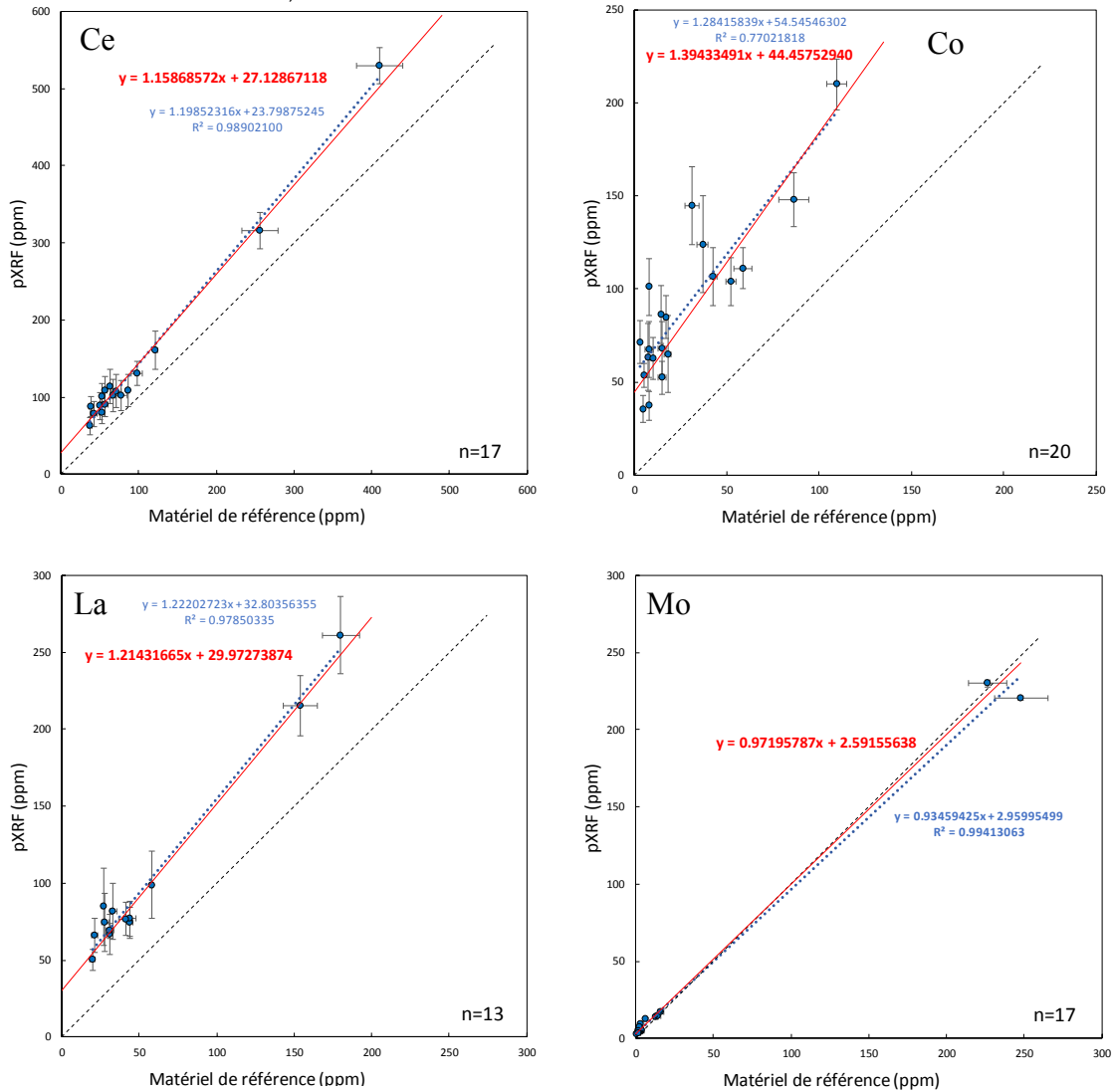


Figure 5.4. Graphiques de calibration: éléments potentiellement utilisables en mode *Geochem*. L'axe vertical est la moyenne des données pXRF brutes alors que l'axe horizontal montre les concentrations de référence. La ligne pointillée noire a une pente 1:1. La ligne pointillée bleue est une régression linéaire classique, alors que la ligne rouge pleine est la méthode FREML. 'n' indique le nombre d'échantillons qui ont retourné des valeurs par pXRF, avec également une valeur de référence disponible.

Bien qu'une correction pour ces éléments soit mathématiquement possible, les données seraient de nature semi-quantitative. Il est envisageable d'améliorer la calibration secondaire de certains éléments dans le futur pour les rendre plus robustes en ajoutant des matériaux de référence pour contrer le point iv) mentionné ci-dessus (p. ex. Mo). Cependant, pour d'autres éléments, comme les terres rares, les problèmes sont inhérents aux capacités de l'analyseur (p. ex. limites de détection élevées et/ou interférences analytiques) et donc difficilement contournables.

Pour certains de ces éléments (p.ex. le Th ou le W), il est à noter que l'on obtient une réponse de l'appareil même si l'exercice de calibration s'est avéré inadéquat. Dans un contexte métallogénique où la roche montre un contenu important en ces éléments, la calibration et donc l'analyse de ceux-ci pourraient être considérée. Ces éléments seraient donc plus favorablement utilisables dans un contexte d'analyse sur la roche en place. Dans l'environnement secondaire, les teneurs mesurées sont généralement plus faibles en raison de la dilution engendrée par les processus glaciaires.

Finalement, une dizaine d'éléments compris dans la calibration primaire du manufacturier n'ont pas donné de réponses conclusives. Ils sont donc considérés comme **non utilisables** pour une calibration secondaire dans l'optique d'une quantification des concentrations typiquement retrouvées dans les tills (tableau 5.7). Pour ces éléments, l'appareil Vanta n'a pas été en mesure de les détecter et ce pour la majorité des matériaux de références utilisés. Dans les cas où il y a eu plus d'une détection, notamment pour le Nd et le Sn, le coefficient de corrélation et la pente ont présenté des valeurs se rapprochant de 0 avec une ordonnée à l'origine souvent très élevée.

Tableau 5.7: Synthèse de l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta: éléments en traces non utilisables, en ppm, régression linéaire classique.

Élément	Min	Max	n	m	b	1/m	b/m
Ag	-	-	1	-	-	-	-
Bi	47	65	2	0,450	47,14	0,021	104,80
Cd	11,3	16,8	5	-0,062	14,39	0,069	-232,00
Hg	-	-	0	-	-	-	-
Nd	175	271	4	0,261	199,65	0,005	764,73
Pr	-	-	1	-	-	-	-
Sb	-	-	1	-	-	-	-
Se	2,0	9,6	3	0,748	0,54	1,844	0,72
Sn	16,7	34	10	-1,600	26,65	0,038	-16,65
Ta	-	-	0	-	-	-	-

6. Détermination des limites de détection et de quantification

La qualité des analyses géochimiques peut se mesurer selon trois paramètres: la justesse (l'exactitude), la précision (la reproductibilité) et la limite de détection (LD). Cette dernière correspond à la plus petite concentration que l'on peut distinguer statistiquement d'un blanc (Jenner, 1996; Markowicz, 2008). Ainsi, la LD est la plus faible concentration pour

laquelle le signal causé par la présence d'un élément chimique dans le spectre XRF (Jenkins, 2000) peut être distinguée. La limite de quantification (LQ) est définie comme la plus petite valeur au-dessus de laquelle les résultats sont considérés comme quantitatifs et d'une fiabilité suffisante. Dans le cadre de ce rapport, ces deux paramètres ont été calculés.

Olympus fournit une limite de détection pour la plupart des éléments chimiques mesurés par le Vanta (Tableau 6.1), mais dont le mode de calcul et la valeur spécifique obtenue ne sont pas décrits.

Tableau 6.1 : Aperçu des limites de détection selon Olympus.

Éléments	Unité	Limite de détection
Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Y, Zn, Zr	ppm	<5
Ce, Cr, Cu, La, Nd, Pr	ppm	<10
Ca, K, Ti, V	ppm	<25
Al, Si	%	<0,04
Fe, Mn, P, S	%	<0,0005
Mg	%	<0,3 %

6.1 Méthodologie

La définition traditionnelle de la LD pour le XRF de laboratoire est la concentration qui produit un signal de trois fois l'écart-type du bruit de fond de la région du spectre d'énergie correspondant à la ligne caractéristique de l'élément (Markowicz, 2008). Pour le pXRF, il est plus pratique d'utiliser la définition suivante : trois fois l'écart-type de mesures répétées d'un MRC qui contient une faible concentration de l'élément d'intérêt (Keith *et al.*, 1983; Potts, 1987; Jenner, 1996; Markowicz, 2008; Le Vaillant *et al.*, 2014; Gallhofer et Lottermoser, 2018). Pour cette méthode qui est conceptuellement reliée à la précision, les valeurs d'échantillons ayant retourné les plus faibles valeurs de manière répétée (l'appareil retourne une valeur à chaque itération) ont été considérées. L'écart-type associé à ces échantillons a servi de base pour l'identification des LD et des LQ pour chaque élément.

Une méthode alternative, reliée conceptuellement à l'exactitude, est d'utiliser le graphique de calibration secondaire (pXRF brut versus valeur de référence) de chaque élément. En suivant la droite de régression depuis les valeurs élevées vers les valeurs faibles, l'endroit du graphique où la relation n'est plus linéaire correspond à la LD.

La première méthode a été utilisée dans le cadre de la présente étude. Les limites de l'appareil sur des matériaux géologiques représentatifs préparés selon notre protocole de traitement (voir section 3) ont ainsi été évaluées. Une série de mesures a été effectuée sur 22 MRC (les mêmes que pour la calibration secondaire) et 11 échantillons internes de till, pour un total de 33.

Pour chacun de ces matériaux, 15 lectures consécutives ont été effectuées selon les mêmes paramètres que pour l'exercice de calibration secondaire (réchauffe de l'appareil, mesure sur un blanc, 60 s par « faisceau », etc.). Les valeurs obtenues ont été corrigées à l'aide des équations de calibration secondaire déterminées (voir section 5.2.2). Par la suite, la détermination de la limite de détection a été faite selon certains critères (inspirés de Le Vaillant *et al.*, 2014; Andrew et Barker, 2018; Gallhofer et Lottermoser, 2018) :

- i) À partir des analyses obtenues pour un élément donné, les trois premiers matériaux ayant retourné les plus petites valeurs sans qu'il y ait eu de réponse « LOD » sur les 15 mesures réalisées, sont sélectionnés;
- ii) Pour chacun de ces trois matériaux, la limite de détection pour un élément donné est estimée comme trois fois l'écart-type obtenu sur la série de mesures;
- iii) À des fins d'uniformisation et de contrôle de qualité des résultats, la LD retenue pour ce rapport représente la moyenne des trois LD calculées précédemment (Fig. 6.1);
- iv) Cette limite de détection moyenne doit être inférieure à la concentration de l'élément dans les trois matériaux.

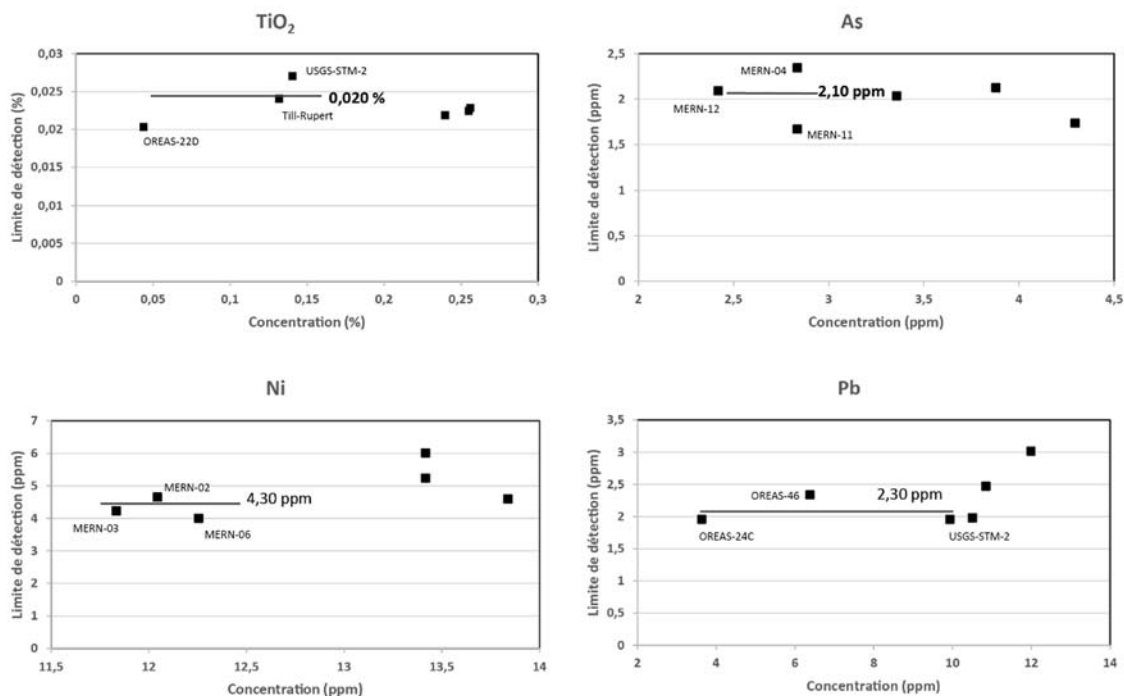


Figure 6.1 : Illustration de notre méthode de détermination de la LD pour le TiO₂, As, Ni et Pb. Sont illustrés, pour chaque élément, les six premiers matériaux ayant retourné des concentrations au pXRF, sans qu'il y ait eu de réponse « LOD » sur les 15 mesures réalisées. L'écart-type obtenu sur les 15 mesures est multiplié par 3 et correspond à la limite de détection, en axe vertical. La moyenne des LD pour les trois matériaux ayant retourné les plus petites concentrations est présentée.

La LQ est calculée comme 10 fois l'écart-type de la même série de mesures que pour le calcul de la LD (Potts, 1987; Jenner, 1996; Piercey et Devine, 2014). L'avantage de connaître la LQ, pour un élément dont la calibration secondaire est fiable, est que si l'on recueille un jeu de données dont une partie est semi-quantitative (très près de la limite de détection) et une partie est quantitative, le seuil correspond à la LQ. Selon l'usage requis, toutes les données pourront être utilisées (ex. carte de percentiles, avec positionnement de la LQ dans la légende graphique) ou bien seules les données plus fiables seront gardées, au-delà de la LQ.

6.2 Résultats

Le tableau 6.2 synthétise les résultats obtenus au niveau de la LD et LQ pour chacun des éléments chimiques évalués. Ces valeurs ont été comparées avec la banque historique de

données internes comprenant 2500 analyses géochimiques (section 1.1) réalisées sur la fraction fine de tills prélevés depuis 2015 au Québec par le MERN. Les échantillons proviennent essentiellement des provinces géologiques du Grenville, du Supérieur et du Churchill, donnant un aperçu assez représentatif des gammes de valeurs dans l'environnement secondaire.

Tableau 6.2 : Synthèse des limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'analyseur Vanta et concentration moyenne des éléments et oxydes dans la base de données interne du MERN (géochimie conventionnelle).

Élément ou oxyde	LD	LQ	Concentration moyenne-tills internes	Équivalent centile de la LD*	Équivalent centile de la LQ*
Al ₂ O ₃ (%)	0,06	0,2	13,4	< 1	< 1
CaO (%)	0,006	0,03	3,4	< 1	< 1
Cr ₂ O ₃ (%)	0,008	0,03	0,01	< 1	90 ^e
Fe ₂ O ₃ ^(T) (%)	0,013	0,05	3,7	< 1	< 1
K ₂ O (%)	0,012	0,04	2,1	< 1	< 1
MgO (%)	0,32	1,1	1,4	1 ^{er}	44 ^e
MnO (%)	0,004	0,01	0,06	< 1	< 1
P ₂ O ₅ (%)	0,007	0,03	0,18	< 1	< 1
SiO ₂ (%)	0,5	1,7	70	< 1	< 1
TiO ₂ (%)	0,02	0,07	0,47	< 1	< 1
S (%)	0,9	2,9	0,05	> 100	> 100
As (ppm)	2,1	6,8	1,3	86 ^e	98 ^e
Ba (ppm)	37	124	42	62 ^e	95 ^e
Ce (ppm)	44	148	56	34 ^e	99,5 ^e
Co (ppm)	28	93	4,9	100 ^e	> 100
Cu (ppm)	5,2	17	15	15 ^e	72 ^e
La (ppm)	55	183	26	98 ^e	100 ^e
Nb (ppm)	2,1	6,9	1,2	89 ^e	100 ^e
Ni (ppm)	4,3	14	13	10 ^e	73 ^e
Pb (ppm)	2,1	7,0	4,5	15 ^e	89 ^e
Rb (ppm)	1,7	6,4	8,2	9 ^e	60 ^e
Sr (ppm)	2,2	7,2	21	< 1	1 ^{er}
V (ppm)	41	136	28	83 ^e	> 100

Y (ppm)	1,8	5,9	7,6	< 1	32 ^e
Zn (ppm)	3,4	11,3	20	1 ^{er}	32 ^e
Zr (ppm)	2,4	8,0	3,3	35 ^e	96 ^e

*Équivalent centile des LD et LQ calculées par rapport aux données historiques du MERN mesurées dans l'environnement secondaire.

Globalement, la LD calculée est très faible (sous 0,1%) pour tous les oxydes majeurs sauf pour le MgO et le SiO₂. Pour les éléments en traces, la LD varie considérablement d'un élément à l'autre, allant de 1,7 ppm pour le Rb à 55 ppm pour le La. Les éléments pour lesquels la LD déterminée est la plus élevée (La, Ce) sont aussi les éléments pour lesquels l'analyse s'est avérée la plus laborieuse, tel que mentionné dans la section sur la calibration secondaire. La comparaison des LD et LQ avec les valeurs historiques mesurées permet aussi de montrer que la quantification sur le terrain de certains éléments risque de s'avérer difficile.

Le tableau 6.2 présente le rang centile équivalent des LD et LQ déterminées par rapport aux données historiques. Pour les oxydes majeurs, la grande majorité des LD et LQ sont inférieures au premier rang centile de la base de données historique mis à part la LQ pour le Cr₂O₃ (90^e) et pour le MgO (44^e). La performance de l'analyseur est excellente pour les éléments en traces en vert dans le tableau, soient Cu, Ni, Rb, Sr, Y, et Zn.

Pour certains éléments en orange dans le tableau 6.2 (Ba, Ce, Pb, Zr), la LD calculée est suffisante pour la majorité (ou presque) des concentrations dans l'environnement secondaire, mais la LQ est plus élevée que la majorité des mesures réelles. Dans le cas de ces éléments, la plupart des concentrations qui seront mesurées par l'appareil seront considérées comme semi-quantitatives.

Pour les éléments en rouge dans le tableau (As, Co, La, Nb, P, S, V), la LD et/ou LQ calculée se retrouvent dans les rangs centiles supérieurs (>98^e). Ainsi, les limites calculées pour l'instant semblent trop élevées pour que le Vanta puisse fournir des mesures quantitatives dans l'environnement secondaire. Trois explications sont possibles :

- i) La performance de l'appareil est réellement insuffisante;

- ii) Les LD et LQ estimées sont incorrectes, car les concentrations des standards et autres matériaux utilisés pour cet exercice sont trop élevées pour trouver les limites;
- iii) Les méthodes de mise en solution⁶ et de mesures utilisées pour certains éléments dans la base de données historique ne sont peut-être pas optimales, ce qui induit une sous-estimation des concentrations dans l'environnement secondaire.

D'autres travaux seront requis pour trancher entre ces trois hypothèses.

En résumé, la détermination de la LD et LQ de même que la comparaison avec les données historiques permettent de préciser les éléments potentiellement mesurables dans l'environnement glaciaire. Dans le tableau 6.2, les éléments surlignés en vert sont des éléments dont la LD et LQ calculées sont considérées comme compatibles avec les valeurs historiques. En orange, les éléments dont la LD est bonne, mais dont la LQ est trop élevée et finalement en rouge, les éléments dont la valeur de la LD et la LQ sont estimés être trop élevés par rapport aux valeurs de l'environnement secondaire. Dans un contexte d'exploration glacio-sédimentaire, les résultats démontrent que les données pXRF seront pertinentes pour plusieurs contextes métallogéniques comme les gisements de sulfures massifs volcanogènes, les gîtes de Ni-Cu (\pm EGP), les gîtes exhalatifs sédimentaires (SEDEX) et les gîtes de type cuivre porphyrique. Pour certains autres types de gisements reliés aux éléments en rouge dans le tableau, il faudra vérifier laquelle des trois hypothèses explique les limitations apparentes avant de statuer, bien que l'on puisse déjà anticiper des problèmes pour des contextes aurifères (As, Ba, Co), de porphyre à Mo et/ou à Sn-W et pour les gisements de terres rares.

⁶ Par exemple la méthode à l'eau régale ne met pas en solution la totalité d'éléments comme le Zr, ce qui pourrait expliquer la moyenne très faible de 3 ppm Zr dans la base de données historique. Les concentrations vraies dans les tills québécois doivent être beaucoup plus élevées, puisque les roches volcaniques et intrusives contiennent typiquement des dizaines ou des centaines de ppm de Zr, et que des minéraux comme le zircon résistent très bien au transport sédimentaire.

7. Évaluation de la fraction granulométrique à analyser

Pour l'exercice de calibration secondaire de l'appareil Vanta, les analyses sur la fraction <63 μm ont été utilisées, afin d'avoir une bonne correspondance avec la fraction analysée par la géochimie conventionnelle (voir section 5). Puisque le tamisage pour la récupération des fractions fines nécessite beaucoup de temps et de soin, des tests ont été effectués afin de mesurer la qualité de la réponse de l'appareil sur les fractions plus grossières, afin de potentiellement réduire le temps de traitement. Le retrait des tamis les plus fins (notamment le <63 μm) permettrait non seulement de réduire le temps de tamisage, mais également de réduire le temps de nettoyage et d'éviter des contaminations associées à un mauvais nettoyage. Des analyses ont donc été réalisées sur différentes fractions granulométriques jusqu'à 125-500 μm afin de déterminer quelle fraction granulométrique permettrait de conserver des données de qualité tout en limitant les manipulations préanalyses.

7.1 Méthodologie

Cinq échantillons internes de tills provenant du secteur de la rivière Broadback, numérotés MERN-01 à MERN-05, ont été sélectionnés et tamisés. Les fractions suivantes ont été préparées en pastilles et analysées par pXRF :

- i) <63 μm (tout ce qui passe le tamis de 63 μm , c.-à-d. le contenu du récipient collecteur);
- ii) <125 μm (tout ce qui passe le tamis de 125 μm , c'est à dire un mélange de la fraction 63-125 μm et du contenu du récipient collecteur);
- iii) <250 μm (tout ce qui passe le tamis de 250 μm , c'est à dire un mélange des deux fractions les plus fines et du contenu du récipient collecteur);
- iv) 63-125 μm ;
- v) 125-250 μm ;
- vi) 250-500 μm ;
- vii) 0,5-1 mm;
- viii) 1-2 mm.

Les fractions <125 µm et <250 µm ont été créées artificiellement en recombinaison le contenu du récipient collecteur (<63 µm) avec des fractions déjà tamisées. Elles permettent d'évaluer la validité des analyses dans le cas où le récipient collecteur serait inséré immédiatement sous le tamis de 125 µm ou sous celui de 250 µm plutôt que sous le tamis de 63 µm, ce qui éliminerait le besoin d'utiliser et surtout de nettoyer les tamis les plus fins.

Les deux dernières fractions de la liste, allant jusqu'à 1 ou 2 mm, sont clairement trop grossières pour être homogènes et être des candidates sérieuses pour le choix de la fraction optimale. Elles sont quand même incluses afin d'illustrer la réponse du pXRF pour des fractions grossières et par souci de comparaison.

7.2 Réponse pXRF en fonction de la fraction analysée

Les résultats pXRF pour toutes les fractions granulométriques ont été comparés aux données de laboratoire sur la fraction <63 µm (section 3.2). Pour la plupart des éléments, la réponse comparée entre l'analyse traditionnelle et celle du Vanta est généralement plus près pour la fraction <63 µm (Tableau 7.1) puisque la même fraction granulométrique est analysée. Le pourcentage de réponse (valeur pXRF/valeur conventionnelle) présenté dans le tableau 7.1 démontre bien la perte d'information subie lors de l'analyse des fractions plus grossières. Cependant, le pourcentage de réponse de certains éléments, tel que le Cu, Pb, V et Zr, semble surreprésenté dans les fractions fines; cette tendance diminue pour les granulométries plus grossières. Cette anomalie pourrait être imputable à une sous-estimation de la valeur vraie par un choix imparfait de méthode d'analyse utilisée en géochimie traditionnelle (ex. détermination de la concentration par digestion multi-acide, plutôt que fusion alcaline, pour le Zr).

Dans d'autres cas, la réponse pXRF semble suivre une autre tendance. Par exemple, la réponse pXRF moyenne de la fraction <63 µm du Zn est de 100 % et donc identique à la concentration obtenue par l'analyse géochimique conventionnelle, mais la réponse pXRF moyenne est de 59 % pour la fraction 0,5-1 mm. Étonnamment, la réponse du Zn remonte à plus de 90 % pour la fraction 1-2 mm. Ceci pourrait possiblement être expliqué par un effet pépite où le faisceau pXRF aurait inclus un minéral zincifère. De façon plus générale,

la variabilité de la réponse augmente vers les fractions plus grossières pour certains éléments (Fig. 7.1), de sorte que la fiabilité (représentativité) de la mesure diminue. On note aussi une diminution de la réponse moyenne pour plusieurs éléments, par exemple Fe, Mg, Mn, Ni, Ti ou Y (Tableau 7.1).

Tableau 7.1 : Pourcentage de réponse pXRF/géochimie conventionnelle entre les différentes fractions granulométriques. Le code de couleur est lié au nombre de fois où le pXRF a été en mesure d'obtenir une concentration (voir page suivante). Le résultat de la ligne « moyenne » présente la réponse moyenne de l'élément dans les différents échantillons.

		<63µm	63-125µm	<125µm	125-250µm	<250µm	250-500µm	0,5-1mm	1-2mm
Al	Moyenne	92%	88%	86%	85%	84%	82%	82%	89%
	Min	86%	83%	82%	79%	80%	70%	68%	76%
	Max	96%	94%	92%	91%	90%	91%	94%	107%
As	Moyenne	62%	45%	58%	41%	46%	32%	21%	52%
	Min	38%	16%	49%	33%	34%	27%	9%	38%
	Max	98%	50%	133%	50%	133%	38%	33%	76%
Ba	Moyenne	100%	93%	91%	88%	92%	86%	98%	115%
	Min	95%	87%	80%	77%	86%	70%	70%	86%
	Max	103%	97%	96%	95%	97%	108%	129%	156%
Ca	Moyenne	93%	83%	88%	75%	84%	70%	67%	81%
	Min	88%	66%	78%	57%	72%	61%	57%	59%
	Max	97%	93%	94%	91%	91%	86%	81%	98%
Ce	Moyenne	89%	66%	78%	81%	81%	68%	50%	83%
	Min	80%	45%	74%	64%	55%	58%	42%	43%
	Max	103%	86%	86%	107%	94%	91%	57%	163%
Co	Moyenne	108%	61%	111%	108%	18%			
	Min	31%	41%	44%	108%	6%	0%	0%	0%
	Max	228%	84%	164%	108%	31%	0%	0%	0%
Cu	Moyenne	154%	118%	141%	111%	118%	101%	109%	127%
	Min	122%	75%	95%	65%	77%	54%	51%	68%
	Max	207%	158%	195%	153%	148%	195%	213%	231%
Fe	Moyenne	98%	74%	88%	66%	77%	46%	55%	79%
	Min	92%	46%	72%	44%	55%	35%	27%	36%
	Max	101%	95%	98%	84%	92%	59%	71%	105%
K	Moyenne	97%	97%	93%	93%	93%	94%	98%	101%
	Min	95%	93%	92%	85%	88%	87%	77%	82%
	Max	98%	106%	95%	99%	96%	99%	117%	116%
La	Moyenne	91%	88%	88%	96%	94%	70%	72%	66%
	Min	65%	65%	54%	75%	46%	49%	56%	48%
	Max	116%	129%	163%	118%	154%	91%	88%	131%

Mg	Moyenne	80%	78%	73%	71%	70%	61%	55%	64%
	Min	48%	56%	43%	45%	48%	48%	23%	27%
Mg	Max	100%	97%	92%	93%	84%	78%	83%	82%
	Moyenne	99%	81%	93%	70%	81%	61%	63%	81%
Mn	Min	88%	50%	80%	45%	58%	50%	28%	40%
	Max	117%	102%	108%	87%	101%	71%	91%	110%
Nb	Moyenne	107%	102%	96%	63%	83%			
	Min	95%	77%	86%	63%	81%	0%	0%	0%
Nb	Max	115%	127%	115%	63%	84%	0%	0%	0%
	Moyenne	94%	53%	79%	38%	64%	25%	31%	47%
Ni	Min	82%	10%	62%	7%	37%	3%	25%	14%
	Max	117%	98%	110%	64%	94%	70%	37%	89%
P	Moyenne	95%	82%	73%	57%	66%	48%	53%	69%
	Min	72%	40%	35%	22%	43%	20%	27%	26%
P	Max	113%	118%	100%	86%	83%	75%	80%	104%
	Moyenne	113%	101%	108%	93%	103%	81%	88%	101%
Pb	Min	107%	94%	101%	84%	96%	68%	69%	88%
	Max	119%	106%	111%	105%	109%	93%	98%	122%
Si	Moyenne	96%	96%	91%	97%	91%	98%	96%	90%
	Min	93%	94%	87%	94%	90%	96%	92%	82%
Si	Max	99%	97%	95%	99%	94%	101%	100%	98%
	Moyenne	100%	98%	99%	95%	97%	94%	99%	117%
Sr	Min	96%	95%	96%	87%	93%	82%	83%	101%
	Max	104%	103%	103%	102%	102%	102%	111%	141%
Ti	Moyenne	96%	78%	88%	67%	79%	50%	52%	83%
	Min	91%	51%	63%	32%	50%	33%	21%	28%
Ti	Max	105%	95%	99%	85%	96%	88%	85%	132%
	Moyenne	120%	91%	104%	73%	117%		102%	145%
V	Min	83%	86%	86%	73%	97%	0%	102%	116%
	Max	164%	96%	116%	73%	138%	0%	102%	173%
Y	Moyenne	104%	87%	95%	64%	80%	42%	38%	49%
	Min	97%	79%	75%	44%	68%	30%	19%	30%
Y	Max	111%	98%	104%	92%	86%	57%	51%	70%
	Moyenne	100%	75%	87%	65%	78%	50%	59%	93%
Zn	Min	92%	57%	78%	47%	62%	37%	22%	31%
	Max	108%	89%	100%	80%	89%	59%	91%	151%
Zr	Moyenne	161%	108%	142%	60%	102%	28%	36%	46%
	Moyenne	134%	57%	110%	18%	69%	19%	18%	31%
Zr	Min	197%	161%	190%	98%	133%	36%	58%	65%
	Analyses pXRF	[5/5]	[4/5]	[3/5]	[2/5]	[1/5]	[0/5]		

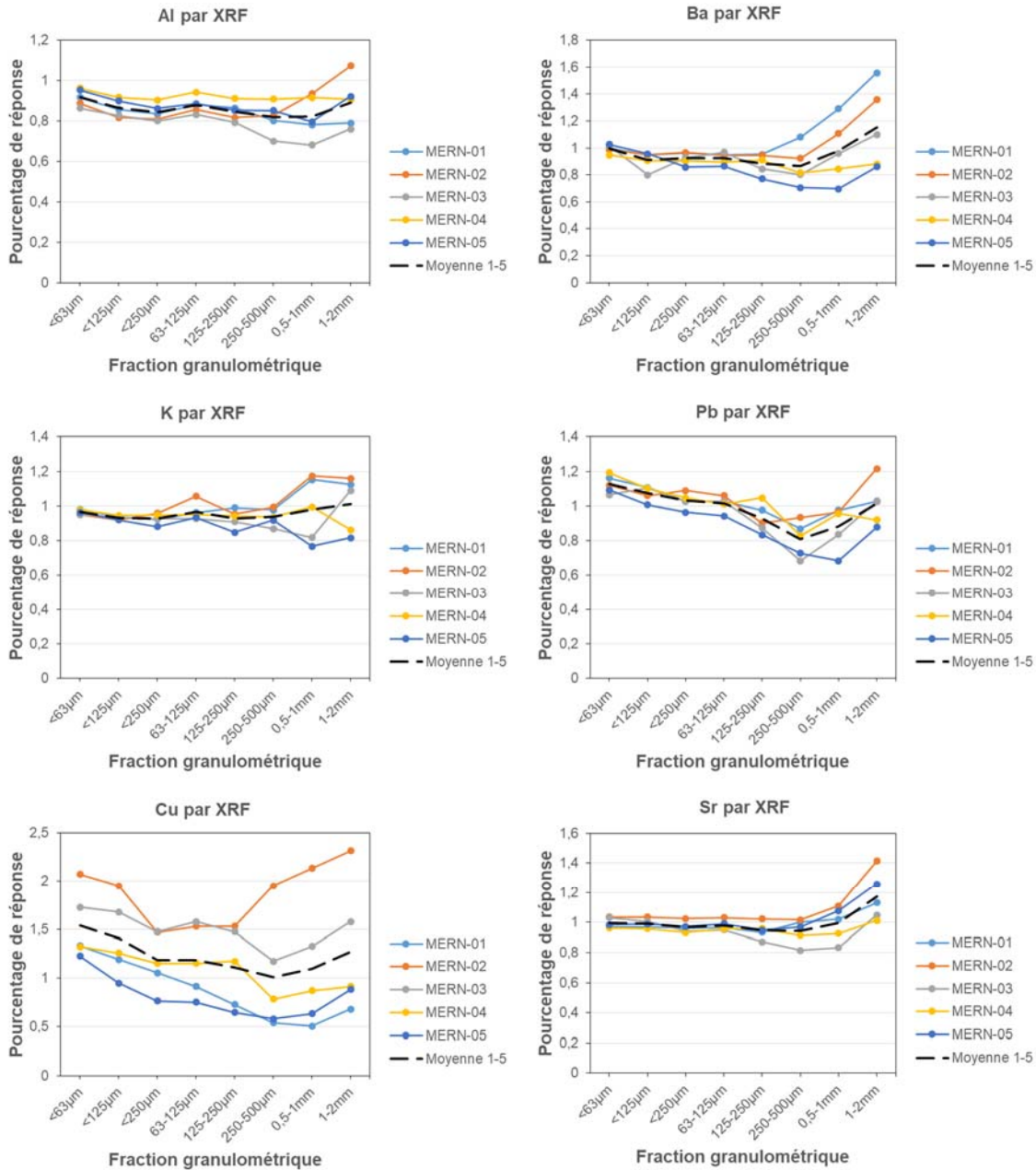


Figure 7.1 : Représentation graphique du pourcentage de réponse pXRF en fonction de la variation de la fraction granulométrique. La concentration obtenue par la géochimie conventionnelle sur la fraction $63\ \mu\text{m}$ est considérée comme 100% (« 1 » sur l'échelle verticale).

Dans l'optique où les analyses au pXRF seront faites sur le terrain dans une tente-laboratoire, il est souhaitable d'alléger le processus de préparation de l'échantillon, sans pour autant jouer trop sur la représentativité des mesures. Considérant les résultats obtenus ici, les fractions $>250\ \mu\text{m}$ s'avèrent à éviter. D'un point de vue de manipulation, il n'est

pas non plus avantageux de privilégier des fractions aussi précises que 63-125 μm et 125-250 μm . Puisque les meilleurs résultats proviennent de la fraction 63 μm , il est préférable de conserver autant de particules fines que possible lors de la préparation des pastilles, tout en minimisant l'utilisation des tamis à maille fine. Conséquemment, le choix de la fraction granulométrique idéale, répondant à la fois aux critères de qualité et d'efficacité de préparation, semble s'orienter vers les fractions $<125 \mu\text{m}$ ou $<250 \mu\text{m}$.

Un examen approfondi permet de classer les éléments en fonction de leur réponse pXRF par rapport à leur géochimie conventionnelle. En fonction de critères comme le pourcentage de réponse et la proportion d'échantillons au-dessus de la limite de détection, les éléments ont été séparés en plusieurs catégories.

Pour la succession d'éléments suivants, la réponse de la fraction $<125 \mu\text{m}$ est considérée comme:

- i) Très bonne ($\geq 85\%$ et $>4/5$): Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, La, Mn, Pb, Si, Ti, Y, Zn, Zr;
- ii) Bonne (70 et 84,9% et $>3/5$): Ce, Mg, Nb, Ni, P, V;
- iii) Mauvaise (50-69,9% et $>2/5$): As, Co.

Pour la succession d'éléments suivants, la réponse de la fraction $<250 \mu\text{m}$ est considérée comme:

- i) Très bonne ($\geq 85\%$ et $4/5$): Ba, Cu, K, Pb, Si, Sr, Zr;
- ii) Bonne (70 et 84,9% et $>3/5$): Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Mn, Nb, Y, Zn;
- iii) Mauvaise (50-69,9% et $>2/5$): Ni, P, V;
- iv) Très mauvaise : ($< 50\%$ et $<2/5$): As, Co.

Les résultats démontrent que pour la majorité des éléments présentés, le pourcentage de réponse est clairement plus élevé pour la fraction $<125 \mu\text{m}$ que pour la fraction $<250 \mu\text{m}$. 14 éléments ont une réponse considérée « très bonne », comparativement à 7 pour la fraction $<250 \mu\text{m}$. En moyenne, la diminution de réponse par rapport à la fraction $<63 \mu\text{m}$, tous éléments confondus, est de 8,5% pour le $<125 \mu\text{m}$ comparativement à 19,5% pour le $<250 \mu\text{m}$.

Une autre différence importante entre les deux fractions concerne la réponse des éléments problématiques (As, Co, Ni, P et V, Fig. 7.2) compris dans les catégories *mauvaises* et très *mauvaises*. Une perte substantielle de réponse (plus de 30%) est observée pour le Ni, le P et le Co entre les fractions <63 μm et <250 μm (Fig. 7.2). L'analyse du V est aussi problématique dans la fraction <250 μm en raison du faible nombre d'échantillons au-dessus de la limite de détection, suggérant que les concentrations étaient peut-être trop près de la limite de détection pour les échantillons utilisés. En ce qui concerne l'As, la réponse semble généralement irrégulière, même dans le cas de la fraction <63 μm .

Globalement, la fraction <125 μm offre des analyses plus près des valeurs <63 μm que pour la fraction <250 μm et permet tout de même d'éviter l'utilisation du tamis de maille 63 μm . Bien que les résultats pXRF sur la fraction <63 μm soient généralement meilleurs, les gains substantiels en temps de préparation favorisent le choix la fraction <125 μm .

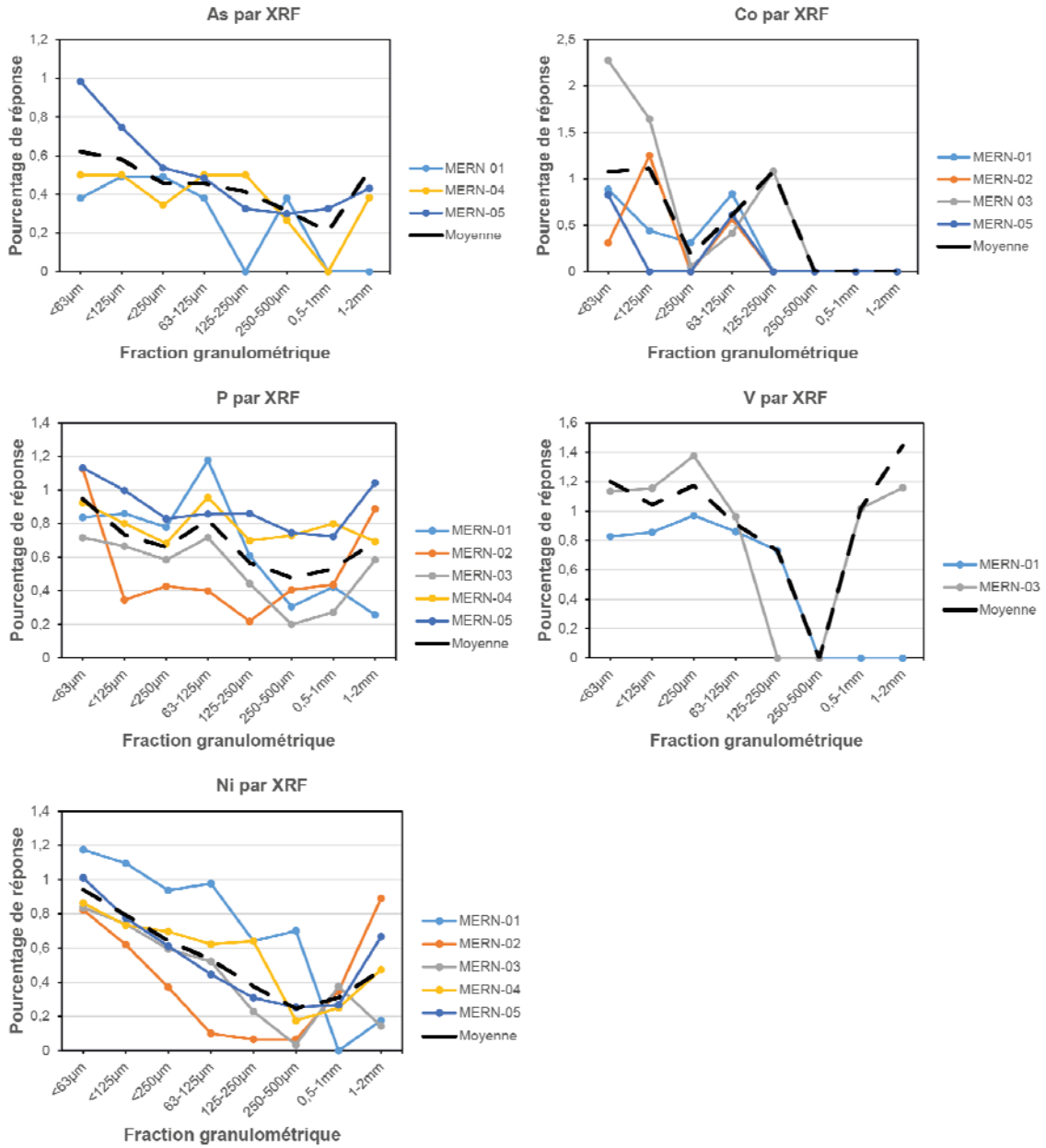


Figure 7.2 : Représentation graphique du pourcentage de réponse en fonction de la variation de la fraction granulométrique pour les éléments problématiques. La concentration obtenue par la géochimie conventionnelle est considérée comme 100% (« 1 » sur l'échelle verticale).

8. Synthèse, protocole retenu et travaux futurs

8.1 Synthèse des résultats

Ce rapport documente les efforts déployés afin d'établir un protocole de mesures pXRF quantitatives pour les levés du Quaternaire effectués par le MERN. En plus d'une revue de la littérature, plusieurs tests empiriques ont été réalisés afin de caractériser les paramètres (préparation des échantillons, mode et temps d'analyse, calibration secondaire, etc.) permettant d'obtenir des données fiables, dans un temps raisonnable. L'objectif était de trouver un équilibre entre la productivité et la qualité des analyses.

Au niveau de la préparation des échantillons, les études antérieures sont claires concernant le séchage préalable à la lecture, qui s'avère une étape nécessaire. Il a aussi été démontré que de compresser les sédiments en pastilles aide à obtenir un matériel plus dense et une surface plane. Ces bonnes pratiques, sur la base de la théorie de la fluorescence X et des études empiriques existantes, ont été appliquées dans le cadre de ce projet. La littérature est beaucoup moins claire quant au tamisage des échantillons; cet aspect a donc été testé exhaustivement. Nous concluons de façon préliminaire que la fraction $<125\ \mu\text{m}$ est un bon compromis entre temps de préparation (incluant le nettoyage des tamis) et représentativité des données. Bien que la fraction $<63\ \mu\text{m}$ offrirait une meilleure réponse (signal pXRF / géochimie traditionnelle), sa préparation nécessite trop de temps et d'efforts. Quant à la fraction $<250\ \mu\text{m}$, elle conserve moins de pourcentage de réponse que la $<125\ \mu\text{m}$, ce qui réduirait le nombre d'échantillons pouvant être analysés pour certains éléments. Les fractions supérieures à $250\ \mu\text{m}$ ont des réponses trop variables (et souvent trop faibles) pour être privilégiées.

Nos tests ont montré que l'utilisation exclusive du mode *Geochem* (sans le mode *Soil*) est suffisante pour l'utilisation sur des sédiments glaciaires. De plus, un temps de lecture de 60 s par faisceau (donc 3 minutes par analyse) est un bon compromis entre précision et temps total de mesure. Il est aussi utile de faire trois répétitions pour augmenter le nombre d'échantillons ayant une réponse pour certains éléments. Chaque échantillon inconnu nécessite donc 9 minutes de temps de mesure total.

Tous les éléments majeurs ont pu être calibrés de façon robuste en mode *Geochem*. Pour les éléments traces, les éléments dont la calibration secondaire fut possible sont As, Ba, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn et Zr. Les autres éléments détectables au pXRF, mais n'ayant pas pu être calibrés convenablement, sont Ag, Bi, Cd, Ce, Co, Nd, Pr, Sb, Se, Sn, Th, U et W.

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) des mesures pXRF pour les éléments ayant subi une calibration secondaire ont été estimées et comparées aux mesures obtenues historiquement sur les tills québécois par dissolution à l'eau régale et analyse subséquente à l'ICP-MS. Ceci permet déjà d'anticiper que les mesures pXRF s'avéreront utiles pour de nombreux éléments, comme la plupart des éléments majeurs, Cu, Ni, Rb, Sr, Y, et Zn. Pour d'autres éléments, la comparaison est pour l'instant moins concluante. Ceci pourrait être dû, dans certains cas, à des facteurs autres que la performance de l'appareil comme des déficiences possibles dans la base de données historique (par exemple la sous-estimation des valeurs dans les données historiques, pour le Zr) ou bien l'emploi de matériaux de référence trop loin de la limite de détection de l'appareil. Cet exercice d'estimation des LD et des LQ devra donc être peaufiné au cours des prochaines années.

8.2 Protocole proposé

Voici les principales étapes du protocole retenu :

1. Échantillonnage :

L'échantillonnage du till de fond s'effectue idéalement au sommet de formes fuselées afin d'éviter la présence de faciès de till remaniés ou d'ablation. Trois kilogrammes (kg) de till sont récoltés à la pelle dans l'horizon C, généralement atteignable à 1 m de profondeur, afin d'éviter les effets de l'altération pédologique. Le till est ensuite tamisé manuellement afin de conserver essentiellement la portion inférieure à 10 mm. Une brève description de l'environnement local ainsi que les caractéristiques du sédiment sont notées par le géologue. Les instruments servant à la collecte de l'échantillon (pelle, tamis 10 mm) sont lavés et séchés entre chaque utilisation.

2. Préparation de l'échantillon :

- i) **Séchage** : Au retour du terrain, les échantillons sont déposés dans des casseroles en acier galvanisé et mis à sécher dans une étuve à 250°C pour une période d'au moins 4 heures et pour la nuit entière si possible;
- ii) **Désagrégation mécanique des échantillons** (mortier et pilon) : les échantillons sont ensuite travaillés un à un à l'aide de mortier et pilon afin d'éliminer la présence d'agrégats pouvant nuire au tamisage. Cette étape permet également d'homogénéiser le sédiment;
- iii) **Tamisage** : les échantillons sont soumis à un tamisage dans une colonne vibrante à une amplitude de 50% pendant 15 minutes. La colonne comprend des tamis de : 2 mm, 1 mm, 500 µm, 250 µm et 125 µm. La fraction inférieure à 125 µm est récupérée pour la suite des manipulations. Afin d'éviter toute trace résiduelle de till sur les tamis, ces derniers sont rincés, lavés dans un bain ultrasonique, séchés avec un jet d'air pressurisé et nettoyés manuellement entre chaque utilisation;
- iv) **Montage des pastilles** : 10 ml de sédiment est soumis à une compression d'environ 330 bars (environ 5000 psi), ce qui permet d'obtenir une pastille dense et dont la surface est uniforme (plane). De plus, les pastilles sont pressées à l'intérieur d'une bague de plastique afin d'assurer leur préservation. Les pastilles sont ensuite recouvertes d'une membrane de Prolene^{MD} de 4 µm d'épaisseur.

3. Analyse des échantillons :

Les échantillons prétraités sont analysés à l'aide d'un appareil pXRF de type Olympus VantaTM connecté à une chambre d'analyse portative aidant à contrôler et uniformiser les conditions analytiques.

3.1 Contrôle de qualité

- i) À l'ouverture de l'appareil, il est important de mesurer un blanc afin de vérifier la propreté de la fenêtre d'analyse du pXRF et de la station portative;
- ii) Réaliser une préchauffe de l'appareil sur un standard afin de permettre la stabilisation de l'appareil. Pour ce faire, effectuer 15 mesures consécutives de

60 s afin de « réchauffer » l'appareil et éliminer la dérive instrumentale induite lors du démarrage de l'appareil;

- iii) Répéter en début d'après-midi la mesure d'un blanc ainsi que cinq mesures consécutives d'un MRC. À la fin de la journée, reprendre encore une fois cinq mesures consécutives d'un MRC, afin de surveiller une éventuelle dérive instrumentale sur plusieurs jours/semaines/mois.

3.2 Routine d'analyse

- i) Nettoyer la fenêtre d'analyse entre chaque échantillon;
- ii) Pour chaque échantillon, réaliser trois lectures consécutives de 60 s par faisceau en mode *Geochem* uniquement;
- iii) Réaliser une sauvegarde du fichier brute des résultats à la fin de la journée.

8.3 Travaux futurs

Au cours de la prochaine année, ce protocole sera déployé dans le cadre d'un projet de terrain au Nunavik où sa faisabilité au quotidien sera évaluée. Sur de nombreux échantillons, une analyse pXRF ainsi qu'une analyse géochimique conventionnelle seront effectuées. À la suite de cette première mise en œuvre, des modifications ou d'autres tests seront peut-être nécessaires afin d'ajuster et optimiser certaines étapes (ex : installation et mise sur pied du laboratoire mobile en contexte de région éloignée) et paramètres (ex : confirmation de la granulométrie optimale à utiliser lors des analyses avec un plus grand bassin d'échantillons). Ce sera aussi l'occasion de valider les limites de détection estimées pour certains éléments grâce à un jeu de données plus important.

L'implantation de ce protocole dans les différents projets quaternaires permettra d'augmenter notre capacité d'analyse et d'ajouter un instrument analytique clé dans la mise en valeur du potentiel minéral. En effet, le laboratoire quaternaire permettra à termes d'être davantage réactifs sur le terrain et de mieux orienter la campagne d'échantillonnage.

9. Bibliographie

- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE., 2002. Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables. Royal Society of Chemistry, AMC technical brief no. 10.
- ANDREW, B.S., BARKER, S.L.L., 2018. Determination of carbonate vein chemistry using portable X-ray fluorescence and its application to mineral exploration. Geological Society of London. Collection. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.3831385.v1>
- ARNE, D.C., MACKIE, R.A., JONES, S.A., 2014. The use of property-scale portable X-ray fluorescence data in gold exploration: Advantages and limitations. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 14, pages 233–244, <http://doi.org/10.1144/geochem2013-233>
- BEAUDETTE, M., ROSS, P.-S., DELOBEL P., 2021. Analyseurs pXRF Vanta au MERN : optimisation des mesures et calibration pour le socle rocheux igné. Rapport soumis au Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles du Québec
- 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*; volume 16, pages 147-157.
- FRAHM, E., 2017. First hands-on tests of an Olympus Vanta portable XRF analyzer to source Armenian obsidian artifacts. *International Association for Obsidian Studies Bulletin*. 58, pages 8-23.
- GALLHOFER, D., BERND G. L., 2018. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF). *Minerals* 8, no. 8: 320 p. <https://doi.org/10.3390/min8080320>
- GOFF, K., SCHAETZL. R.J., CHAKRABORTY, S., ET AL., 2020. Impact of sample preparation methods for characterizing the geochemistry of Soils and sediments by portable X-ray fluorescence. *Soil Science Society of America Journal*; volume 84, pages 131-143.
- HALL, G.E.M. McCLENAGHAN, M.B., 2013. Field portable XRF in exploration and mining, In *New Frontiers for Exploration in Glaciated Terrain*. Prospectors and Developers Association of Canada, Short Course Notes, pages 75-80.
- HALL, G.E.M., BUCHAR, A., BONHAM-CARTER, G., 2013a. Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating

procedures, performance on variable media and recommended uses; Phase I. CAMIRO Project 10E01, 112 p.

HALL, G.E.M., PAGE, L., BONHAM-CARTER, G., 2013b, Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses; Phase II. CAMIRO Project 10E01, 218 p.

HALL, G.E.M., BONHAM-CARTER, G.F. BUCHAR, A., 2014. Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 14, pages 99–123, <http://doi.org/10.1144/geochem2013-241>

HALL, G.E.M., McCLENAGHAN, M.B., PAGÉ, L., 2015. Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 16, pages 62-84, <https://doi.org/10.1144/geochem2015-371>

JENKINS, R., 2000. X-ray techniques: overview. Dans: Meyers RA (ed) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley Sons Ltd, Chichester, pages 13269-13288.

JENNER, G.A., 1996. Trace element geochemistry of igneous rocks: geochemical nomenclature and analytical geochemistry. Dans: Wyman DA (ed) *Trace element geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulphide exploration*. Geological Association of Canada, pages 51-77.

KEITH, L.H., CRUMMETT, W., DEEGAN JR, ET AL., 1983. Principles of environmental analysis. *Analytical Chemistry*, 55, pages 2210–2218.

KJARSGAARD, B.A., KNIGHT, R.D., PLOURDE, A.P. REYNEN, A.M.G., 2014. Portable XRF Spectrometry of Surficial Sediment Samples in the Region of East Arm, Great Slave Lake, Northwest Territories, Canada. Geological Survey of Canada, Open File 7607, 38 p.

KNIGHT, R.D., KJARSGAARD, B.A., PLOURDE, A.P. MOROZ, M., 2013. Portable XRF Spectrometry of Standard Reference Materials with Respect to Precision, Accuracy, Instrument Drift, Dwell Time Optimization, and Calibration. Geological Survey of Canada, Open File 7358, 45 p.

KNIGHT, R.D., KJARSGAARD, B.A., RUSSELL, H.A.J., 2021. An analytical protocol for determining the elemental chemistry of Quaternary sediments using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *Applied Geochemistry*, vol. 131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105026>

- LEMIÈRE, B., 2018. A review of pXRF (field portable X-ray Fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*; volume 188, pages 350-363. <https://doi:10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- LE VAILLANT, M., BARNES, S.J., FISHER, L., FIORENTINI, M.L. CARUSO, S., 2014. Use and calibration of portable X-Ray fluorescence analysers: application to lithochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, pages 199–209. <https://doi.org/10.1144/geochem2012-166>
- MARKOWICZ, A.A., 2008. Chapter 2 Quantification and Correction Procedures. Dans: *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis*; The Royal Society of Chemistry: London, UK, pages 13–38.
- McCLENAGHAN, M. B., PAULEN, R.C., 2018. Application of till mineralogy and geochemistry to mineral exploration. Dans : *Past glacial environments*. Elsevier. pages 689-751.
- MINISTÈRE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES NATURELLES, 2020. *Méthodologie d'analyse des sédiments de surface*. <https://gq.mines.gouv.qc.ca/bulletins-quatrenaires/methode-de-travail-bq-analyse-des-sediments-de-surface/>. Page consultée le 29 novembre 2021.
- PAULEN, R.C., McCLENAGHAN, M.B., 2013. New frontiers for exploration in glaciated terrain; *Geological Survey of Canada, Open File 7374 (revised)*, 85 p. doi:10.4095/300282
- PETER, J.M., CHAPMAN, J.B., MERCIER-LANGEVIN, P., LAYTON-MATTHEWS, D., THIESSEN, E. McCLENAGHAN, M.B., 2010. Use of portable x-ray fluorescence spectrometry in vectoring for base metal sulfide exploration. In: Dunn, C., Thompson, R.I. Anderson, R.G. (eds) *TGI-3 Workshop: Public Geoscience in Support of Base Metal Exploration Programme and Abstracts*. Geological Association of Canada, Cordilleran Section, 3–6.
- PIERCEY, S.J., DEVINE, M.C., 2014. Analysis of powdered reference materials and known samples with a benchtop, field portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer: Evaluation of performance and potential applications for exploration lithochemical. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 14, pages 139–148.
- PLOURDE, A.P., KNIGHT, R.D., KJARSGAARD, B.A., SHARPE, D.R. LESEMANN, J.-E., 2013. Portable XRF spectrometry of surficial sediments, NTS 75-I, 75-J, 75-O, 75-P (Mary Frances Lake – Whitefish Lake – Thelon River area), Northwest Territories. *Geological Survey of Canada; Open File 7408*, 25 pages.

- POTTS, P.J., 1987. A handbook of silicate rocks analysis: Blackie Academic and Professional. Chapman et Hall, London, 622 pages.
- POTTS, P.J., BERNARDINI, F., JONES, M.C., WILLIAMS-THORPE, O., WEBB, P.C., 2006. Effects of weathering on in situ portable X-ray fluorescence analyses of geological outcrops: dolerite and rhyolite outcrops from the Preseli Mountains, South Wales. *X-Ray Spectrometry*; volume 35, pages 8-18.
- QUINIOU, T., LAPERCHE, V., 2014. An assessment of field-portable X-ray fluorescence analysis for nickel and iron in laterite ore (New Caledonia). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 14, pages 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 du Québec. MB-2019-04, 34 pages.
- ROSS, P.-S., BOURKE, A., FRESIA, B., 2011. Analyse multiparamétrique à haute résolution de carottes de forage dans la région de Matagami – Partie 1, Méthodologie et performance: Québec, Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (Québec), rapport MB 2011-02, 72 pages.
- ROSS, P.-S., BOURKE, A., FRESIA, B., 2013. A multi-sensor logger for rock cores: Methodology and preliminary results from the Matagami mining camp, Canada. *Ore Geology Reviews*; volume 53, pages 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 Innov-X analysers on unprepared cores: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 14, pages 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*; volume 14, pages 187-196.
- ROSS, P.-S., BOURKE, A., MERCIER-LANGEVIN, P., ET AL., 2016. High-resolution physical properties, geochemistry and alteration mineralogy for the host rocks of the Archean Lemoine auriferous VMS deposit, Canada. *Economic Geology*; volume 111, pages 561-574.
- SARALA, P., 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; volume 16, pages 181-192.