

MB 2021-05

Potentiel des analyseurs pXRF pour la cartographie régionale du socle rocheux au MERN :
résultat d'un test dans le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava

Documents complémentaires

Additional Files



Licence



License

Cette première page a été ajoutée
au document et ne fait pas partie du
rapport tel que soumis par les auteurs.

Énergie et Ressources
naturelles

Québec 



**Potentiel des analyseurs pXRF pour la cartographie régionale
du socle rocheux au MERN : résultat d'un test dans le
Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava**

Pierre-Simon Ross et Mélanie Beaudette

MB 2021-05

Avertissement

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

Potentiel des analyseurs pXRF pour la cartographie régionale du socle rocheux au MERN : résultat d'un test dans le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava

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

et Mélanie Beaudette, Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles

Le 18 mars 2021

Résumé

La géochimie est un outil précieux lors de la cartographie géologique régionale, notamment dans les roches volcaniques et dans les intrusions à grains fins. Un des usages est la discrimination lithologique, c.-à-d. la séparation de roches parfois visuellement similaires en groupes géochimiques, préférablement cartographiables. Il est possible d'obtenir des données géochimiques sur le terrain grâce aux analyseurs portatifs à fluorescence des rayons X (pXRF), mais leur utilisation systématique n'est pas répandue dans les services géologiques gouvernementaux.

Un test a donc été mené au MERN, avec la collaboration de l'INRS, pour vérifier le potentiel de la technologie pXRF pour la cartographie géologique régionale dans les roches volcaniques. Ce test a ciblé le feuillet SNRC 35G11 dans le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava. D'abord, à l'été 2018, un appareil Olympus Innov-X Delta appartenant à l'INRS a été calibré sur les roches volcaniques et intrusives du Domaine Nord. De plus, la méthodologie d'acquisition des données a été optimisée quant au temps et au nombre de points de mesure par échantillon (voir le MB 2019-04).

Puis, à l'été 2019, le feuillet 35G11 a été cartographié par une équipe du MERN. Sur chaque affleurement contenant des roches volcaniques ou intrusives à grain fin, un échantillon a été ramené au camp. Près de 700 de ces échantillons ont fait l'objet de mesures pXRF. Pour ce faire, ils ont été sciés en forme de bloc, puis cinq cibles ont été dessinées au crayon gras à des endroits représentatifs sur chacun. Ensuite, des mesures pXRF ont été faites sur chacune des cibles dans les modes *Mining Plus* et *Soil*, avec un temps par faisceau de 15 s. Les données de chaque échantillon ont été corrigées puis moyennées et les deux modes ont été combinés dans un seul fichier.

Afin de valider *a posteriori* la qualité des données pXRF de 2019, nous les comparons graphiquement avec les analyses géochimiques conventionnelles pour les 136 échantillons où les deux types de données sont disponibles. Ceci confirme que les oxydes Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , MnO , SiO_2 , et TiO_2 ne présentent pas de biais systématiques. La même affirmation est possible pour les éléments en traces Rb, Sr, Y, Zn, et Zr.

Les données pXRF étaient disponibles directement sur le terrain pendant l'été et ont contribué à la préparation de différentes versions de la carte géologique préliminaire, sur le terrain puis pendant le début de l'automne 2019, à un moment où la géochimie conventionnelle n'était pas encore disponible.

La phase où les données pXRF se sont avérées le plus utile est toutefois la préparation de la carte géologique finale. D'abord, les unités volcaniques mafiques à intermédiaires du Groupe de Parent dans le feuillet 35G11 ont été divisées en un groupe porphyrique (Pa10) et en un groupe aphyrique (Pa9), d'après l'observation de 445 photos de tranches de roches mouillées prises dans le laboratoire de terrain. Ces deux groupes texturaux ont ensuite été divisés chacun en trois sous-groupes géochimiques, sur la base de 126 analyses lithogéochimiques conventionnelles (provenant d'un laboratoire commercial). Les sous-groupes devaient avoir une cohérence spatiale en plus de donner des grappes sur les diagrammes géochimiques. Puis les données pXRF ont permis d'interpoler entre les analyses conventionnelles à 259 endroits supplémentaires dans le Groupe de Parent. En tenant compte aussi de la géophysique aéroportée et des observations structurales, ceci a donné une carte géologique finale rigoureuse et précise. Le pXRF a donc joué un rôle clé dans la discrimination lithologique parmi des roches similaires à l'œil nu.

Selon la littérature, les données pXRF pourraient également servir à étudier l'altération hydrothermale et la minéralisation dans le socle rocheux. Il y a aussi des applications fort intéressantes en géologie Quaternaire. Le test étant jugé concluant, il est donc fortement recommandé de généraliser l'utilisation de l'analyseur pXRF sur les projets de cartographie du socle et les projets quaternaires du MERN.

Table des matières

Résumé	1
Introduction	4
Contexte scientifique, technologique et géologique	4
Problématique et objectifs	6
Grandes étapes du contrat	7
Méthodologie	7
Installation de l'appareil et préparation des échantillons	7
Modes analytiques	9
Fichier de suivi des mesures	9
Contrôle de la qualité	10
Protocole analytique pour les mesures de routine	10
Calibration de l'appareil	13
Résultats	14
Contrôle de la qualité : blanc	14
Contrôle de la qualité : suivi de la dérive	16
Nombre d'analyses obtenues	19
Géochimie conventionnelle versus pXRF	20
Apport du pXRF pour la cartographie du Groupe de Parent	25
Discussion	31
Est-ce que les données pXRF sont fiables?	31
Apport du pXRF pour la cartographie des ceintures de roches vertes ...	33
Recommandations pour l'implantation du pXRF au MERN	34
Références	35

Introduction

Le présent document constitue le livrable 5 (rapport final) dans le cadre d'un contrat entre l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) et le Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec (MERN) intitulé « Travaux de géologie et géochimie dans le feuillet SNRC 35G11, Domaine Nord, Orogène de l'Ungava, Nunavik, Québec ».

Contexte scientifique, technologique et géologique

Les analyseurs portatifs à fluorescence des rayons X (pXRF) permettent de mesurer une vingtaine d'éléments chimiques sur les roches. Ces mesures sont faites en quelques minutes, *in situ*, sans détruire l'échantillon. L'INRS utilise cette technologie depuis 2010 sur des carottes de forage, notamment dans le cadre de contrats avec le MERN à Matagami et Chibougamau (Sous-province de l'Abitibi). Plusieurs rapports et articles ont été publiés par l'INRS sur ce sujet (p. ex. Ross et al., 2013, 2014a, 2014b, 2016; Bourke et Ross, 2016; Fresia et al., 2017). Les résultats sont particulièrement probants en termes de discrimination lithologique (voir aussi, par exemple, McNulty et al., 2018).

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

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

Les données pXRF pourraient être intégrées dans SIGÉOM afin d'être rendues disponibles à tous les utilisateurs potentiels, donnant lieu à des usages potentiels multiples.

Le MERN et l'INRS ont donc décidé de tester la technologie pXRF pour la cartographie régionale du socle. La région choisie était le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava (Fig. 1). La péninsule d'Ungava, dans l'extrême nord du Québec, est géologiquement attribuée à l'Orogène de l'Ungava (St-Onge et al., 1992; St-Onge et Lucas, 1993). Le Domaine Nord, d'âge Protérozoïque, est un des éléments tectono-stratigraphiques de cet orogène (Lamothe, 2007). Le Domaine Nord est cartographié depuis 2018 par Guillaume Mathieu, Mélanie Beaudette, et Carl Bilodeau du MERN (Mathieu et Beaudette, 2019; Beaudette et al., 2020).

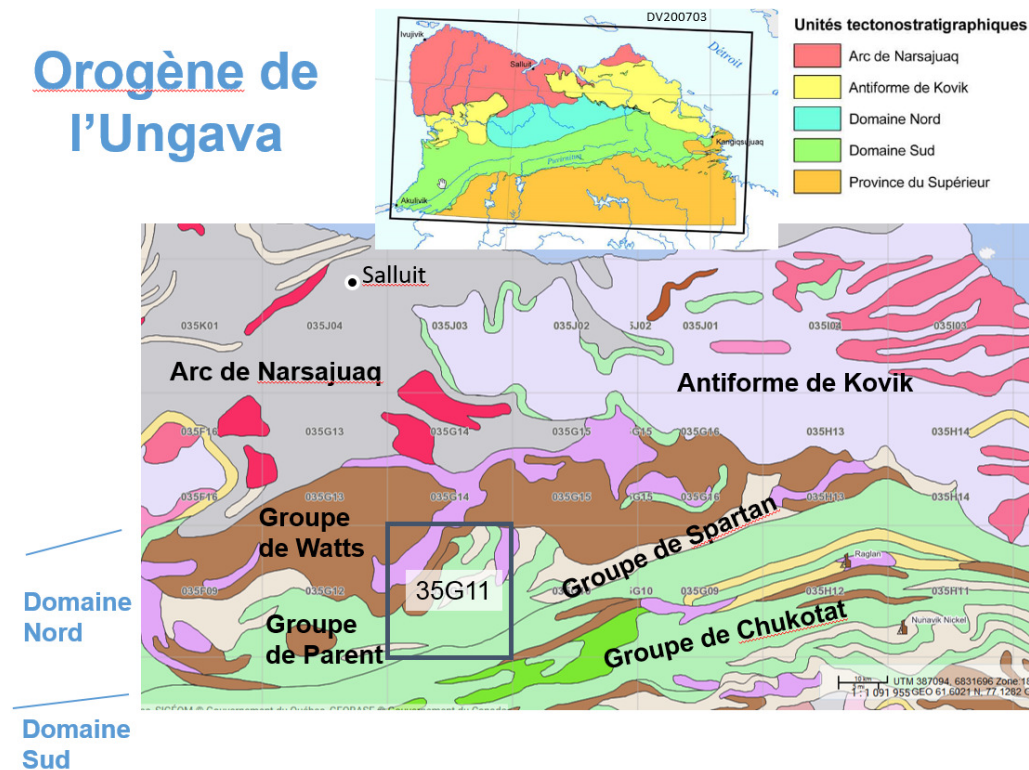


Figure 1. Géologie simplifiée d'une partie de l'Orogène de l'Ungava, montrant la localisation du feuillet 35G11. Sources : SIGÉOM et Lamothe (2007).

En parallèle avec le présent contrat et la campagne de cartographie du MERN, la seconde auteure du présent rapport réalise une maîtrise en sciences de la terre à l'INRS sur la « Volcanologie, stratigraphie, et géochimie du Groupe de Parent, Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava ». Le Groupe de Parent (Lamothe, 2007) est composé de roches volcaniques principalement mafiques. Il contient certains indices de Cu, Zn et Au (Jourdain, 1998; Laforet, 2014; Dombrowski et Desbiens, 2017). Le feuillet SNRC 35G11, au centre du Domaine Nord (Fig. 1), a été cartographié par le MERN à une échelle entre 1 : 50 000 et 1 : 20 000 pendant l'été 2019 (Beaudette et al., 2020). Le Groupe de Parent y est bien représenté.

Problématique et objectifs

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

- Tester le potentiel du pXRF pour la cartographie géologique du socle dans les roches volcaniques et intrusives à grain fin;
- Proposer un plan d'implantation au MERN si le test était concluant.

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

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

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

Grandes étapes du contrat

La phase 1 du test a débuté à l'été 2018. Un appareil Olympus Innov-X Delta Premium appartenant à l'INRS a été utilisé. Une vingtaine d'échantillons du Groupe de Parent et de d'autres unités du Domaine Nord, de compositions variées, ont servi pour calibrer l'analyseur (voir le MB 2019-04 par Ross, 2019). Ceci permet de corriger les données brutes pour Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , Ni et SiO_2 , en mode *Mining Plus*, et pour Cr , K_2O , Nb , Rb , Sr , TiO_2 , Y , Zn et Zr , en mode *Soil*, afin d'obtenir des valeurs similaires à celles de la géochimie conventionnelle. De plus, la méthodologie d'acquisition des données pXRF a été optimisée quant au temps et au nombre de points de mesure par échantillon. Un protocole analytique a été proposé pour l'été 2019 (Ross, 2019).

La phase 2 du test consistait à utiliser systématiquement ce même analyseur sur les roches volcaniques et intrusives à grains fins lors de la campagne de cartographie régionale du MERN dans 35G11, en 2019. Cette phase fait l'objet du présent rapport.

Méthodologie

Pour la méthodologie de la phase 1, se référer à Ross (2019). Voici les méthodes utilisées pour la phase 2 pendant l'été et l'automne 2019.

Installation de l'appareil et préparation des échantillons

Pendant l'été 2019, l'appareil pXRF de l'INRS (Olympus Innov-X Delta Premium, numéro de série 510569) a été intégré au prototype de laboratoire de terrain du MERN, dans une tente-laboratoire « *weather heaven* » chauffée, sur le camp Bergeron du MERN (Charrette, 2020). En plus du pXRF, le laboratoire de terrain contenait de l'équipement pour prendre des photos de tranches de roches mouillées ou sèches dans des conditions d'illumination contrôlées (Fig. 2a) et pour mesurer la susceptibilité magnétique et la densité des échantillons (Fig. 2b).

L'appareil pXRF était attaché à un support universel pour assurer un contact ferme avec l'échantillon lors des mesures et pour éviter la fatigue de l'opérateur. Un plateau pouvant bouger verticalement (« serre-joint à colombage Stanley FatMax »; Charrette, 2020) facilitait le positionnement des échantillons de tailles et formes variables (Fig. 2c). L'appareil pXRF était branché dans un onduleur (alimentation sans coupure) afin d'éviter les fluctuations de courant de la génératrice électrique du camp. Un ordinateur portable servait à faire le suivi des mesures (décrit ci-dessous). Des étudiants universitaires de premier cycle en géologie ou en génie géologique ont réalisé les mesures pXRF au camp Bergeron.

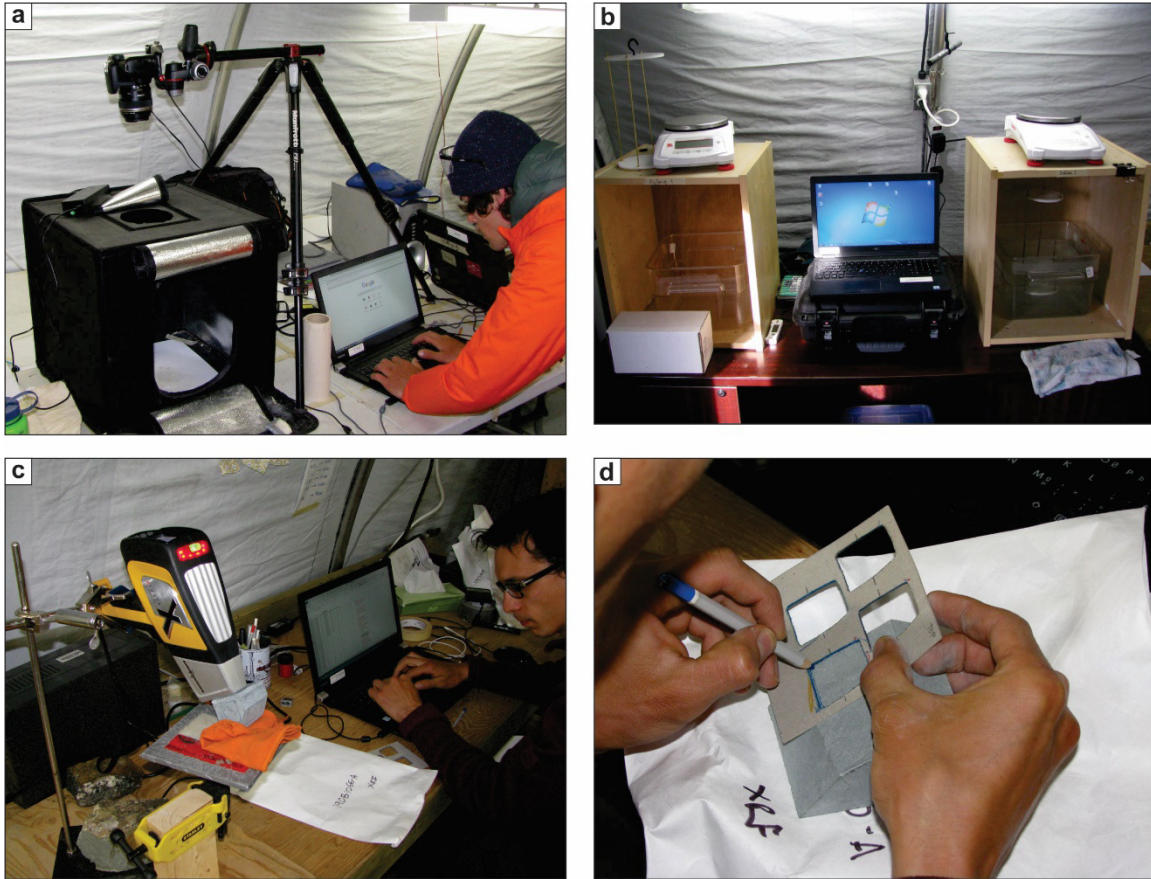


Figure 2. Quelques photos du laboratoire de terrain au camp Bergeron pendant l'été 2019. (a) Installation pour la prise de photos. (b) Mesures de densités sur les blocs de roche selon le principe d'Archimède (poids dans l'air, poids dans l'eau). Les mesures de susceptibilité magnétiques étaient faites avec un appareil portable de type KT-10 (non montré). (c) Vue générale de la station de travail du pXRF. (d) Dessin de cinq cibles sur un échantillon au crayon gras.

Sur chaque affleurement contenant des roches volcaniques ou intrusives à grain fin, un échantillon a été ramené au camp. La majorité (plus de 800) ont été sciés en forme de bloc afin d'enlever les surfaces altérées et de produire des surfaces plates et lisses, nécessaires pour le laboratoire de terrain. Pour 696 de ces blocs, des mesures pXRF ont ultimement été obtenues. D'abord, en favorisant une face perpendiculaire à la foliation, cinq cibles d'une taille et forme correspondant au « museau » de l'appareil ont été dessinées au crayon gras, grâce à un gabarit de carton, à des endroits représentatifs (Fig. 2d). Ces cinq cibles étaient numérotés avec des lettres minuscules, de 'a' à 'e'. Il est important de faire les mesures pXRF sur une surface de roche fraîche et plate, pour ne pas créer d'artefacts dus à l'altération météoritique ou à une surface rugueuse (Potts et al., 2006; Young et al., 2016). De plus, les échantillons étaient propres (rincés à l'eau claire) et complètement secs au moment des mesures, puisque l'eau atténue les rayons X (Ge et al., 2005). Les numéros d'échantillons étaient notés sur des enveloppes blanches (Fig. 2c).

Quelque 586 échantillons sur les 696 ont été analysés au camp Bergeron, du 17 juillet au 11 août. Ensuite la mémoire interne de l'appareil pXRF est devenue saturée et l'appareil n'était plus fonctionnel. Les efforts immédiats du premier auteur pour remédier à la situation n'ont pas suffi à régler le problème. Les 110 échantillons restants ont donc été expédiés à Québec dans des chaudières, afin de compléter le test. Pendant que les échantillons étaient en transit, l'appareil a été réparé par le premier auteur suite à des discussions avec le fabricant : il s'agissait simplement d'effacer un certain fichier de la mémoire interne. Les 110 échantillons des chaudières ont été analysés en novembre à l'INRS, où l'appareil était branché sur le courant AC de l'édifice et installé sur un support universel. Ces analyses ont été faites par les deux auteurs du présent rapport.

Modes analytiques

Deux modes analytiques principaux sont disponibles sur l'appareil Olympus Innov-X Delta Premium. Le mode *Mining Plus* est surtout utile pour les éléments majeurs, et le mode *Soil* pour les éléments en traces. Les modes diffèrent quant à la manière dont les spectres d'énergie des rayons X secondaires sont convertis en concentrations élémentaires (Hall et al. 2013a, 2013b). La combinaison des deux modes permet une analyse la plus complète possible. Pendant l'été et le mois de novembre 2019, le mode *Mining Plus* était typiquement utilisé le matin et le mode *Soil* l'après-midi, sur les mêmes échantillons. Cette stratégie permet de ne pas changer constamment de mode analytique.

Chaque mode analytique comprend plusieurs faisceaux (*beams*), qui correspondent à des conditions analytiques différentes en termes d'énergie des rayons X incidents (Hall et al. 2013a, 2013b). Chaque faisceau est approprié pour mesurer une série spécifique d'éléments chimiques. Sur l'appareil utilisé, le mode *Mining Plus* comprend deux faisceaux et le mode *Soil* en comprend trois. Le temps d'intégration pour chaque faisceau peut être réglé sur l'appareil. Par exemple, en mode *Mining Plus*, si on choisit 15 s par faisceau, la mesure complète prendra environ 30 s dans ce mode, pour chaque cible.

Fichier de suivi des mesures

Toute activité relative à l'appareil pXRF a été notée dans un fichier Excel unique à l'aide d'un ordinateur portable dédié (Fig. 2c). Les types d'activité incluent :

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

Les éléments à noter dans le fichier Excel étaient :

- Mode d'analyse;
- Date;
- Numéro de la mesure, lu sur l'appareil (un nombre) après avoir fait la mesure;

- Numéro d'échantillon (ou blanc / CRM);
- Numéro d'endroit de mesure (cible), lu sur l'échantillon (une lettre minuscule);
- Temps par faisceau.

Ce fichier de suivi des mesures a été ensuite combiné avec les données géochimiques exportées de l'appareil pXRF pour faire le lien entre les numéros d'échantillons, les numéros de mesures, et les données géochimiques brutes.

Contrôle de la qualité

Au début de chaque session d'analyse de l'été et de novembre 2019, des mesures d'un blanc (*blank*) de silice en poudre ont été faites, à 15 s par faisceau. Ces mesures servent à vérifier que l'appareil fonctionne normalement et n'est pas contaminé, notamment au niveau de la fenêtre du détecteur. Les concentrations des éléments chimiques d'intérêt doivent être sous la limite de détection, sauf pour la silice. Il y avait normalement deux mesures du blanc par jour : une en mode *Mining Plus* le matin et une en mode *Soil* en commençant la session analytique de l'après-midi.

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

Protocole analytique pour les mesures de routine

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

Les roches volcaniques du Domaine Nord sont métamorphisées jusqu'au faciès amphibolite, ce qui a causé une recristallisation des minéraux. De plus, certaines roches volcaniques contiennent des phénocristaux de plusieurs millimètres de

long (Fig. 3). D'autres présentent une altération hydrothermale hétérogène et/ou une texture fragmentaire. La granulométrie des roches intrusives d'intérêt varie de fine à moyenne. Or, la surface de la roche stimulée par le rayonnement X de l'appareil pXRF fait environ 1 cm de diamètre, et la profondeur de pénétration se mesure en micromètres pour une partie des éléments (Potts et al., 1997; Jones et al., 2005). Seul un petit volume de roche est donc stimulé par les rayons X, de sorte qu'il faut faire des mesures à des endroits différents pour obtenir une moyenne représentative (Hall et al. 2013a, 2013b; Bourke et Ross, 2016).

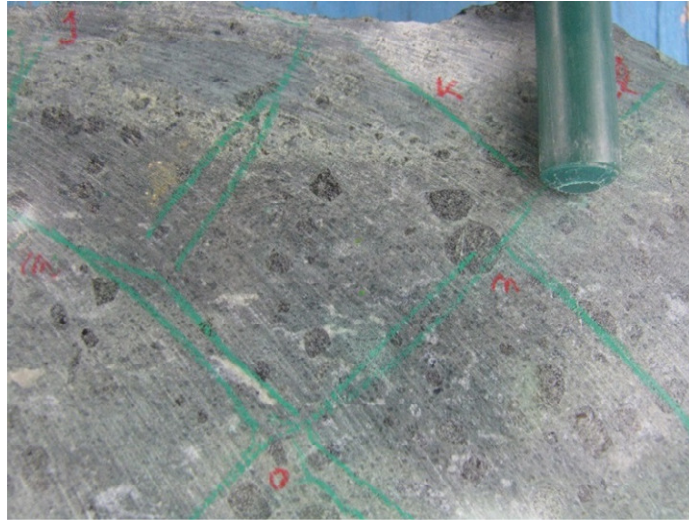


Figure 3. Photo de l'échantillon 18-SL-4165, un basalte porphyrique du Groupe de Parent avec 5-10% de phénocristaux de clinopyroxène dans une matrice à grain fins. Notez aussi les variations de couleur dans la matrice (variations d'épidote et de calcite). Les traits verts sont les cibles pour les mesures pXRF.

À cause cette hétérogénéité minéralogique, la précision des mesures (Tableau 1) n'est pas contrôlée fortement par la précision analytique, c.-à-d. l'écart type relatif d'une série de mesures au même endroit. La précision des mesures est plutôt contrôlée par la « précision d'échantillon », soit l'écart-type relatif d'une série de mesures *in situ* à des endroits différents sur l'échantillon (Le Vaillant et al., 2014; Bourke et Ross, 2016).

Suite à l'exercice d'optimisation de la phase 1 (Ross, 2019), il a été décidé de faire cinq mesures *in situ* par échantillon à des endroits différents, dans les deux modes analytiques, et de régler l'appareil à 15 s par faisceau. En effet, pour un temps de mesure total donné par échantillon, il est préférable de réduire le temps de mesure sur chaque cible mais de mesurer davantage d'endroits, puisque l'effet de l'hétérogénéité minéralogique cause plus de variations que la précision analytique de l'appareil (Fig. 4).

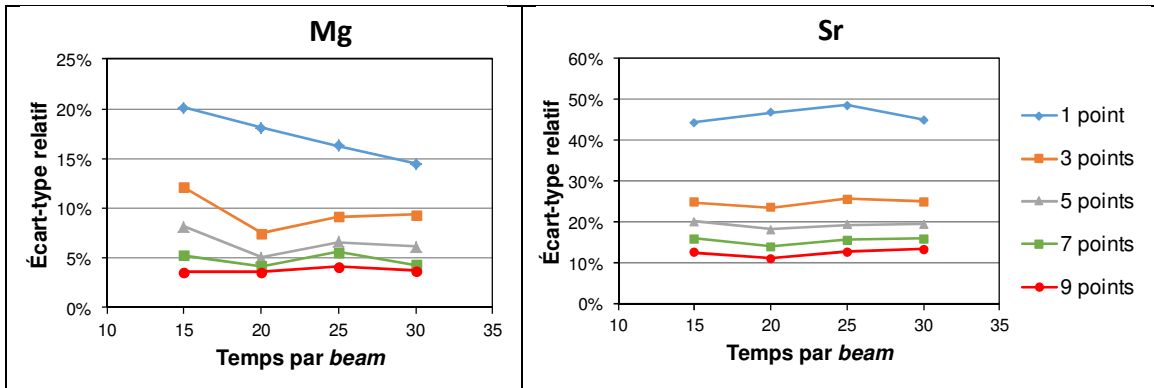


Figure 4. Écart-type relatif de longues séries de mesures pour le magnésium (mode *Mining Plus*) et le strontium (mode *Soil*) sur l'échantillon 18-SL-4165-A, le basalte porphyrique de la figure 3.

Les conditions d'analyse retenues correspondent à un temps de mesure total d'environ 10 minutes par l'échantillon, en comptant les deux modes :

- Mode *Mining Plus*, 30 s par cible * 5 cibles = 2,5 mins
- Mode *Soil*, 45 s par cible * 5 cibles ≈ 4 min
- Temps pour le positionnement de l'échantillon, changements de cible, temps morts de l'appareil pour enregistrer chaque mesure, temps pour entrer les informations dans le fichier Excel, etc. ≈ 3,5 mins
- Total ≈ 10 mins

Charrette (2020), qui a interviewé les étudiants ayant fait les mesures sur le camp Bergeron en juillet et août, estime que le temps moyen requis en pratique serait plutôt d'environ 12 minutes par échantillon. Ceci inclus probablement des pauses pendant la journée de travail.

Les données de chaque échantillon ont été corrigées si possible puis moyennées (moyenne des cinq cibles) et les deux modes analytiques ont été combinés dans un seul fichier. Les corrections sont expliquées à la sous-section suivante. Quand un élément était mesuré dans les deux modes, seul le 'meilleur' mode a été conservé (Ross, 2019) :

- Les éléments et oxydes Al_2O_3 , CaO , $Fe_2O_3^t$, MgO , MnO , Ni et SiO_2 en mode *Mining Plus*
- Les éléments et oxydes As , Cr , K_2O , Nb , Rb , Sr , TiO_2 , Y , V , Zn et Zr en mode *Soil*

Le cuivre a été conservé dans les deux modes afin de décider plus tard quel mode est meilleur, tel qu'expliqué ci-dessous.

Calibration de l'appareil

Les mesures fournies par les appareils pXRF utilisés *in situ* sur des roches ont des erreurs systématiques (Tableau 1), parfois importantes. L'appareil utilisé en 2019 avait été calibré sur vingt échantillons volcaniques et intrusifs (à grain fin) du Domaine Nord en 2018 (Ross, 2019). Ceci permet d'éliminer l'erreur systématique le plus possible. L'hypothèse de travail est que la calibration de 2018 était toujours valide l'année suivante puisque les mesures sur le CRM NIST2710a sont équivalentes entre les deux années (voir Résultats).

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

- Chaque appareil pXRF se comporte différemment, même pour deux exemplaires du même modèle achetés la même année;
- Les roches sédimentaires ne réagissent possiblement pas de la même manière que les roches ignées, etc. (Hall et al. 2013a, 2013b).

La calibration de 2018 est résumée aux tableaux 2 et 3. Seuls les éléments corrigibles (Ross, 2019) sont listés. Les données brutes sont corrigées grâce à l'équation suivante :

$$\text{valeur pXRF corrigée} = \text{valeur pXRF brute} * m + b,$$

où m est la pente de la régression linéaire et b est l'ordonnée à l'origine du graphique de calibration (exemple, Fig. 5).

Tableau 2. Calibration pour les oxydes majeurs (en %).

Oxyde	Mode	n > LOD	m	b	R ²
Al ₂ O ₃	<i>Mining Plus</i>	18	1.7443	1.342	0.802
CaO	<i>Mining Plus</i>	19	1.1322	0.794	0.978
Fe ₂ O ₃ [†]	<i>Mining Plus</i>	20	0.8530	1.574	0.990
K ₂ O	<i>Soil</i>	16	0.7540	0.032	0.966
MgO	<i>Mining Plus</i>	13	0.9194	1.175	0.998
MnO	<i>Mining Plus</i>	20	1.0239	0.020	0.968
SiO ₂	<i>Mining Plus</i>	20	1.2141	9.074	0.968
TiO ₂	<i>Soil</i>	18	0.8937	0.148	0.944

n = nombre d'échantillons; LOD = limite de détection; R² = coefficient de détermination.

Tableau 3. Calibration pour les éléments en traces (en ppm).

Élément	Mode	n > LOD	m	b	R ²
Cr	<i>Soil</i>	10	1.1285	-57.53	0.971
Ni	<i>Mining Plus</i>	11	0.8981	-6.043	1.000
Nb	<i>Soil</i>	6	1.1078	-0.606	0.939
Rb	<i>Soil</i>	12	0.9590	-2.605	0.993
Sr	<i>Soil</i>	19	0.9167	8.161	0.965
Y	<i>Soil</i>	17	0.9124	-1.090	0.980
Zn	<i>Soil</i>	19	0.6001	28.26	0.814
Zr	<i>Soil</i>	18	0.6335	0.287	0.992

n = nombre d'échantillons; LOD = limite de détection; R² = coefficient de détermination.

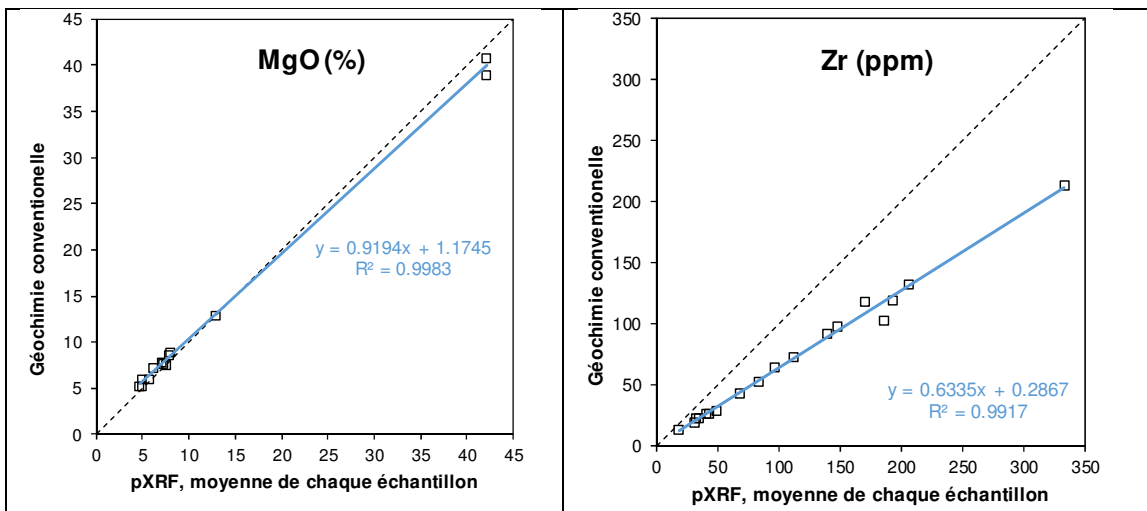


Figure 5. Exemples de courbes de calibration pour le MgO (mode *Mining Plus*) et le zirconium (mode *Soil*). La droite de régression montre le lien entre la géochimie conventionnelle et le pXRF (données brutes) pour 20 échantillons du Domaine Nord, et correspond à l'équation de correction à appliquer aux données pXRF brutes.

Trois autres éléments ont été jugés non corrigibles, mais potentiellement utilisables, lors de l'exercice de calibration : As et V en mode *Soil*, et Cu dans un ou l'autre des modes. Les données de 2019 permettront de statuer sur ces éléments.

Résultats

Contrôle de la qualité : blanc

Le blanc de silice a été mesuré chaque matin en mode *Mining Plus* (29 séances analytiques). Le tableau 4 démontre que tous les éléments qui nous intéressent dans ce mode (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn) sont typiquement sous la limite de détection, à l'exception de la silice puisqu'il s'agit d'un blanc de silice.

Tableau 4. Lectures quotidiennes sur le blanc de silice, mode *Mining Plus*. LOD = « limit of detection ». Données brutes.

Date	Mode	Unités	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
2019-07-17	Mining Plus	%	<LOD	21,46	<LOD	<LOD	<LOD	0,0065	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-18	Mining plus	%	<LOD	16,52	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-19	Mining Plus	%	<LOD	20,88	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-20	Mining Plus	%	<LOD	20,8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-22	Mining plus	%	<LOD	21,57	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-23	Mining Plus	%	<LOD	19,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-24	Mining Plus	%	<LOD	19,97	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0072	<LOD	<LOD
2019-07-25	Mining Plus	%	<LOD	18,53	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0057	<LOD	<LOD
2019-07-26	Mining Plus	%	<LOD	19,17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-27	Mining Plus	%	<LOD	17,94	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0071	<LOD	<LOD
2019-07-28	Mining Plus	%	<LOD	19,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-29	Mining Plus	%	<LOD	18,77	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0074	<LOD	<LOD
2019-07-30	Mining Plus	%	<LOD	18,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0055	<LOD	<LOD
2019-07-31	Mining Plus	%	<LOD	17,94	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0084	<LOD	<LOD
2019-08-01	Mining Plus	%	<LOD	18,22	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	<LOD
2019-08-03	Mining Plus	%	<LOD	19,62	<LOD	<LOD	0,027	<LOD	0,0138	<LOD	<LOD
2019-08-04	Mining Plus	%	<LOD	18,23	<LOD	0,0315	0,038	<LOD	0,0193	<LOD	<LOD
2019-08-05	Mining Plus	%	<LOD	16,67	<LOD	0,0533	0,0273	<LOD	0,0209	<LOD	<LOD
2019-08-06	Mining Plus	%	<LOD	18,43	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0074	<LOD	<LOD
2019-08-08	Mining Plus	%	<LOD	18,16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,008	<LOD	<LOD
2019-08-09	Mining Plus	%	<LOD	18,17	<LOD	<LOD	<LOD	0,0072	0,0154	<LOD	<LOD
2019-08-10	Mining Plus	%	<LOD	19,32	<LOD	<LOD	0,0261	<LOD	0,0125	<LOD	<LOD
2019-08-11	Mining Plus	%	<LOD	18,57	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0104	<LOD	<LOD
2019-08-12	Mining Plus	%	<LOD	19,25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0074	<LOD	<LOD
2019-11-01	Mining Plus	%	<LOD	18,37	<LOD	<LOD	<LOD	0,0061	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-06	Mining Plus	%	<LOD	19,77	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-08	Mining Plus	%	<LOD	19,29	<LOD	<LOD	0,0295	<LOD	0,0056	<LOD	<LOD
2019-11-08	Mining Plus	%	<LOD	17,87	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-11	Mining Plus	%	<LOD	19,16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0075	<LOD	<LOD

Quelques éléments sont parfois détectés, avec des concentrations atteignant 0,05% pour le Ca, mais ce sont des éléments majeurs dont la concentration dans les roches volcaniques est de plusieurs pourcent.

Parmi les 29 séances d'acquisition en mode *Soil*, il y a 3 séances où le blanc de silice n'a pas été analysé et 6 séances où le blanc a été analysé par erreur en mode *Mining Plus*. Pour pallier à cette situation dans le futur, nous proposons d'intégrer une liste d'étapes à cocher par l'opérateur pour systématiser encore plus le suivi QA/QC. Pour les 20 jours restants, les mesures ont retourné les résultats attendus. C'est-à-dire que tous les éléments qui nous intéressent en mode *Soil* (K, Ti, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr) sont sous la limite de détection ou moins de 28 ppm pour le Ti (Tableau 5).

Tableau 5. Lectures sur le blanc de silice, mode *Soil*. LOD = « *limit of detection* ». Données brutes.

Date	Mode	Unités	K	Ti	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr
2019-07-17	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-18	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-19	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-20	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-22	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-24	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-26	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-28	Soil	PPM	<LOD	18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-30	Soil	PPM	<LOD	28	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-07-31	Soil	PPM	<LOD	25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-08-04	Soil	PPM	<LOD	17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-08-09	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-08-10	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-08-11	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-08-12	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-01	Soil	PPM	<LOD	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-04	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-06	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-08	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2019-11-11	Soil	PPM	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Contrôle de la qualité : suivi de la dérive

Une moyenne de cinq mesures sur le NIST2701a a été faite au début et à la fin de chaque séance analytique de 2019 (mode *Mining Plus* le matin et *Soil* en après-midi). Les résultats sont présentés sous forme d'erreur relative, soit la différence relative d'un groupe de cinq mesures par rapport à la moyenne générale de 2019 pour cet élément (Figs. 6, 7).

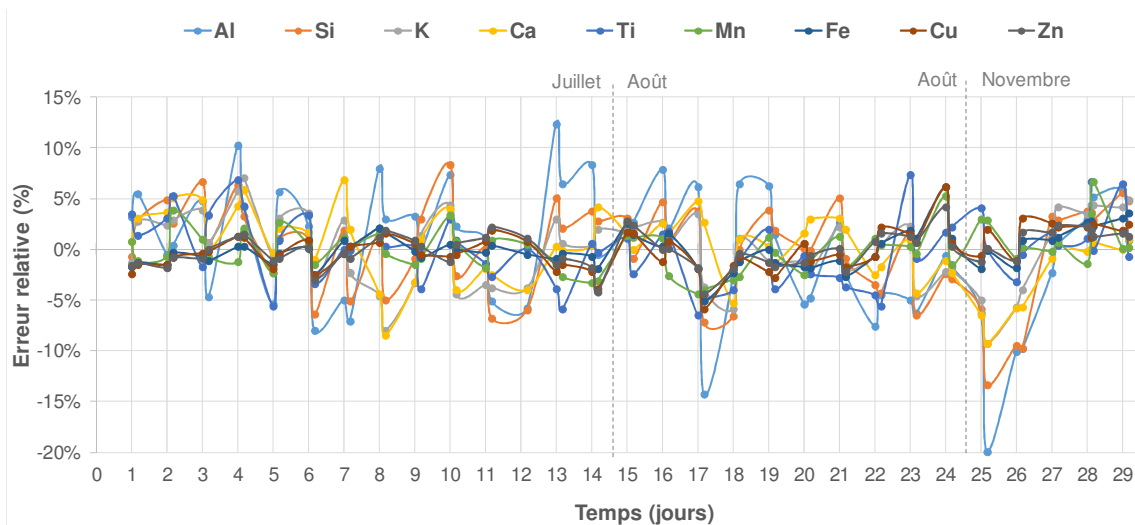


Figure 6. Suivi de la dérive instrumentale sur le NIST2710a en 2019, en mode *Mining Plus*. Les données brutes ont été moyennées pour chaque groupe de cinq mesures consécutives. Puis elles ont été normalisées par rapport à la moyenne globale, pour chaque élément.

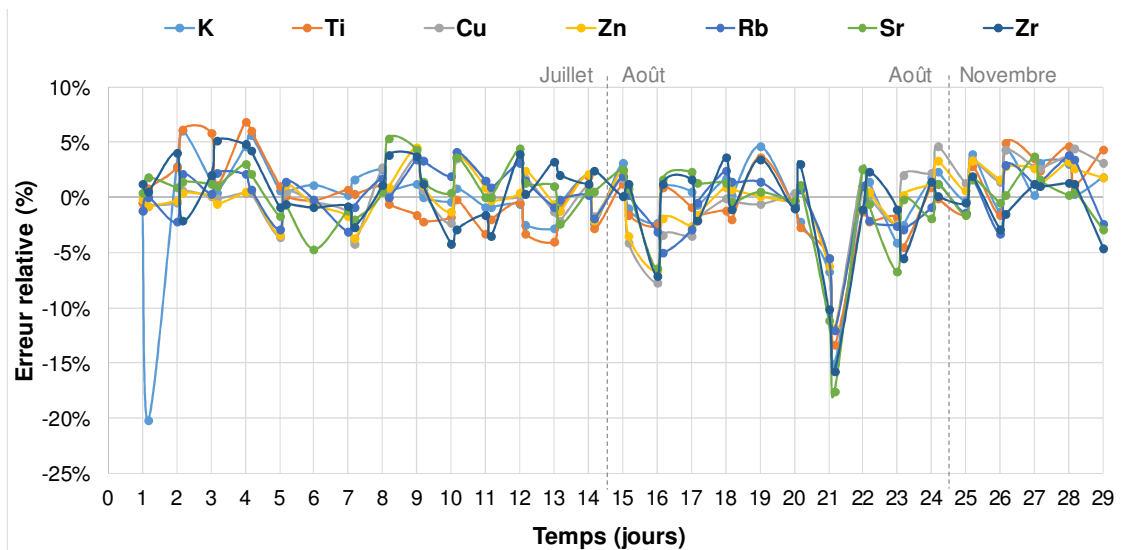


Figure 7. Suivi de la dérive instrumentale sur le NIST2710a en 2019, en mode *Soil*. Les données brutes ont été moyennées pour chaque groupe de cinq mesures consécutives. Puis elles ont été normalisées par rapport à la moyenne globale, pour chaque élément.

Il n'existe pas de corrélation évidente entre les tendances de différents éléments sur l'ensemble du graphique en mode *Mining Plus* (Fig. 6). Pour la plupart des éléments dans ce mode, la différence relative est de plus ou moins 5% la majorité du temps. Pour la plupart des éléments, une variation de 5% est comparable à la précision d'échantillon obtenue sur le basalte porphyrique 18-SL-4165-A pour des moyennes de cinq points (Ross, 2019). Certains éléments montrent une plus grande variabilité, tels que la silice et l'aluminium, pour lesquels l'erreur relative dépasse parfois 10%. Cependant, pour Al, la concentration mesurée dans le matériel de référence (~1,5% Al, brut) est très inférieure à ce qu'on retrouve dans les roches volcaniques; or, la précision s'améliore généralement quand la concentration augmente¹. Aucune tendance à long terme n'est constatée, et il n'y a pas de rupture entre les mesures des mois de juillet et août (jours 1 à 24) et les mesures de novembre (jours 25 à 29).

En mode *Soil*, la différence relative est de plus ou moins 5% la majorité du temps (Fig. 7). Pour la plupart des éléments, une variation de 5% est comparable ou meilleure que la précision d'échantillon obtenue sur l'échantillon de basalte porphyrique 18-SL-4165-A pour des moyennes de cinq points (Ross, 2019). Cependant il y a une anomalie négative qui affecte tous les éléments le jour 21. La cause de cette anomalie n'est pas connue. Outre cette journée, les erreurs relatives ne présentent pas de variation significative en fonction du temps.

¹ Dans le futur, il serait possiblement préférable de faire le suivi de la dérive sur plusieurs matériaux plus semblables géochimiquement aux roches étudiées, quitte à ce que ces matériaux ne soient pas des standards certifiés.

En somme, les erreurs relatives ne montrent pas de tendance nette en fonction du temps, ce qui démontre que la dérive instrumentale n'est pas significative sur une période de 29 jours d'analyse de juillet à novembre 2019.

Nous avons aussi vérifié s'il y avait une différence détectable d'une année à l'autre en comparant les moyennes du NIST2710a en 2018 et 2019. Les tableaux 6 et 7 montrent que si une dérive interannuelle existe pour certains éléments, elle est faible. La différence relative est de 5% ou moins pour presque tous les éléments.

Pour le mode *Mining Plus*, notons de nouveau que les concentrations en Al, Ca et Si sont faibles dans le CRM, bien en deçà de ce que l'on trouve dans les roches étudiées (surtout pour Al et Si), de sorte qu'il est difficile de savoir si une différence relative de 4% ou 5% entre les moyennes d'une année à l'autre reflète vraiment une dérive instrumentale qui affecte les données de routine.

Tableau 6. Moyennes des mesures sur NIST2710a avec l'appareil Delta de l'INRS, mode *Mining Plus*, en %, sans oxygène, données brutes.

Élément	Moyenne 2018	Moyenne 2019	Différence relative, %
Al	1.46	1.53	4.5%
Ca	0.69	0.66	-4.5%
Cu	0.32	0.33	2.0%
Fe	3.96	4.03	1.9%
Mg	N/A	N/A	N/A
Mn	0.16	0.16	1.6%
Si	10.4	9.9	-4.9%

Tableau 7. Moyennes des mesures sur NIST2710a avec l'appareil Delta de l'INRS, mode *Soil*, en ppm, données brutes.

Élément	Moyenne 2018	Moyenne 2019	Différence relative, %
Cu	3430	3486	1.6%
K	21658	22347	3.2%
Nb	9.2	9.5	2.7%
Rb	116	116	0.3%
Sr	274	273	-0.4%
Ti	3123	3212	2.9%
Y	19.0	21.4	12.7%
Zn	5160	5191	0.6%
Zr	294	296	0.6%

Prenons le cas de l'Al par exemple. La moyenne des mesures sur le CRM a augmenté de près de 5% (différence relative) entre les deux années. S'il s'agit bien d'une dérive instrumentale, on devrait trouver que les données de routine de 2019 sont légèrement *surestimées* après y avoir appliqué la correction de 2018 (en assumant que la correction soit bonne). Or, en comparant la géochimie conventionnelle avec le pXRF corrigé pour 2019 (expliqué et montré plus loin), on trouve que le pXRF corrigé est très près de la ligne 1:1 pour l'Al (ce qui indique que la calibration a effectivement bien fonctionné). S'il y a une erreur systématique restante, c'est que le pXRF corrigé *sous-estime* très légèrement l'Al, et qu'il faudrait y ajouter 3% (relatif). Cette hypothétique correction finale – qui n'a pas été faite – irait dans le sens contraire de l'idée d'une dérive entre 2018 et 2019. Il n'est donc pas possible de savoir s'il y a réellement eu une dérive interannuelle avec les données disponibles, mais il semble que non.

En mode *Soil*, aucune dérive interannuelle n'est perceptible, sauf possiblement pour l'Y. On voit une augmentation de près de 13% du Y sur le NIST2710a entre les deux années : la moyenne passe de 19 à 21 ppm. Une calibration de 2018 appliquée aux données de routine de 2019 devrait donc donner des concentrations corrigées de Y trop élevées. En comparant les données pXRF corrigées de 2019 avec la géochimie conventionnelle, on voit que pour une concentration de l'ordre de 20 ppm, les mesures pXRF de Y corrigées pourraient effectivement être surestimées de 1 ppm. Mais ceci pourrait être causé soit par une dérive instrumentale réelle, ou par une courbe de calibration imparfaite. Peu importe l'hypothèse retenue, ces différences mineures (1-2 ppm de plus de moins) n'influencent pas l'usage qu'on peut faire des données.

Compte tenu de tout ce qui précède, aucune correction liée à la dérive instrumentale n'a été faite.

Nombre d'analyses obtenues

Les 696 analyses pXRF obtenues en 2019 dans le Domaine Nord portent sur 653 affleurements, soit 52% des 1262 visités par l'équipe de cartographie (Charrette, 2020). Les raisons pour lesquelles la proportion d'analyses pXRF de correspond pas à 100% des affleurements sont que (i) les mesures pXRF n'ont pas été faites sur les lithologies intrusives ou métamorphiques grossières; (ii) comme il y avait jusqu'à 6 équipes de cartographie actives chaque jour, la capacité du laboratoire de terrain a été atteinte pendant l'été, et il a été décidé de ne plus envoyer toutes les traverses au laboratoire de terrain. Tout de même, l'ajout des analyses pXRF porte le total d'affleurements ayant une ou des analyses chimiques (pXRF ou traditionnelles) à 69% de l'ensemble des sites visités (Charrette, 2020).

Géochimie conventionnelle versus pXRF

Il existe 137 échantillons de 2019 pour lesquels on peut comparer la moyenne de cinq cibles au pXRF, corrigée avec la calibration de 2018, et une analyse géochimique conventionnelle provenant d'un laboratoire commercial. Après l'élimination d'un échantillon problématique², il reste 136 échantillons pour la comparaison. Pour certains éléments, le 'n' est moins élevé que 136 à cause des valeurs sous la limite de détection dans les données pXRF, et dans une moindre mesure pour la géochimie traditionnelle. Certaines valeurs aberrantes, encadrées en rouge, ont été éliminées de la comparaison pour certains éléments, afin de ne pas fausser les pentes.

Cette comparaison permet de vérifier de façon indépendante si la calibration des données pXRF a bien fonctionné, et donc si les valeurs pXRF sont équivalentes à celles de la géochimie conventionnelle, en moyenne (pas de biais systématique; Tableau 1). La figure 8 montre la comparaison pour la plupart des oxydes majeurs. La pente d'une droite passant par l'origine est effectivement proche de 1 pour Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , MnO (non montré), SiO_2 , et TiO_2 , ce qui confirme l'absence de biais systématique pour ces oxydes.

Par contre, pour le Fe_2O_3 , il semble y avoir un biais malgré la correction des données pXRF (pente de 1,23 : le fer est sous-estimé) (Fig. 9). La raison est inconnue, puisque la comparaison interannuelle du NIST2710a ne suggérait pas de dérive instrumentale pour le fer. Nous suggérons soit de ne pas utiliser le fer, soit d'appliquer une correction additionnelle aux données.

La figure 10 illustre les éléments en trace qui montrent peu ou pas de biais : Rb, Sr, Y, Zn, Zr. Le Zr est un élément très important puisqu'il est utilisé dans plusieurs graphiques de discrimination lithologique. Un grossissement du graphique du Zr pour les valeurs faibles montre que bien que le biais systématique ait été éliminé, la dispersion des données est élevée pour cet élément. Le Zr se concentre dans des phases en traces comme le zircon, qui ne sont pas nécessairement uniformément réparties dans la roche. Dans le futur, moyenniser les données pXRF sur davantage de points de mesure par échantillon (par exemple 7 ou 9) permettrait de réduire la dispersion du Zr.

² Une analyse (géofiche 19GL2144A) ne concordant pas du tout entre le pXRF et la géochimie traditionnelle a été retirée. Il est clair qu'il y a bien ce n'est pas le même matériel qui a été analysé par les deux méthodes, ou bien il y a une erreur de numérotation quelque part (exemple, 135 ppm Zr versus 1 ppm Zr et 2,3% TiO_2 versus 0,001% TiO_2).

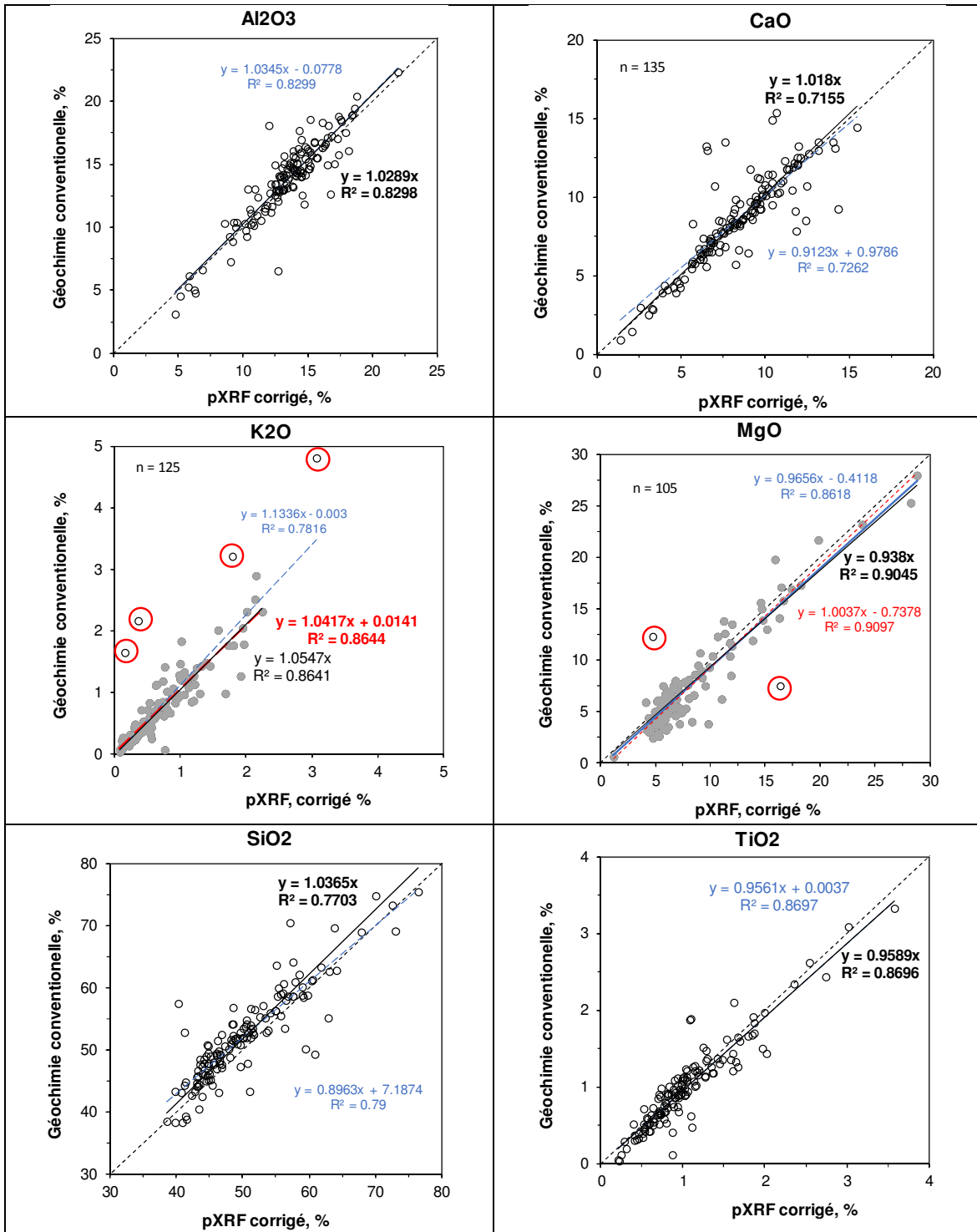


Figure 8. Comparaison entre la géochimie conventionnelle de laboratoire et les données pXRF corrigées de 2019, pour les oxydes majeurs qui montrent une bonne performance. n = 136 sauf si indiqué. La pente 1:1 est montrée par la ligne tiretée noire. La ligne tiretée bleue montre une régression linéaire pour l'ensemble des données. La ligne tiretée rouge montre une régression linéaire sans les valeurs aberrantes encerclées en rouge. La ligne continue noire est une régression qui passe par l'origine, sans tenir compte des valeurs aberrantes (si présentes).

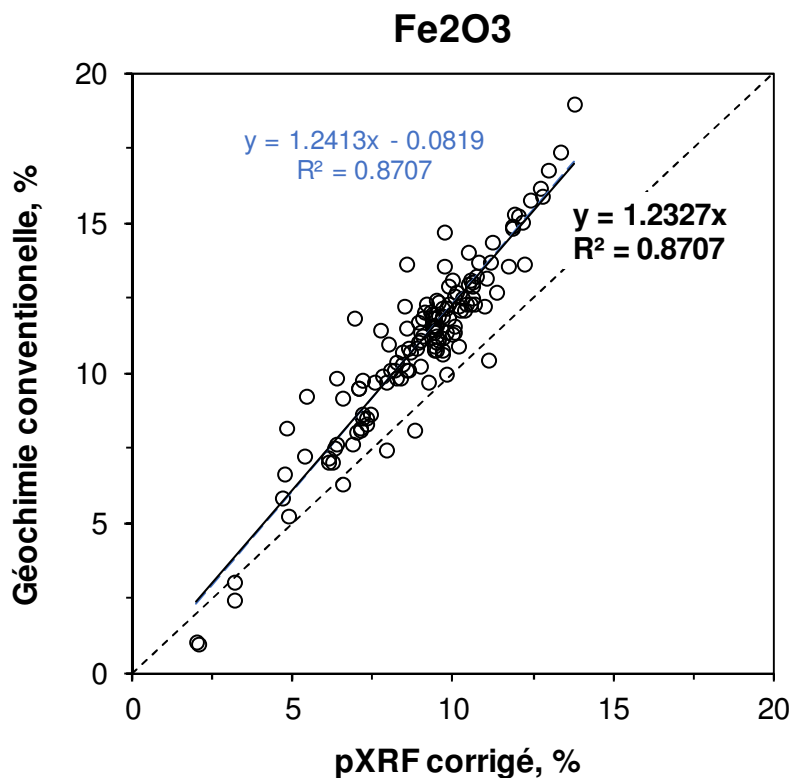


Figure 9. Comparaison entre la géochimie conventionnelle de laboratoire et les données pXRF corrigées de 2019, pour le Fe_2O_3 . $n = 136$. La pente 1:1 est montrée par la ligne tiretée noire. La ligne tiretée bleue montre une régression linéaire pour l'ensemble des données. La ligne continue noire est une régression qui passe par l'origine.

La performance des éléments Cr, Nb et Ni est décevante (Fig. 11). L'exercice de calibration de 2018 laissait croire que ces éléments seraient utilisables et même corrigibles, bien que le nombre d'échantillons ayant des valeurs sous la limite de détection était élevé pour la calibration (Tableau 3). Les données de routine de 2019 montrent effectivement que la limite de détection est haute, de sorte que peu d'échantillons retournent des valeurs par pXRF.

Dans le cas du Cr, le biais systématique est important, et la dispersion est élevée. Il reste du travail à faire pour pouvoir calibrer et utiliser cet élément. Pour le Nb, la distribution des points est courbée, de sorte que des valeurs de géochimie conventionnelles proches de zéro correspondent à des valeurs pXRF corrigées de 5 ppm et plus. Pourrait-il y avoir une interférence? Les valeurs de Nb ne semblent pas utilisables pour l'instant. Finalement, pour le Ni, peu de mesures sont disponibles et la calibration semble perfectible.

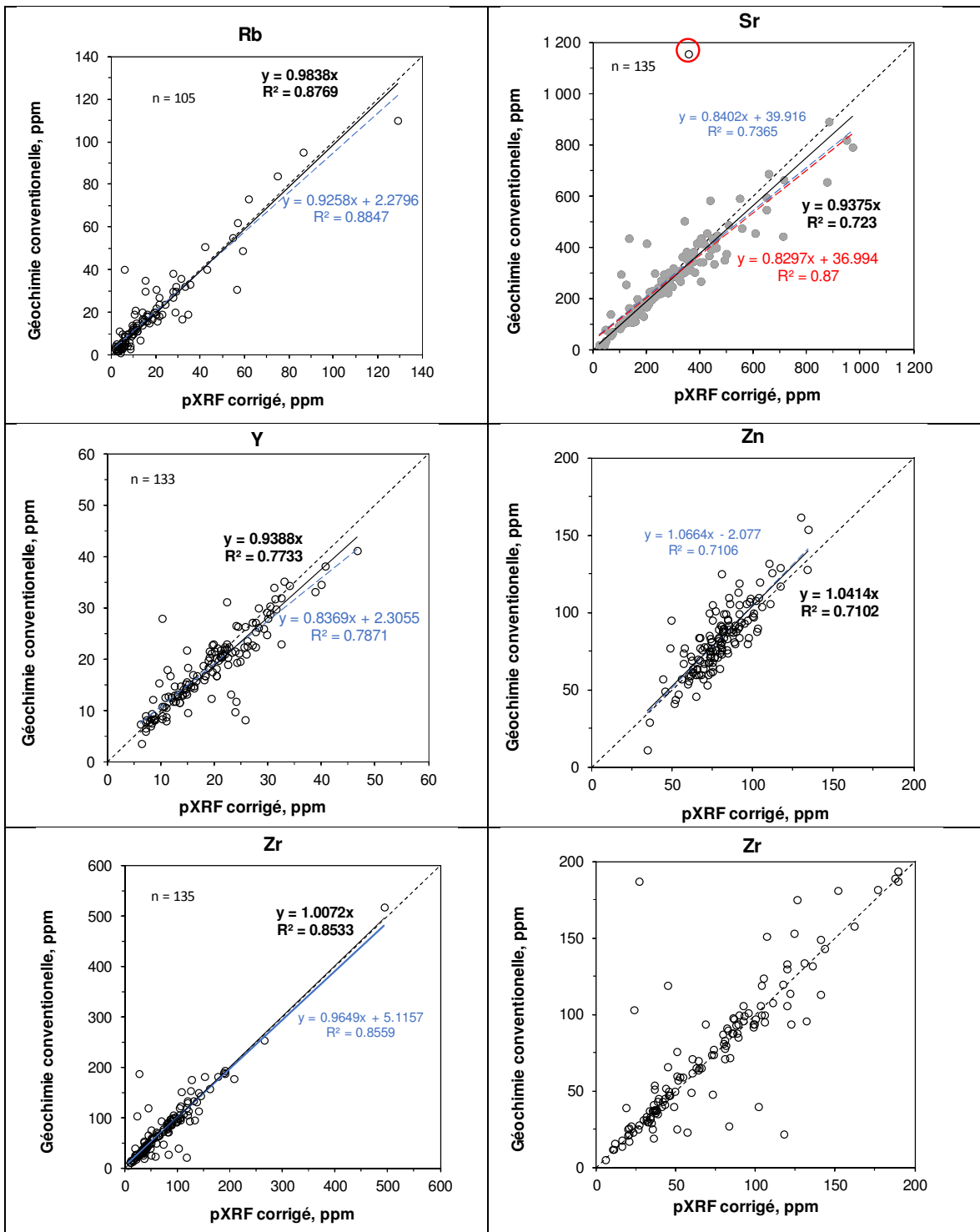


Figure 10. Comparaison entre la géochimie conventionnelle de laboratoire et les données pXRF corrigées de 2019, pour les éléments en traces qui montrent une bonne performance. n = 136 pour le Zn. La pente 1:1 est montrée par la ligne tiretée noire. La ligne tiretée bleue montre une régression linéaire pour l'ensemble des données. La ligne tiretée rouge montre une régression linéaire sans les valeurs aberrantes encerclées en rouge. La ligne continue noire est une régression qui passe par l'origine, sans tenir compte des valeurs aberrantes (si présentes).

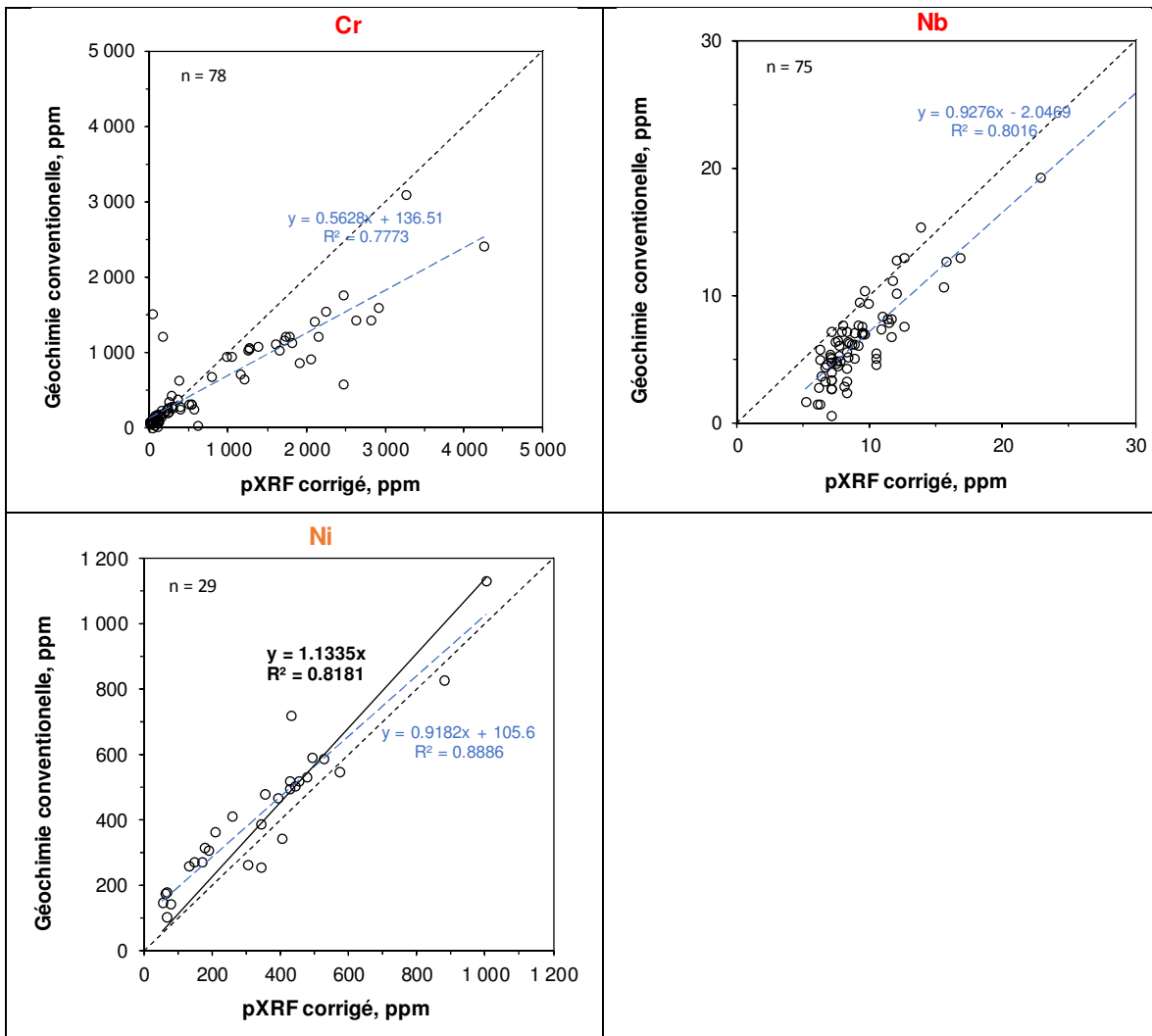


Figure 11. Comparaison entre la géochimie conventionnelle de laboratoire et les données pXRF corrigées de 2019, pour des éléments en traces qui montrent une performance décevante. Ces éléments ne semblent pas utilisables. La pente 1:1 est montrée par la ligne tiretée noire. La ligne tiretée bleue montre une régression linéaire pour l'ensemble des données. La ligne continue noire est une régression qui passe par l'origine (pour le Ni seulement).

Lors de l'exercice de calibration, les éléments As, Cu et V avaient été jugés non corrigibles mais possiblement utilisables. La figure 12 confirme que ces éléments sont difficiles à analyser par pXRF dans ces roches, avec l'appareil utilisé. Pour l'As, la limite de détection est élevée, la dispersion est grande, et il pourrait y avoir des interférences (distribution courbée). Pour le Cu dans les deux modes analytiques, la corrélation est très faible entre la géochimie conventionnelle et le pXRF. Nous concluons que l'As et le Cu ne sont pas utilisables. Pour le V, les valeurs faibles sont possiblement problématiques.

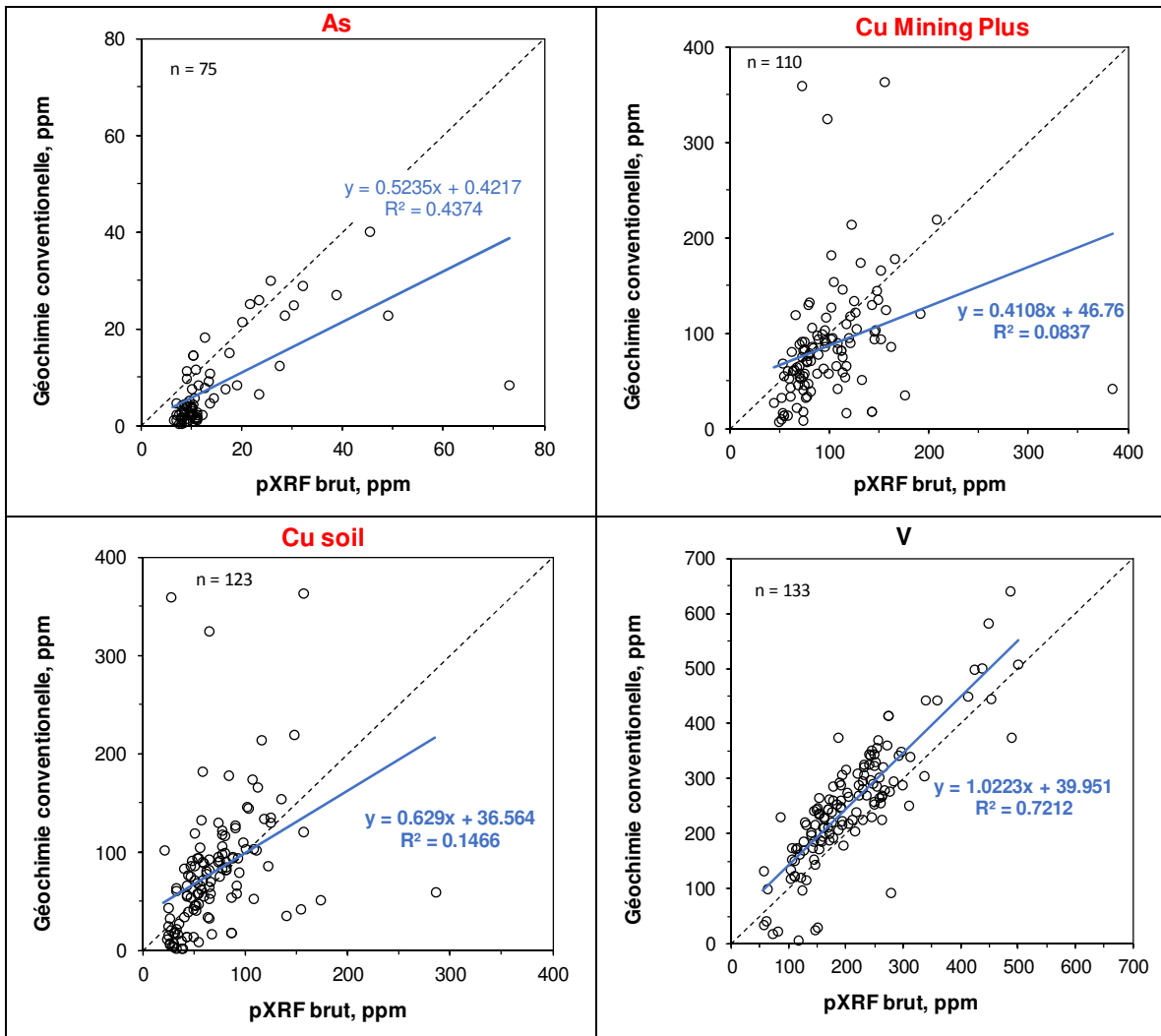


Figure 12. Comparaison entre la géochimie conventionnelle de laboratoire et les données pXRF brutes de 2019, pour des éléments en traces qui montrent une performance décevante. Ces éléments ne semblent pas utilisables. La pente 1:1 est montrée par la ligne tiretée noire. La ligne bleue montre une régression linéaire pour l'ensemble des données.

En résumé, la comparaison de la géochimie conventionnelle avec le pXRF corrigé sur plus de 100 échantillons confirme que la calibration de l'appareil a bien fonctionné pour la majorité des éléments, incluant les éléments immobiles importants pour la discrimination lithologique comme Al, Ti, Y et Zr.

Apport du pXRF pour la cartographie du Groupe de Parent

La majorité (586) des mesures pXRF a été obtenue en juillet et août, avant que des problèmes surviennent avec la mémoire interne saturée de l'appareil. C'est donc dire que près de 600 analyses pXRF étaient disponibles pour esquisser la carte géologique préliminaire sur le terrain. Sans l'apport des données pXRF,

aucune information géochimique n'aurait été disponible à ce moment et les géologues auraient dû se fier complètement à l'aspect visuel de la roche pour préparer la carte préliminaire. Les mesures pXRF sur des échantillons provenant de certains affleurements de roches volcaniques ont permis de réaliser que des roches plus andésitiques étaient présentes dans le nord du Groupe de Parent, ce qui a été intégré à la carte géologique préliminaire

Un autre usage du pXRF fait sur le camp Bergeron était de vérifier la concentration approximative de Zr dans certaines roches, afin de faciliter la sélection des échantillons pour la géochronologie U-Pb sur zircons (voir aussi Morris, 2009). Les échantillons plus riches en Zr ont généralement plus de chances de contenir des zircons extractibles.

L'utilisation la plus intense et profitable des données pXRF pour la carte de 35G11 a toutefois été faite lors de la préparation de la carte finale. Le Groupe de Parent occupe une partie importante du feuillet (Fig. 13), où il comprend principalement des basaltes et des andésites basaltiques (Beaudette et al., 2020). Pour les laves et les roches volcanoclastiques monomictes de ces compositions, on peut distinguer deux groupes texturaux sur la base des phénocristaux de pyroxène : aphyrique (Pa9) et porphyrique (Pa10) (Beaudette et al., 2020). Cette distinction a été faite systématiquement par la deuxième auteure d'après l'observation de 445 photos de tranches de roches mouillées prises dans le laboratoire de terrain. Par contre, pour aller plus loin dans la cartographie et la stratigraphie du Groupe de Parent, il fallait utiliser la géochimie.

Ces deux groupes texturaux donc été divisés chacun en trois sous-groupes géochimiques (Pa9a Pa9b, Pa9c, Pa10a, Pa10b, Pa10c), sur la base de 126 analyses lithogéochimiques conventionnelles provenant d'un laboratoire commercial. Les sous-groupes devaient avoir une cohérence spatiale en plus de donner des grappes sur les diagrammes géochimiques. Les principaux diagrammes utilisés sont le diagramme de classification de Winchester et Floyd (1977); les diagrammes d'affinités magmatiques de Barrett et MacLean (1999) et de Ross et Bédard (2009); le diagramme Ti/Zr versus Al/Zr; et les diagrammes d'éléments en traces étendus normalisés au manteau primitif (Beaudette et al. 2020; Beaudette, mémoire de maîtrise, en préparation).

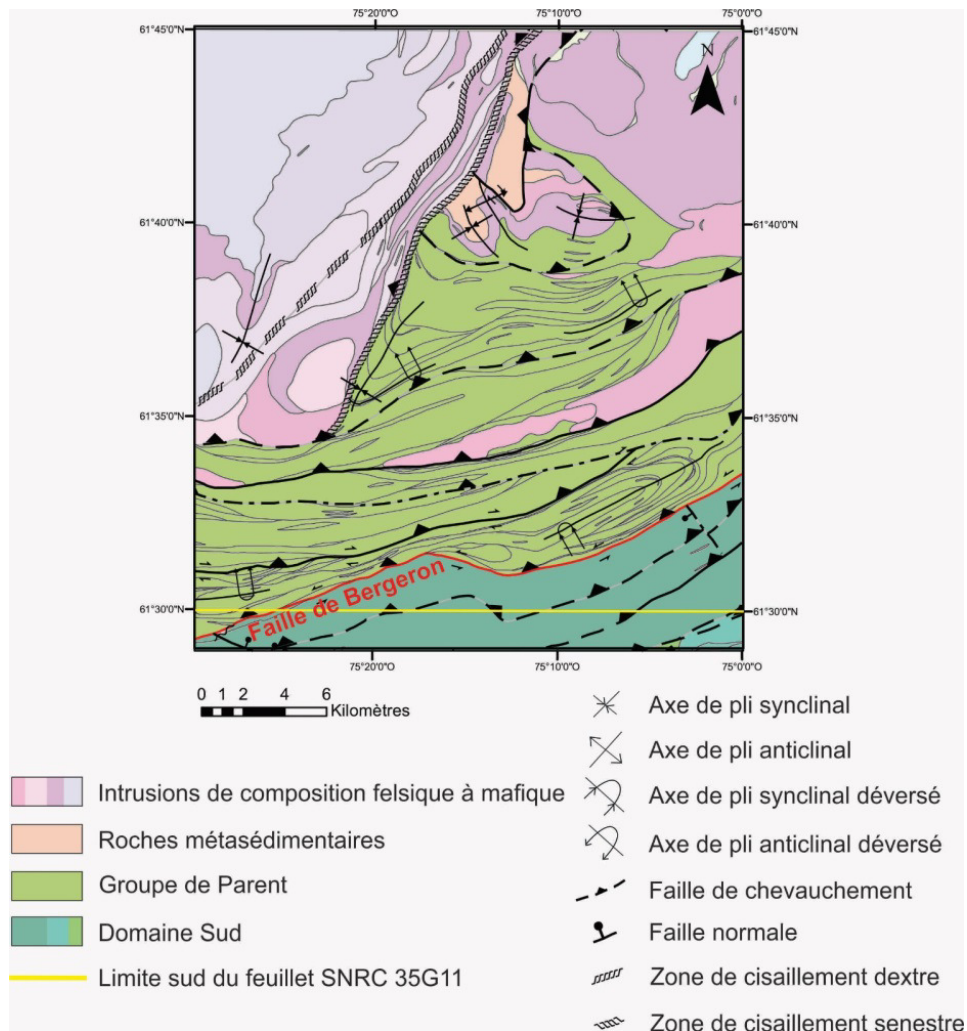


Figure 13. Carte géologique simplifiée du feuillet 35G11, et de l'extrémité nord de 35G06. Le Groupe de Parent et le Domaine Sud sont dominés par les laves mafiques.

La géochimie conventionnelle donne accès à de nombreux éléments, et est généralement exacte et précise pour plusieurs éléments. Par contre, le nombre de mesures est typiquement limité. Une fois que les sous-groupes géochimiques sont identifiés avec la géochimie conventionnelle, on peut utiliser les analyses pXRF corrigées pour assigner davantage d'affleurements à un sous-groupe géochimique spécifique. La distribution des analyses conventionnelles et pXRF est montrée à la figure 14, pour le Groupe de Parent seulement. On remarque aisément que l'utilisation d'un analyseur pXRF a permis de boucher plusieurs trous dans la couverture géochimique, notamment au nord de 61°35'. L'ajout du pXRF a donné accès à 259 analyses supplémentaires dans le Groupe de Parent.

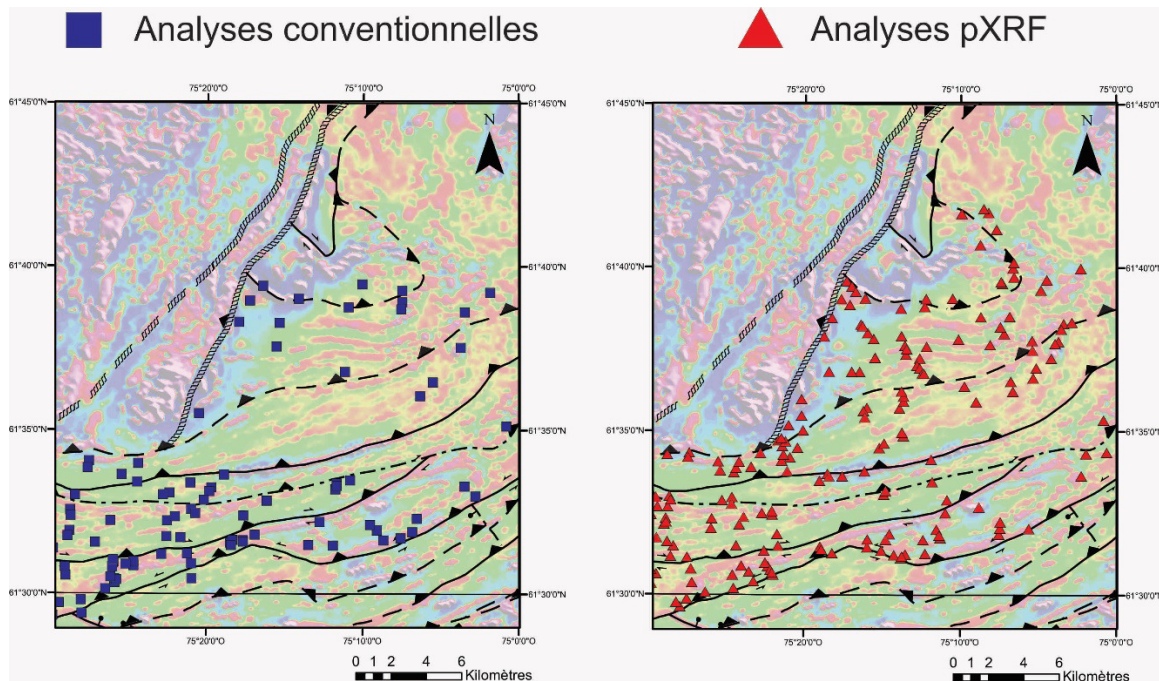


Figure 14. Distribution géographique des analyses géochimiques conventionnelles (n = 126) et des analyses pXRF sans équivalent de géochimie conventionnelle (n = 259) pour le Groupe de Parent dans le secteur d'étude, sur un fond géophysique (gradient vertical du champ magnétique résiduel).

Les données pXRF ont donc permis d'interpoler et d'extrapoler à de nombreux endroits entre les, et autour des, analyses géochimiques conventionnelles. Ainsi, la majorité des affleurements de laves et roches volcanoclastiques monomictes mafiques à intermédiaires du Groupe de Parent (Pa9 et Pa10) ont pu être classés dans un des six sous-groupes géochimiques (Fig. 15).

En tenant compte aussi de la géophysique aéroportée et des observations structurales, ceci a donné une carte géologique finale rigoureuse et précise (Fig. 16). Le pXRF a donc joué un rôle clé dans la discrimination lithologique parmi des roches similaires à l'œil nu, et dans l'amélioration substantielle de la carte géologique finale pour le feuillet 35G11.

L'utilisation de la géochimie, incluant les données pXRF, a été moins critique pour la cartographie finale de la dacite (Pa11) et des roches volcanoclastiques polymictes (Pa12), puisqu'on peut facilement les reconnaître à l'œil nu et que ces unités n'ont pas été divisées en sous-groupes géochimiques. Nous ne présentons donc pas les résultats pXRF pour ces unités.

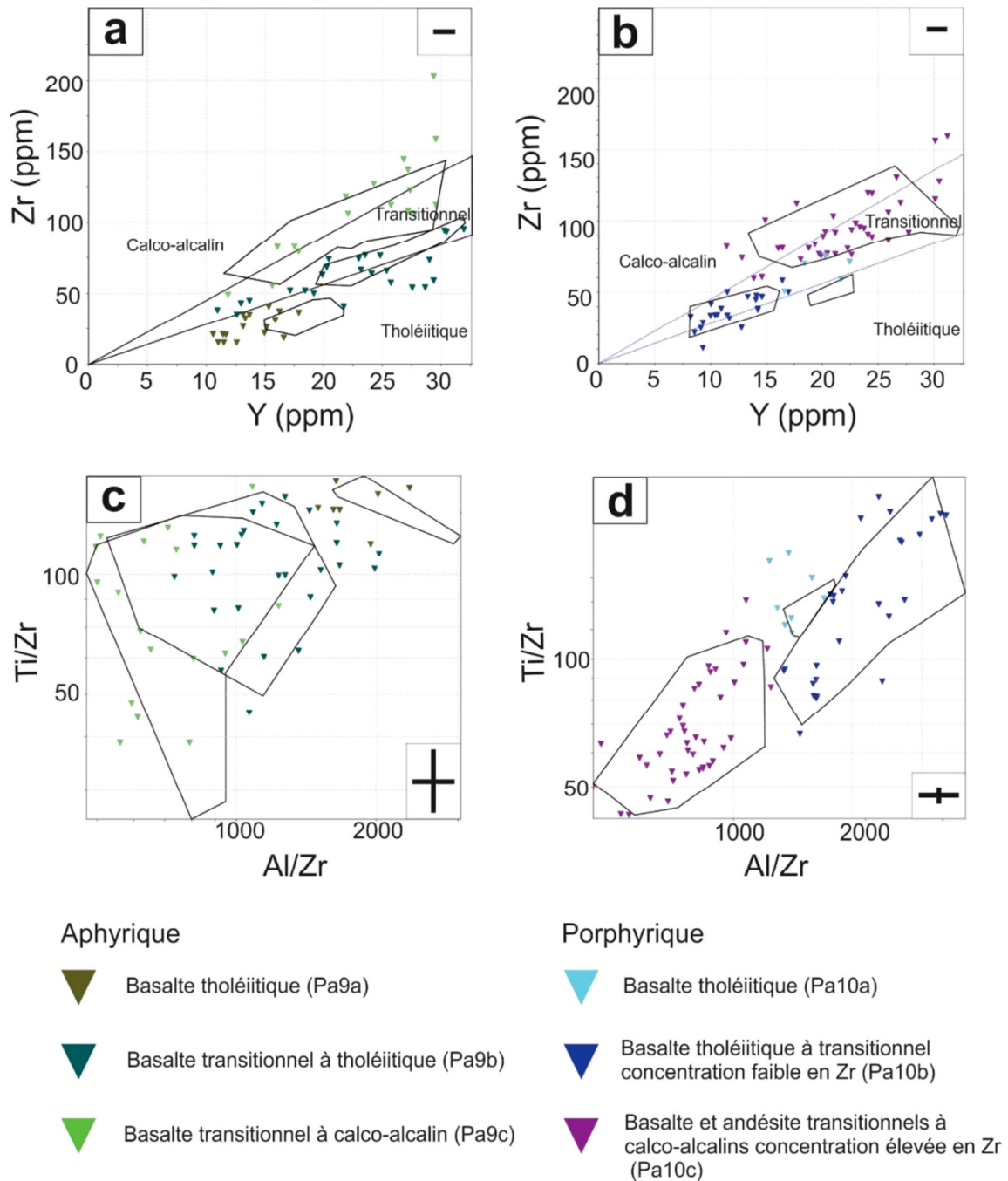
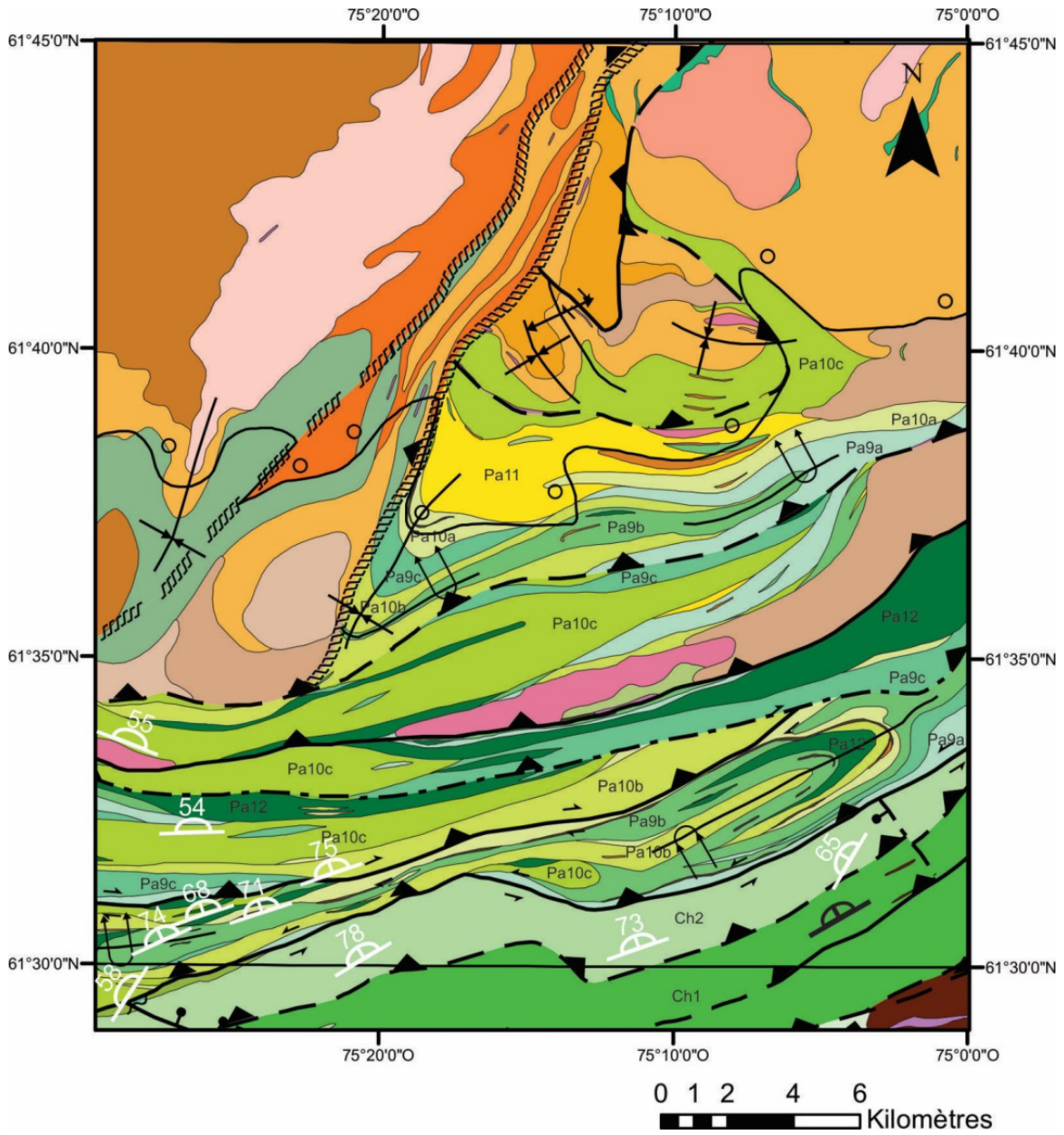


Figure 15. Diagrammes géochimiques discriminants pour les unités Pa9 et Pa10 du Groupe de Parent. (a) et (b) Barrett et Maclean (1999), (c) et (d) Al/Zr versus Ti/Zr. Seules les analyses pXRF corrigées sont illustrées dans ces diagrammes, mais les polygones montrent la distribution des mêmes sous-groupes par géochimie conventionnelle. Les unités PA11 et Pa12 ne sont pas présentées ici.



(légende à la page suivante)

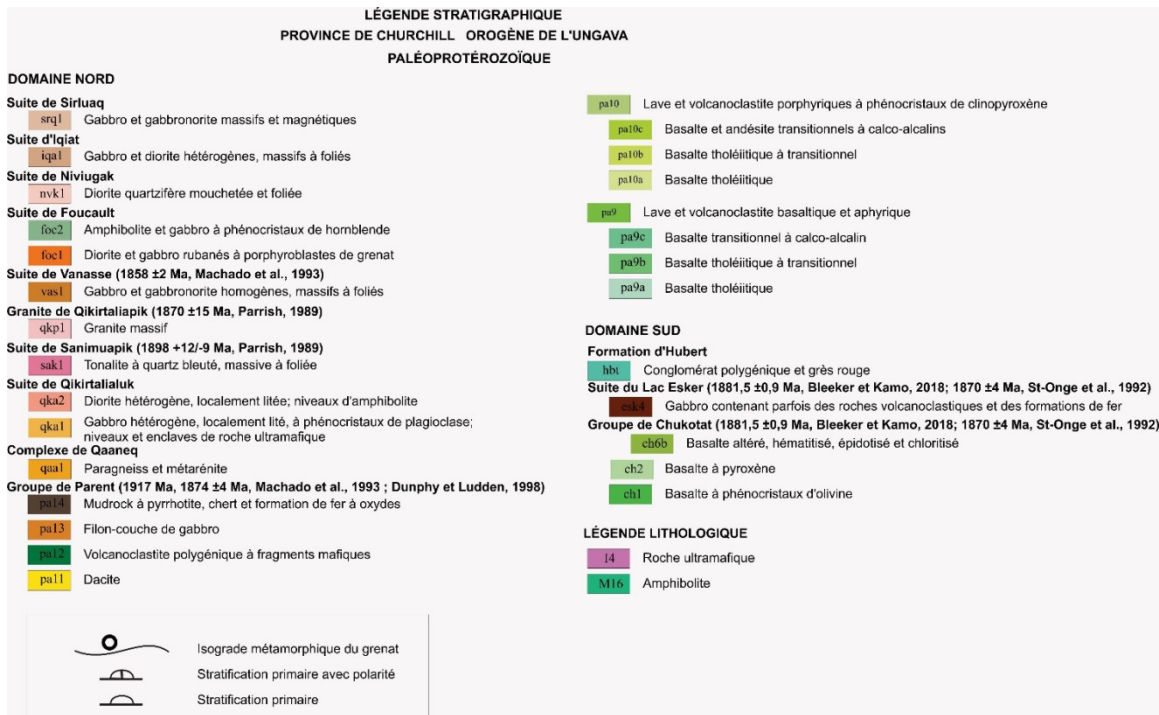


Figure 16. Carte géologique finale et légende du feuillet 35G11 et de l'extrémité nord de 35G06.

Discussion

Les objectifs de ce projet étaient de tester l'analyseur portatif à fluorescence des rayons X (pXRF) pour la cartographie régionale du socle au MERN et de faire des recommandations pour l'implantation de cette technologie si le test était concluant.

Est-ce que les données pXRF sont fiables?

L'analyseur pXRF est une technologie qui arrivé à une certaine maturité relativement récemment, et il est légitime de se demander si les données sont fiables et adaptées à l'objectif (« *fit-for-purpose* »). L'appareil Delta de l'INRS utilisé pour le présent test date de 2010 et malgré ceci, la réponse est oui, les données peuvent être fiables et adaptées à l'objectif, mais :

- pas sans préparation d'échantillon,
- pas pour tous les éléments,
- pas sans combiner plusieurs points de mesure *in situ*, et
- pas sans calibration de l'appareil sur des roches similaires à celles à étudier.

La première étape pour les mesures de routine est d'obtenir des surfaces lisses pour les mesures *in situ*. On obtient facilement ces surfaces à la scie à roches, mais cette étape demande du temps de technicien ou de géologue stagiaire.

Ensuite, il faut comprendre que le pXRF ne remplace pas la géochimie conventionnelle (Young et al., 2016). Il constitue plutôt un excellent complément. Les données pXRF sont disponibles plus rapidement (directement sur le camp pendant l'été), et sur plus d'échantillons, ce qui en fait un outil de cartographie efficace. Les données pXRF *in situ* sur des roches sont toutefois moins précises et moins exactes que la géochimie conventionnelle, et ce ne sont pas tous les éléments rapportés par l'analyseur qui sont utilisables. On ne peut pas simplement sortir l'appareil de la caisse et débiter les mesures sans se poser de questions.

La précision des mesures pXRF *in situ* peut être améliorée en faisant une moyenne de plusieurs points de mesure sur un même échantillon. Ceci diminue l'impact de l'hétérogénéité minéralogique des roches sur les données. Jusqu'à maintenant, pour l'appareil Delta, une moyenne de cinq points de mesure par échantillon, dans les deux modes analytiques, s'est avéré un compromis acceptable entre la précision et le temps total de mesure. Les deux modes analytiques sont requis pour le Delta afin de maximiser le nombre d'éléments chimiques obtenus et leur qualité. Avec un temps par faisceau (*beam*) de 15 s, une moyenne sur cinq points, l'utilisation des deux modes du Delta (*Mining Plus* et *Soil*), et toutes les manipulations, chaque échantillon demande 10 à 12 minutes pour toute la partie analytique. Dans le futur, si un appareil plus récent ne nécessite qu'un seul mode pour obtenir toute la gamme des éléments pertinents, il pourrait être intéressant d'augmenter le nombre de points de mesure par échantillon (par exemple, 7 ou 9 points, voire davantage) afin d'améliorer la précision d'échantillon, tout en maintenant un temps de mesure total de 10 minutes ou moins. Une telle amélioration de la précision d'échantillon rendrait les données pXRF encore plus utiles en diminuant la dispersion sur les graphiques géochimiques.

L'exactitude des données pXRF est grandement améliorée grâce à la calibration des données pour un bon nombre d'éléments, qui fait en sorte d'éliminer largement ou complètement l'erreur systématique sur ces éléments. Dans le cadre du présent projet, la calibration a été établie un an d'avance sur des roches similaires, et appliquée sur les mesures de routine de 2019. L'applicabilité de la correction de 2018, un an plus tard, a été partiellement confirmée avec des mesures sur le même standard qui suggèrent peu d'évidence de dérive analytique à long terme. Pour les projets futurs, il serait préférable de faire un suivi de la dérive sur des matériaux plus semblables géochimiquement aux roches étudiées, et d'utiliser trois ou quatre matériaux différents pour mieux déceler d'éventuelles tendances dans le temps.

La calibration a surtout été validée *a posteriori* en comparant les données pXRF corrigées de 2019 avec la géochimie conventionnelle sur les 136 mêmes échantillons (voir la section « Résultats »). Cette comparaison a démontré que les oxydes Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , MnO , SiO_2 , et TiO_2 ne présentent pas de biais systématiques. La même affirmation est possible pour les éléments en traces Rb, Sr, Y, Zn, et Zr. Par contre, le Fe_2O_3 montre un biais résiduel surprenant, qui n'a pas pu être expliqué. Aussi, la performance des éléments Cr, Nb et Ni est décevante. Enfin, les éléments As, Cu et V ne sont pas utilisables.

Apport du pXRF pour la cartographie des ceintures de roches vertes

L'utilisation des appareils pXRF est particulièrement intéressante pour les roches à grains fins, où la minéralogie ne peut pas être déterminée entièrement à l'œil nu. Les ceintures de roches vertes précambriennes contiennent par exemple des roches volcaniques mafiques en abondance, mais elles se ressemblent visuellement, même si plusieurs groupes géochimiques peuvent être présents dans un même feuillet 1 : 50 000.

Le test du pXRF pour la cartographie du socle a donc été fait sur le Domaine Nord de l'Orogène de l'Ungava, spécifiquement sur le feuillet 35G11, avec un focus sur le Groupe de Parent, une succession dominée par les roches volcaniques mafiques. La cartographie a eu lieu en 2019 et le pXRF était intégré dans le prototype de laboratoire de terrain.

Comme expliqué en détail dans partie « Résultats », les données pXRF ont été utiles à plusieurs étapes :

- Les échantillons potentiels pour la géochronologie U-Pb étaient testés au camp afin de sélectionner les plus riches en Zr. Ceci a permis de ne pas envoyer inutilement au laboratoire de géochronologie des chaudières complètes de roches peu susceptibles de contenir des zircons en abondance suffisante, surtout que le Groupe de Parent est difficile à dater en général.
- Pendant l'été, les mesures pXRF sur des échantillons provenant de certains affleurements de roches volcaniques ont permis de réaliser que des roches plus andésitiques et dacitiques étaient présentes dans le nord du Groupe de Parent, ce qui a été intégré à la carte géologique préliminaire.
- La carte géologique finale a été fortement influencée par les photos de tranches de roches mouillées prises au laboratoire de terrain et par les données pXRF, pour le Groupe de Parent. Six sous-groupes géochimiques, d'abord identifiés par la géochimie conventionnelle, ont pu être interpolés et extrapolés sur suffisamment d'affleurements pour créer des polygones chimico-stratigraphiques dans les unités mafiques Pa9 et Pa10, les plus abondantes. Le résultat est une carte géologique finale bien plus précise que ça aurait pu être le cas sans pXRF.

Bref, le pXRF a joué un rôle clé dans la discrimination lithologique parmi des roches volcaniques similaires à l'œil nu. Selon la littérature, les données pXRF pourraient également servir à étudier l'altération hydrothermale et la minéralisation dans le socle rocheux (voir par exemple Ross et al., 2013, 2016; Le Vaillant et al., 2014, 2015, 2016; Simandl et al., 2014; McNulty et al., 2020)..

Le pXRF a aussi des applications fort intéressantes en géologie Quaternaire, pour la glacio-prospection (voir par exemple Hall et McClenaghan, 2013; Knight et al., 2013; Plourde et al., 2013; Arne et al., 2014; Kjarsgaard et al., 2014; Hall et al., 2015).

Le test pour la cartographie du socle étant jugé concluant, et le potentiel étant important en géologie Quaternaire, il est donc fortement recommandé de généraliser l'utilisation de l'analyseur pXRF sur les projets de cartographie du MERN.

Recommandations pour l'implantation du pXRF au MERN

Quatre appareils Olympus Vanta de dernière génération ont été acquis par le MERN en 2020 suite à un appel d'offre. Ces appareils devront être testés et calibrés avant d'être utilisés sur le terrain lors de campagnes de cartographie du socle ou de glacio-prospection.

Pour l'analyse *in situ* de roches, applicable à la cartographie du socle rocheux, les étapes de mise en service ressembleront à ce qui a été fait avec l'analyseur Delta de l'INRS en 2018 (Ross, 2019). Il s'agit d'optimiser le temps de mesure, d'optimiser le nombre de points de mesure par échantillon, de choisir le meilleur mode analytique pour chaque élément, et de calibrer chaque appareil. Il est important de noter que chaque appareil est unique et nécessite une calibration spécifique, et ce pour chaque élément chimique. En l'absence de standards permettant des mesures *in situ*, la calibration repose typiquement sur une vingtaine d'échantillons représentatifs qui sont d'abord analysés au pXRF puis envoyés à un laboratoire géochimique conventionnel (exemple, Fig. 5).

Pour l'analyse de tills, plusieurs questions devront être abordées lors de la mise en service de l'appareil Vanta:

- Quelle est la meilleure fraction granulométrique à extraire pour les mesures pXRF?
- Combien de temps de mesure est nécessaire pour obtenir une bonne précision?
- Quel est le meilleur mode analytique pour chaque élément?
- Quels éléments sont fiables dans les tills?
- Comment assurer le contrôle de la qualité?
- Il faudra aussi calibrer l'appareil : quels matériaux de référence utiliser?

L'INRS accompagnera le MERN pour la mise en service des quatre appareils Vanta.

Références

- 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*, v. 14, p. 233–244
- Barrett, T.J., MacLean, W.H., 1999, Volcanic sequences, lithochemie, and hydrothermal alteration in some bimodal volcanic-associated massive sulfide systems, in Barrie, C.T., and Hannington, M.D., eds., *Volcanic-associated massive sulfide deposits: processes and examples in modern and ancient settings*, Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology* 8, p. 101-131.
- Beaudette, M., Bilodeau, C., Mathieu, G., 2020, *Géologie de la région du lac Parent, Orogène de l'Ungava, Nunavik, Québec, Canada*. Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec, BG 2020-04
- BIPM, 2008, *Vocabulaire international de métrologie - concepts fondamentaux et généraux et termes associés*. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Groupe de travail 2 du Comité commun pour les guides en métrologie (JCGM/WG 2), 90 p.
- Bourke, A., Ross, P.-S., 2016, Portable X-ray fluorescence measurements on exploration drill cores: comparing performance on unprepared cores and powders for “whole-rock” analysis: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 16, p. 147-157.
- Charrette, B., 2020, *Compte-rendu du déploiement du prototype – Laboratoire de terrain. Rapport interne du MERN*, 57 p.
- Corrigan, D., Pehrsson, S., Wodiscka, N., de Kemp, E., 2009, The Palaeoproterozoic Trans-Hudson Orogen: a prototype of modern accretionary processes, *Geological Society*, v. 327, p. 457-479.
- Dombrowski, C., Desbiens, P., 2017, *Technical report on Qiqavik project, Northern Québec*, IOS Services Géoscientifiques Inc, p. 26-52.
- Fisher, L.A., Gazley, M.F., Baensch, A., Barnes, S.J., Cleverley, J., Duclaux, G. 2014, Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: A workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v.14, p. 149–159
- Fresia, B., Ross, P.-S., Gloaguen, E., Bourke, A., 2017, Lithological discrimination based on statistical analysis of multi-sensor drill core logging data in the Matagami VMS district, Quebec, Canada: *Ore Geology Reviews*, v. 80, p. 552–563.
- Ge, L., Lai, W., Lin, Y., 2005, Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis: *X-Ray Spectrometry*, v. 34, p. 28-34.
- 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, p. 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
- 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
- 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*, v. 16, p. 62-84

- Jones, M.C., Williams-Thorpe, O., Potts, P.J., Webb, P.C., 2005, Using field-portable XRF to assess geochemical variations within and between dolerite outcrops of Preseli, South Wales: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 29, p. 251-269.
- Jourdain, V., 1998, *Projet Gerfaut (1263), Rapport sur les travaux d'exploration de la saison 1998*, GM-56129.
- 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.
- Laforet, J., 2014, *Propriété Gerfaut, Rapport de travaux 2012*, Les Ressources Tectonic Inc, GM 68176.
- Lamothe, D., 2007, *Lexique stratigraphique de l'Orogène de l'Ungava*. Ministère des ressources naturelles et de la faune; DV 2007-03, 66 pages
- Le Vaillant, M., Barnes, S.J., Fisher, L.A., Fiorentini, M.L., Caruso, S., 2014, *Use and calibration of portable X-ray fluorescence analysers: Application to litho-geochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits*. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 199-209
- Le Vaillant, M., Barnes, S.J., Fiorentini, M.L., Miller, J., McCuaig, T.C., Muccilli, P., 2015, *A Hydrothermal Ni-As-PGE Geochemical Halo Around the Miitel Komatiite-Hosted Nickel Sulfide Deposit, Yilgarn Craton, Western Australia: Economic Geology*, v. 110, p. 505-530.
- Le Vaillant, M., Saleem, A., Barnes, S.J., Fiorentini, M.L., Miller, J., Beresford, S., Perring, C., 2016, *Hydrothermal remobilisation around a deformed and remobilised komatiite-hosted Ni-Cu-(PGE) deposit, Sarah's Find, Agnew Wiluna greenstone belt, Yilgarn Craton, Western Australia: Mineralium Deposita*, v. 51, p. 369-388.
- Mathieu, G., Beaudette, M., 2019, *Géologie de la région du lac Watts, Domaine Nord, Fosse de l'Ungava, Nunavik, Québec, Canada*. Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec, BG 2019-04
- McNulty, B.A., Fox, N., Berry, R.F., Gemmell, J.B., 2018, *Lithological discrimination of altered volcanic rocks based on systematic portable X-ray fluorescence analysis of drill core at the Myra Falls VHMS deposit, Canada: Journal of Geochemical Exploration*, v. 193, p. 1-21.
- McNulty, B.A., Fox, N., Gemmell, J. B., 2020, *Assessing hydrothermal alteration intensity in volcanic-hosted massive sulfide systems using portable X-Ray fluorescence analysis of drill core: an example from Myra Falls, Canada: Economic Geology*, v. 115, p. 443-453.
- Morris, P. A., 2009, *Field-portable X-ray fluorescence analysis and its application in GSWA: Geological Survey of Western Australia, Record 2009/7*, 23 p.
- 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 litho-geochemistry*. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 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 p.

- Potts, P.J., Bernardini, F., Jones, M.C., Williams-Thorpe, O., Webb, P.C., 2006, Effects of weathering on in situ portable X-ray fluorescence analyses of geological outcrops: dolerite and rhyolite outcrops from the Preseli Mountains, South Wales. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 8-18
- Potts, P.J., Williams-Thorpe, O., Webb, P.C., 1997, The bulk analysis of silicate rocks by portable X-ray fluorescence: effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume: *Geostandards Newsletter*, v. 21, p. 29-41.
- 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, rapport MB 2019-04, 32 p., <http://gq.mines.gouv.qc.ca/documents/EXAMINE/MB201904/MB%202019-04.pdf>
- Ross, P.-S., Bédard, J.H., 2009, Magmatic affinity of modern and ancient subalkaline volcanic rocks determined from trace-element discriminant diagrams: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 46, p. 823-839.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2013, A multi-sensor logger for rock cores: Methodology and preliminary results from the Matagami mining camp, Canada: *Ore Geology Reviews*, v. 53, p. 93-111.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2014a, Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (1) testing three Olympus Innov-X analysers on unprepared cores: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 171-185.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Fresia, B., 2014b, Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (2) applications to the Zn-Cu Matagami mining camp, Canada: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 187-196.
- Ross, P.-S., Bourke, A., Mercier-Langevin, P., Lépine, S., Leclerc, F., Boulerice, A., 2016, High-resolution physical properties, geochemistry and alteration mineralogy for the host rocks of the Archean Lemoine auriferous VMS deposit, Canada: *Economic Geology*, v. 111, p. 561–1574.
- Simandl, G.J., Paradis, S., Stone, R.S., Fajber, R., Kressall, R.D., Grattan, K., Crozier, J., Simandl, L.J., 2014, Applicability of handheld X-Ray fluorescence spectrometry in the exploration and development of carbonatite-related niobium deposits: a case study of the Aley Carbonatite, British Columbia, Canada: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 14, p. 211-221.
- St-Onge, M.R., Lucas, S.B., Parrish, R.R., 1992, Terrane accretion in the internal zone of the Ungava orogeny northern Quebec. Part 1: tectonotatigraphic assemblages and their tectonic implications. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 29, p. 746-764.
- St-Onge, M.R., Lucas, S.B., 1993, Geology of the Eastern Cape Smith belt: parts of the Kangiqsujuaq, cratère du nouveau-Québec, and lacs Nuvilik map areas, Quebec, Geological Survey of Canada, Memoir 438.
- Taylor, J.R., 1997, An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements. University Science Books, 327 p.
- Young, K.E., Evans, C. A., Hodges, K.V., Bleacher, J.E., Graff, T.G., 2016, A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration: *Applied Geochemistry*, v. 72, p. 77-87.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1977, Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements: *Chemical Geology*, v. 20, p. 325-343.