



Développement de l'analyse de l'or des minerais par spectroscopie d'émission de plasma induit par laser (LIBS)

Mémoire

Maryline Castello

Maîtrise interuniversitaire en sciences de la Terre - avec mémoire
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Maryline Castello, 2018

Développement de l'analyse de l'or des minerais par spectroscopie d'émission de plasma induit par laser (LIBS)

Mémoire

Maryline Castello

Sous la direction de :

Marc Constantin, directeur de recherche
Marcel Laflamme, codirecteur de recherche

RÉSUMÉ

De nombreux échantillons sont prélevés quotidiennement dans les mines d'or et envoyés aux laboratoires d'analyses chimiques pour en déterminer la teneur en or. Habituellement, un délai de 48 heures est nécessaire à l'obtention des résultats obligeant les opérateurs miniers à prendre des décisions opérationnelles avant de connaître les résultats. Pour répondre à cette problématique, la technologie émergente de spectroscopie d'émission de plasma induit par laser (S.L.P.) (dont l'acronyme anglais est Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS) fournit une analyse quantitative de la concentration en or in situ et en temps réel. Un premier travail de cette technique a été effectué amenant la limite de détection de l'or à environ 0,7 ppm sur tous les types d'échantillons rencontrés en domaine minier (poudres, roches à tout venant, carottes...). Cette valeur correspond à la limite de détection de l'appareil souhaitée par les compagnies minières. En effet, les concentrations trouvées dans les gisements aurifères sont généralement supérieures à 0,7 ppm. Toutefois, certaines mines ont une teneur de coupure à cette valeur, ou dans cet ordre de grandeur, d'où la nécessité d'avoir une limite de détection plus basse.

Ce projet de maîtrise a été conçu pour aider à l'étalonnage et à la validation de cette technique. Pour cela, des études pétrographiques et minéralogiques permettant de déterminer des lithologies vont être combinées à une analyse quantitative par fluorescence des rayons X (XRF). L'ensemble de ces résultats permettra de mieux comprendre le signal LIBS. Par la suite, ces résultats LIBS vont être validés en étant comparés avec ceux fournis par les laboratoires externes au projet.

Ce mémoire de maîtrise a permis de démontrer que le LIBS est une méthode très prometteuse, avec un écart type relatif (<100%) en adéquation avec celui des laboratoires d'analyse chimique (<100%) pour une méthode plus rapide et non destructive. En effet, en comparant les résultats de teneur en or obtenus par analyse chimique conventionnelle provenant de deux laboratoires différents, les écarts types relatifs sur les échantillons ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en silice du LIBS, et cela quelle que soit la mine, sont inférieurs à 100%, mais deviennent supérieurs à 200% pour les échantillons ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre (mines Casa Berardi, Westwood et LaRonde).

Les teneurs en or obtenues avec le LIBS, comparées avec les laboratoires externes, montrent que la technique LIBS est très prometteuse avec un écart type relatif également inférieure à 100 %, indépendamment de la courbe d'étalonnage utilisée et cela, quelle que soit la forme du matériel analysé. L'écart type relatif entre les laboratoires et le LIBS est bien souvent inférieur à celui trouvé entre les deux laboratoires utilisant le même protocole expérimental démontrant le caractère prometteur de la technique LIBS.

Il est possible de noter une sous-évaluation des teneurs en or par rapport aux résultats obtenus avec les laboratoires sur les échantillons rocheux et les carottes de forage. Cette dernière s'explique par le caractère hétérogène de la distribution de l'or sur ces surfaces. Cependant, les analyses LIBS d'échantillons en poudre, ayant une meilleure homogénéité, ont un écart type relatif plus faible (<50%) et donc une meilleure précision sur ce type de matériel. Afin de pallier au problème de sous-évaluation sur les roches et carottes, il serait intéressant d'utiliser la méthode des k plus proches voisins permettant de tenir compte et d'étudier statistiquement les données censurées, c'est-à-dire les teneurs en or situées en dessous de la limite de détection de l'appareil LIBS.

Actuellement, une généralisation de ces résultats n'est pas encore possible en raison du nombre d'échantillons analysés, mais ils restent très prometteurs pour la suite de ce projet.

ABSTRACT

Numerous rock samples are taken daily from gold mines and sent to laboratories to measure their gold content. A 48-hour delay in the delivery of results may force mining operators making operational decisions prior to knowing the results. To address this issue, the emerging Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technology provides in-situ real-time quantitative gold analysis. First, this technique was performed by Rifai K. (NRC-Boucherville postdoctoral fellow), bringing the gold detection limit to about 0.7 ppm on all types of samples encountered in mining operations (powders, rocks to all comers, cores ...). This value corresponds to the detection limit of the device desired by the mining companies. In fact, the concentrations found in the gold deposits are generally greater than 0.7 ppm. However, some mines have a cut-off grade at this value, or in this order of magnitude.

This master's project was set up to calibrate and validate this technique. For this, petrographic and mineralogical studies of representative lithologies will be combined with quantitative X-ray fluorescence (XRF) analysis. All of these results will provide a better understanding of the LIBS signal. Subsequently, these LIBS results will be validated by being compared with fire assay gold measurements provided by laboratories external to the project.

This master's thesis demonstrate that LIBS is a very promising method, with a percentage error (<100%) in line with that of laboratories for a faster and non-destructive method. In fact, by comparing the gold content results obtained by conventional chemical analysis from two different laboratories, the relative standard deviations on the samples that used the silica-rich calibration curve of LIBS, irrespective of the mine, are less than 100%, but becomes greater than 200% for samples using the calibration curve rich in iron and sulfur (Casa Berardi, Westwood and LaRonde mines).

The gold contents obtained with LIBS, compared with the external laboratories show that the LIBS technique is very promising with relative standard deviation lower than 100%, regardless of the calibration curve used and the form of the material analyzed. The relative standard deviation between laboratories and LIBS is often lower than that found between the two laboratories. So, the LIBS technique is a very promising method.

Similarly, it is possible to note an undervaluation of gold grades on rock samples and drill cores, due to the heterogeneous nature of the distribution of gold on these surfaces. However, the powder samples having a better homogeneity have a lower error percentage (<50%) and therefore a better accuracy on this type of material. In order to solve the problem of undervaluation on rocks and cores, it would be interesting to use the "k-nearest neighbors" method to take into account and statistically study censored data, i.e. those gold grades below the detection limit of the LIBS device.

Currently, a generalization of these results is not yet possible due to the number of samples analyzed, but they remain very promising for the continuation of this project.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	III
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES ANNEXES	XII
GLOSSAIRE	XIII
REMERCIEMENTS	XV
AVANT-PROPOS	XVI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE LA RECHERCHE	4
LA TECHNIQUE LIBS	4
GÉOLOGIE DE LA ZONE D'ÉTUDE	7
<i>Géologie de la province de l'Abitibi</i>	8
<i>Géologie des mines du projet</i>	9
<i>Stages en entreprise</i>	13
PRÉSENTATION DES ANALYSES GÉOCHIMIQUES	15
<i>Analyse de l'or par les laboratoires des mines partenaires</i>	15
Pyroanalyse ou extraction par le feu	17
Spectroscopie à absorption atomique (AAS)	17
Gravimétrie.....	17
<i>Analyse par activation neutronique (AAN)</i>	18
<i>L'analyse à la fluorescence X (XRF)</i>	18
CONCLUSION	21
CHAPITRE 2 : STAGE EN ENTREPRISE	22
ÉCHANTILLONNAGE UTILISÉ DANS LA MINE À CIEL OUVERT	22
ÉCHANTILLONNAGE UTILISÉ DANS LES MINES SOUTERRAINES	23
RÉCOLTE D'ÉCHANTILLONS POUR LE PROJET LIBS	23
ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE MACROSCOPIQUE DES ÉCHANTILLONS	24
CONCLUSION	26
CHAPITRE 3 : MESURES DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS MAJEURS AVEC UN ANALYSEUR XRF PORTATIF	27
A GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF ORE SAMPLES FROM GOLD DEPOSITS USING A HANDHELD X-RAY FLUORESCENCE INSTRUMENT: FROM CALIBRATION TO VALIDATION OF THE TECHNIQUE ...	28
RÉSUMÉ :	28
ABSTRACT	28
CONCLUSION	51
CHAPITRE 4 : ÉTALONNAGE DE LA TECHNIQUE LIBS	52
MÉTHODOLOGIE	52
RÉSULTATS ET DISCUSSION	55
CONCLUSION	58

CHAPITRE 5 : MESURE DE L'OR AVEC LE LIBS	60
PROCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LE PROJET LIBS.....	60
<i>Matériaux analysés</i>	<i>60</i>
<i>Mesure de l'or par la technique du LIBS</i>	<i>61</i>
<i>Validation de la technique LIBS.....</i>	<i>64</i>
RÉSULTATS ET DISCUSSION SUR LES MESURES ET VALIDATION DE LA CONCENTRATION EN OR AVEC LA TECHNIQUE LIBS.....	64
<i>Analyse chimique conventionnelle de l'or par les laboratoires externes au projet.....</i>	<i>64</i>
<i>Distribution de l'or selon les mines : Analyse LIBS.....</i>	<i>68</i>
Mine Canadian Malartic.....	69
Mine Lapa.....	71
Mine Goldex.....	73
Mine LaRonde.....	75
Mine Westwood.....	78
Mine Casa Berardi.....	80
SYNTHÈSE ET CONCLUSION DES ANALYSES AVEC LE LIBS.....	82
CONCLUSION	86
BIBLIOGRAPHIE.....	89
ANNEXES	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Nombre d'échantillons récupérés lors des stages en entreprise selon les mines et les formes.	23
Tableau 2: Échantillons MR choisis pour le dopage avec une solution d'or à 1 000 ppm. 53	
Tableau 3: Masse solide de l'échantillon pesée pour permettre le dopage des poudres des matériaux certifiés de référence avec une solution d'or à 1 000 ppm.....	53
Tableau 4 : Calcul pour obtenir un étalon final en prenant en exemple le matériel certifié de référence JG-3 (Granodiorite).....	54
Tableau 5: Résultats obtenus par l'analyse à activation neutronique effectuée au laboratoire Slowpoke.	56
Tableau 6: Répartition des échantillons analysés avec le LIBS selon leurs formes et les mines.	63
Tableau 7: Échantillons miniers rocheux analysés par analyse chimique conventionnelle par deux laboratoires externes (LAB1 et LAB ALS) et avec le LIBS en utilisant les courbes d'étalonnages mises en place par Rifai Kheireddine (Rifai et al., 2017) et en suivant le protocole expliqué dans la partie « Mesure de l'or par la technique du LIBS », (les valeurs rouges correspondent aux valeurs en relation avec les mesures LIBS, les cellules surlignées en jaunes correspondent aux échantillons dont l'écart type relatif du LIBS est supérieur à celui des laboratoires).	66
Tableau 8: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Canadian Malartic : LIBS, XRF, étude macroscopique.....	69
Tableau 9: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Lapa : LIBS, XRF, étude macroscopique.	72
Tableau 10: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Goldex: LIBS, XRF, étude macroscopique.	74
Tableau 11: Résultats des échantillons de pulpes de la mine LaRonde analysée à la fluorescence X.	75
Tableau 12: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine LaRonde: LIBS, étude macroscopique.....	77
Tableau 13: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Westwood: LIBS, XRF, étude macroscopique.....	79
Tableau 14: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Casa Berardi: LIBS, XRF, étude macroscopique.....	81

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Montage expérimental du LIBS présent au CNRC-Boucherville (tiré de Rifai et al., 2017).....	5
Figure 2: Schéma montrant l'interface laser-échantillon (Rifai. comm. Pers., 2017).....	5
Figure 3: Cartographie LIBS d'une carotte de forage de la mine Lapa (LAP-5) avec une concentration en [Au] de 9 ppm et montrant l'effet pépite (tiré et modifié de Nguegang-Kamwa et al., 2017).....	6
Figure 4: Spectres entre 265 et 270 nm obtenus sur une moyenne de 100 tirs laser et sur deux échantillons de matrice différente ayant une concentration en or relativement similaire. L'échantillon 1 (courbe rouge) a une concentration en [Au]=25 ppm et [Fe]=39,6% (matrice ferreuse : riche en pyrite) alors que l'échantillon 2 (courbe bleue) a 31 ppm d'or et 5% de fer (matrice siliceuse à quartz) (tiré de Rifai et al., 2017).....	7
Figure 5: Localisation de la zone d'étude et des différentes mines participant au projet (tiré et modifié de Chown et al., 1992).....	8
Figure 6: Évolution tectonique de la province du Supérieur et de la sous-province d'Abitibi (tiré de Lacroix & Sawyer, 1998).....	9
Figure 7: Localisation de l'échantillonnage effectué au niveau 260 de la fosse de la mine Canadian Malartic (tiré et modifié de Gervais et al., 2014).....	10
Figure 8: Synthèse de l'échantillonnage de la mine Goldex. A) Coupe Sud-Nord; B) Coupe Ouest-Est (tiré et modifié de Genest et al., 2012).....	11
Figure 9: Synthèse de l'échantillonnage de la mine LaRonde. A) Coupe sud-nord B) Coupe ouest-est (tiré et modifié de Gosselin, 2005).....	12
Figure 10 : Protocole expérimental pour l'analyse de l'or des échantillons provenant des mines actives par les laboratoires en entente avec les mines.....	16
Figure 11: a) Détecteur à dérive au silicium (SDD) utilisé avec ED-XRF (tiré de 2013 Marguí & Grieken). b) Photos de l'analyseur portable XRF Bruker III présent à l'Université Laval.....	20
Figure 12: Exemple de copeaux forage retrouvés dans la fosse de la mine Canadian Malartic. A) copeaux de forage mis en place après le forage avec une foreuse de type « Pit Viper », utilisée pour l'essentiel des forages d'opérations avec un plus grand diamètre de trou de 5,5 po (14 cm). Le cercle rouge montre l'outil utilisé pour échantillonner, à savoir une panne; B) Copeaux de forage provenant d'une foreuse de type « Cubex », utilisée pour faire les trous de forages des murs de la fosse et avec un diamètre plus petit de 4 po (10 cm).....	22
Figure 13: Exemple d'un échantillon de carotte de type volcanique mafique provenant de la mine Casa Berardi avec une concentration en [Au] de 13,4 ppm mesurée par analyse chimique conventionnelle (pyroanalyse & gravimétrie). La granulométrie est de manière générale grossière et varie de millimétrique à pluricentimétrique.....	24
Figure 14: Exemple des deux grands types de minéralisations présents dans les mines partenaires du projet.....	25
Figure 15: Graphique mettant en relation l'écart type relatif versus la concentration en or (ppm).....	56
Figure 16: Courbes d'étalonnage utilisant la raie d'or à 267,59 nm et permettant une analyse quantitative de l'or avec la technique LIBS pour les échantillons riches en silicium (triangles bleus ayant une concentration maximale en fer d'environ 6%) et pour les échantillons riches en fer (triangles rouges). La ligne continue bleue correspond à la régression polynomiale sur les points des échantillons riches en silicium et la ligne continue rouge correspond à la régression polynomiale sur les points des échantillons riches en fer (tiré de Rifai et al., 2017).....	57

Figure 17: Protocole expérimental pour mesurer la concentration de l'or des échantillons en fonction de leur forme avec l'exemple de la carotte, mais également valable pour les roches.	60
Figure 18: A) Exemple d'échantillon massif utilisé pour le projet LIBS. B) Exemple d'échantillons non cohésifs utilisés pour le projet LIBS, avec de droite à gauche : copeaux de forage, rejets et pulpes.....	61
Figure 19: Premier protocole expérimental mis en place sur les carottes de forage et le deuxième protocole expérimental utilisé pour le matériel compacté.	62
Figure 20: Échantillons analysés avec la technique LIBS.	63
Figure 21: Validation de la technique LIBS en utilisant d'autres méthodes chimiques.....	64
Figure 22: Écart type relatif (%) des résultats obtenus par analyse chimique conventionnelle par les laboratoires partenaires des mines (LAB1) et le laboratoire extérieur au projet ALS chemex (LAB 2). A) Écart type relatif en fonction de la concentration en or. B) Écart type relatif en fonction des mines et de la minéralisation.	67
Figure 23: A) Écart type relatif des résultats obtenus avec le LIBS versus ceux du laboratoire partenaire des mines (LAB 1 pour les carottes-rejets-pulpes et LAB ALS pour les roches), selon les matériels et l'étalonnage. B) Concentration en or obtenue avec le LIBS versus celle obtenue avec le LAB 1 sur les carottes-rejets et pulpes selon les mines et l'étalonnage. C) Concentration en or obtenu avec le LIBS versus le LAB ALS sur les roches selon les mines et l'étalonnage utilisés.....	84
Figure 24: Écart type relatif (%) en fonction de la teneur en or obtenue avec le LIBS A) sur les roches avec les teneurs obtenues par le LAB ALS. B) sur les carottes-rejets et pulpes avec les concentrations obtenues avec le LAB 1.....	85
Figure 25: Protocole des laboratoires des mines partenaires. A) Exemple d'entreposage des échantillons sur les pannes en acier inoxydable. B) Instruments permettant de broyer les échantillons. C) Instruments de type Rotary. D) Pulvérisation des échantillons anneau. E) Pulpes obtenues.	94
Figure 26: Différentes étapes pour obtenir la teneur d'or à partir de l'analyse à l'absorption atomique. A) Pesée de l'échantillon, B) Ajout d'un flux permettant l'extraction par le feu à l'échantillon pesé, C) Mélangeur permettant d'homogénéiser le mélange, D) Analyse par l'extraction par le feu, E) Concentration des métaux dans le culot appelé « scorie », F) Chauffage de la scorie pour permettant la mise en place de la bille de métal, G) Bille de métal dans un pot en argile H) Ajout d'acide chlorhydrique à la bille de métal, I) Analyse par spectroscopie à absorption atomique.	96

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1: Synthèse permettant de comprendre comment calculer la teneur d'un chantier de mines souterraines : Goldex (à droite avec une approche probabilistique) versus LaRonde (à gauche).	92
Annexe 2: Protocole expérimental des laboratoires partenaires des mines.....	93
Annexe 3: Macrofaciès établit suite à l'étude macroscopique des échantillons miniers de type carotte et roches.....	97
Annexe 4: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Canadian Malartic avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	104
Annexe 5: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Lapa mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguengang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	110
Annexe 6: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Goldex avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	113
Annexe 7: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine LaRonde avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	116
Annexe 8: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Westwood mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguengang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	119
Annexe 9 : Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Casa Berardi mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguengang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.....	121

GLOSSAIRE

- AAS : « Spectroscopie d’Absorption Atomique » ; il s’agit d’une technique de spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique. Elle permet de déterminer la concentration de certains métaux dans des échantillons.
- CIM : « Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum », Acronyme français « Institut canadien des mines, de la métallurgie et du pétrole » ; il s’agit d’une association canadienne à but non lucratif oeuvrant dans les industries des minéraux, métaux, des matériaux et de l’énergie.
- CNRC-Boucherville : « Conseil National de Recherches du Canada » du Boucherville ; il s’agit de la principale organisation de recherche du Canada.
- Cuttings : « Copeaux de forage » ; il s’agit du matériau remontant à la surface lors du forage d’un trou dont la granulométrie du matériel varie de plusieurs centimètres à quelques millimètres.
- FRQNT : « Fonds de recherche du Québec-Nature, et Technologies » ; il s’agit d’un organisme québécois subventionné par le gouvernement dont l’objectif est de promouvoir et développer la recherche en science fondamentale et en ingénierie.
- INAA : « Instrumental Neutron Activation Analysis », Acronyme français « Analyse par Activation Neutronique » (AAN), plus usuellement nommée « Activation Neutronique » ; il s’agit d’une méthode chimique permettant de connaître la concentration des éléments chimiques dans des matériaux solides.
- INRS-EMT : « Institut National de la Recherche Scientifique-Énergie, Matériaux Télécommunications » ; il s’agit d’une université scientifique de 2^e et 3^e cycle.
- LAB 1 : « Laboratoire partenaire des mines » ; ce laboratoire mesure la teneur en or des échantillons prélevés dans les mines en activité. Cette teneur est celle utilisée pour la continuité de leur production.
- LAB ALS ou LAB 2 : « Laboratoire ALS Minerals à Val-d’Or » ; il s’agit d’un laboratoire d’analyses et d’essais accrédité pour le domaine minier.
- LIBS : « Laser Induced Breakdown Spectroscopy », Acronyme français « Spectroscopie Laser Plasma » (S.L.P.), plus usuellement nommée « Spectroscopie d’émission de plasma induit par laser » ; il s’agit d’une méthode permettant d’obtenir une analyse chimique quantitative de la composition élémentaire d’un échantillon de type poudre, roches, gaz, liquide...
- Max : « Maximum » ; il s’agit de la valeur la plus haute obtenue soit lors de l’analyse, soit dans les certificats de matériaux.
- Micro-XRF : « micro-fluorescence X » ; il s’agit d’une méthode d’analyse chimique permettant de connaître la composition des matériaux, mesurer l’épaisseur des couches et la distribution spatiale de la composition élémentaire d’échantillons.
- Min : « Minimum » ; il s’agit de la valeur la plus basse obtenue soit lors de l’analyse, soit dans les certificats de matériaux.
- MR : « matériaux de références » ; plus usuellement nommées « Matériaux Certifiés de Référence » ; il s’agit de matériaux utilisés comme des étalons lors des analyses chimiques. Ils ont la particularité d’être homogènes et bien définis permettant leur utilisation lors de l’étalonnage d’un appareil.
- NSR : « Net Smelter Return », Acronyme français « Revenu Net de Fonderie » ; il s’agit d’un type de redevance minière permettant de recevoir un pourcentage du produit net provenant de la production commerciale du matériel.
- R² : « Corrélation coefficient », Acronyme français « coefficient de détermination » ; il s’agit d’une mesure de la qualité de la prédiction d’une régression linéaire.

- RSD : « Relative Standard Deviation », Acronyme français « Écart type relatif » ; il s'agit de la valeur absolue du coefficient de variation, généralement exprimée sous forme de pourcentage.
- VMS : « Volcanogenic Massive Sulfide », Acronyme français « Sulfure Massif Volcanogène »; il s'agit d'un type de gîte se formant en même temps que la roche encaissante dominée par des roches volcaniques.
- XRF : « Fluorescence des rayons X » ; il s'agit d'une méthode d'analyse chimique permettant d'obtenir la composition élémentaire du matériel analysé.
 - pXRF: Analyseur XRF portable;
 - EDS « Energy Dispersive Spectrometry », Acronyme français « Spectrométrie à Dispersion d'Énergie»;
 - WDS : « Wavelength Dispersive Spectrometry », Acronyme français « Spectrométrie Dispersive en Longueur d'onde »;
 - ED-XRF: « Energy Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry», Acronyme français « Spectrométrie de Fluorescence X à Dispersion d'Énergie »;
 - WD-XRF « Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry », Acronyme français « Spectrométrie de Fluorescence X Dispersive en Longueur d'onde »

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'au bon déroulement de ce projet de recherche.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Marc Constantin, qui, en tant que Directeur de recherche, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

J'exprime également ma profonde gratitude à Monsieur Marcel Laflamme, Co-directeur de cette maîtrise et directeur du projet multidisciplinaire : « analyseur portatif de l'or avec la méthode du LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy » dans lequel s'inscrit cette maîtrise, sans qui je n'aurais pas eu l'occasion d'intégrer ce stimulant programme.

Je remercie également l'ensemble de mes collaborateurs pour ces deux années passées à travailler ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires.

Mes remerciements s'adressent également aux mines partenaires du projet qui ont très gentiment collaboré à la réalisation de ce projet et plus particulièrement à leur personnel du département de géologie pour leur générosité et leur grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges professionnelles.

Je n'oublie pas mon conjoint et mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers eux.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

AVANT-PROPOS

Les mines d'or constituent un atout économique important pour le Québec : 15 mines d'or actives produisant pour 1,8 milliard de dollars annuellement (Ministère des Ressources Naturelles Naturelles, 2017). Jour après jour, de nombreux échantillons de roches sont prélevés dans des mines d'or pour des analyses en laboratoire afin de déterminer le contenu de la minéralisation. Un délai, généralement d'une durée de 24 à 48 heures pour l'obtention des résultats, oblige les exploitants miniers soit à prendre des décisions opérationnelles avant de connaître les résultats des analyses ou soit à retarder l'avancement des travaux. Dans les deux cas, les décisions prises peuvent entraîner des coûts importants pour l'opération minière. Afin d'améliorer la production et l'exploration de mines d'or du Québec, le professeur Marcel Laflamme a mis en place le projet multidisciplinaire : « analyseur portatif de l'or avec la méthode du LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy ». En effet, la mesure en temps réel de la teneur en or dans la roche pourrait être obtenue par cette technologie émergente nommée LIBS.

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, intitulé « Développement de l'analyse de l'or des minerais par spectroscopie d'émission de plasma induit par laser (LIBS) », un article portant sur une étude complémentaire nécessaire au projet a été préparé. Ce dernier, dont le titre est "A geochemical assessment of mining sampling from gold deposits using a handheld X-ray fluorescence instrument : From calibration to validation of the method", va être soumis dans le périodique scientifique « Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis ».

Cet article vous est présenté dans ce rapport sans modification particulière par rapport à sa soumission au journal scientifique susmentionné, à l'exception du format. En effet, ce dernier a été adapté à la facture générale de ce mémoire.

Bien que l'auteure de ce mémoire soit également l'auteure principale de l'article inséré dans ce rapport, ce dernier a été écrit en collaboration avec d'autres personnes travaillant sur le projet. Ils vont vous être présentés dans l'ordre apparaissant sur l'article :

- Marc Constantin : professeur titulaire et directeur de programme et du département géologie et génie géologique de l'Université Laval, spécialiste en géochimie et pétrologie des roches ignées silicatées et des minéralisations à sulfures ou oxydes métalliques.

- Marcel Laflamme : ingénieur, professeur agrégé et directeur de programme dans le département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux au sein de l'Université Laval, et expert dans le domaine minier, notamment dans l'environnement de travail des mines souterraines (ventilation, qualité de l'air, motorisation des équipements).
- Kheireddine Rifai : chercheur postdoctoral sur la technique du LIBS au CNRC (Conseil National de Recherches du Canada) de Boucherville. Il a travaillé en étroite collaboration avec les Drs. M. Sabsabi et F. Vidal, pour mener à bien les études concernant la méthode LIBS: expérimentation, analyse des résultats et analyse multivariable.
- Blandine Nguegang-Kamwa : étudiante en maîtrise interuniversitaire dans le département de génie minier à l'Université Laval. Elle a également contribué à la cueillette d'échantillons lors de stage en entreprise ainsi qu'à la recherche sur l'analyse chimométrique portant sur la minimisation du nombre de tirs nécessaire pour être représentatif de la surface.
- François Vidal, professeur, Ph. D. physique à l'INRS-EMT (Institut Nationale en Recherche Scientifique-Énergie, Matériaux et Télécommunication), et expert du LIBS, notamment dans l'exploitation industrielle des techniques de spectroscopie basée sur le laser.
- Mohamad Sabsabi : Agent de recherche sénior au CNRC (Conseil National de Recherches du Canada) de Boucherville, et expert du LIBS, notamment dans l'exploitation industrielle des techniques de spectroscopie basée sur le laser et la modélisation du microplasma généré par ablation laser.
- Konstantinos Fytas : ingénieur et professeur titulaire au sein du département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux de l'Université Laval, expert dans le domaine minier, notamment dans l'environnement de travail des mines souterraines (ventilation, qualité de l'air, motorisation des équipements).

Ce projet, financé par le FRQNT : « Fonds de recherche du Québec - nature et technologies », s'est fait en collaboration avec des représentants de 4 compagnies minières et impliquant 6 mines situées au Québec :

- Agnico Eagle : avec les mines Lapa, LaRonde et Goldex.
- Yamana Gold et Agnico Eagle: mine Canadian Malartic.
- Hecla Québec : mine Casa Berardi.

- Iamgold : mine Westwood.

Ces six mines ont fait l'objet de stages en entreprise financés par l'organisme Mitacs Acceleration, dont le but a été d'acquérir des informations sur les gisements et leurs méthodes d'échantillonnage propres à chacun. Des échantillons ont été recueillis en tenant compte des lithologies présentes, de la teneur et des localisations au sein de la mine. Au cours de cette maîtrise, trois stages d'un mois furent réalisés dans les mines suivantes :

- Canadian Malartic (du 2 au 27 mai 2016) sous la supervision de Christian Tessier (surintendant géologie), mine à ciel ouvert,
- Goldex (du 6 au 30 septembre 2016), sous la supervision de Patrice Simard (surintendant géologie), mine souterraine,
- LaRonde (du 3 au 28 octobre 2016) sous la supervision de David Fortin (surintendant géologie), mine souterraine.

Les autres mines partenaires du projet ont également fait l'objet de stages par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguegang-Kamwa.

INTRODUCTION

Plusieurs techniques existent pour connaître la teneur des métaux in situ et en temps réel à l'état solide, par exemple l'analyse par fluorescence des rayons X. Cette dernière a été utilisée avec succès pour un certain nombre de métaux communs tel que le cuivre, le zinc et le nickel. Cependant, cette méthode a une limite de détection pour l'or d'environ 50 ppm (Brand & Brand, 2014), ce qui n'est clairement pas représentatif des concentrations moyennes trouvées dans les différentes conditions minières des gisements aurifères. En effet, la limite de détection pour une application sur le terrain doit être 50 à 100 fois plus basse. De manière générale, les mines ont une teneur de coupure pour l'or allant de 1 à 6 grammes par tonne (g/t).

C'est pourquoi l'utilisation du LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) a été proposée afin d'analyser des teneurs en or in situ et en temps réel. Dans un premier travail effectué par Rifai K., la faisabilité de cette méthode a été testée avec succès sur plusieurs échantillons synthétiques contenant de l'or et présentant plusieurs types de matrices minéralogiques (par ex. siliceuse, ferreuse; Rifai, 2013). La technique LIBS standard a ainsi permis d'obtenir une limite de détection de 0,7 ppm sur différents types d'échantillons (poudre, roche, carotte...) (Rifai K., communication personnelle). Ce résultat est conforme à l'application désirée nécessitant une limite de détection d'environ 1 ppm.

Bien que cette technique semble être une méthode prometteuse, il reste encore des tâches à accomplir concernant l'étalonnage et la validation de cette méthode qui permettrait d'avoir une analyse efficace des échantillons miniers sur le terrain. Ce projet pilote a donc pour but de développer cette technique afin de mettre en place un ou des protocoles d'échantillonnage(s) en combinant des analyses multidisciplinaires :

- Physique : développement de la technique LIBS et analyse de l'or mené par l'équipe du CNRC de Boucherville ;
- Statistique : sur les données LIBS, conduit par l'étudiante à la maîtrise de l'Université Laval Blandine Nguengang-Kamwa ;
- Pétrographique et géochimique : sur les échantillons miniers effectués dans le cadre de cette maîtrise.

Afin d'atteindre la finalité de ce grand projet, les objectifs de cette maîtrise sont les suivants :

- Étalonnage de l'instrument LIBS : des échantillons dopés en or ont été fabriqués puis analysés au LIBS pour développer une courbe d'étalonnage basée sur des matériaux géologiques de référence. Cette partie sera développée dans la méthodologie de ce mémoire. Une partie de ces échantillons de référence a été également analysée avec la technique de l'activation neutronique permettant ainsi une première comparaison et validation de la méthode LIBS.
- Mesure de l'or sur des échantillons provenant de mines actives et étude complémentaire permettant de caractériser ces derniers :
 - Analyse LIBS ;
 - Étude pétrographique et minéralogique avec une description macroscopique ;
 - Étude géochimique par analyse de la fluorescence des rayons X à l'aide de l'analyseur XRF portatif Bruker Tracer III SD, présent à l'Université Laval. Cette analyse a permis d'obtenir des résultats qualitatifs et quantitatifs des éléments chimiques majeurs afin de comprendre et améliorer le signal obtenu avec le LIBS. En effet, en faisant cette géochimie des gîtes et des mines, il a été plus facile d'y associer la courbe d'étalonnage adéquate du LIBS.
- Validation de la technique en utilisant d'autres méthodes spectrales : l'activation neutronique (INAA), la pyroanalyse, l'absorption atomique (AAS) et la gravimétrie. Ces analyses ont été menées par des laboratoires externes au projet :
 - Laboratoire partenaire des mines donnant la teneur en or utilisée pour leur production ;
 - Laboratoire ALS permettant une deuxième vérification de la teneur en or et ainsi une idée de la distribution de l'or au sein des différents gisements.

Dans le but de répondre à ces objectifs, ce mémoire de maîtrise comporte les parties suivantes : le premier chapitre présentera le contexte de la recherche avec une explication de la technique LIBS, la géologie régionale des mines partenaires ainsi que les différentes analyses chimiques utilisées dans le cadre de cette maîtrise.

Le deuxième chapitre portera sur les stages effectués dans trois mines partenaires ayant permis d'acquérir les échantillons nécessaires à la réalisation de ce projet. Par la suite, le chapitre 3 correspond à un article relatant la méthodologie et les résultats de l'analyse par

fluorescence des rayons X sur ces échantillons ayant permis de mieux comprendre le signal LIBS.

Enfin, les deux chapitres suivants (4 et 5) porteront sur les analyses LIBS, plus spécifiquement : étalonnage de cette méthode puis mesure de l'or avec le LIBS sur les échantillons miniers et validation de cette technique en comparant ces résultats avec ceux fournis par des laboratoires externes.

Chacun des chapitres commencera par expliquer la méthodologie utilisée pour chaque étude, avant de présenter et discuter des résultats associés à chacune de ces analyses.

Une conclusion synthétisant l'ensemble des informations importantes de cette maîtrise viendra compléter ce mémoire.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE LA RECHERCHE

LA TECHNIQUE LIBS

Il s'agit d'une technique basée sur la spectrométrie optique combinant tous les processus d'une spectrométrie atomique, à savoir une atomisation et une excitation d'électrons simultanées par ablation laser de l'échantillon. Son fonctionnement est le suivant : un laser est concentré par un jeu de miroir et lentille sur un échantillon pouvant être de tous types de formes (poudre, solide, liquide, gaz...). En impactant ce dernier sur quelques micromètres en fonction de la matrice de l'échantillon (siliceux/ferreux-soufre), un plasma lumineux est généré (excitation des électrons). Cette lumière, constituée d'ondes électromagnétiques, est ensuite analysée par un spectromètre qui convertit ces données en un signal numérique donnant des informations qualitative et quantitative sur la composition élémentaire de l'échantillon (Rifai, 2013).

À ce stade du projet, il existe déjà un appareil LIBS opérationnel au laboratoire du CNRC de Boucherville, avec tous les équipements et les logiciels nécessaires à son fonctionnement et à l'interprétation des résultats (**Figure 1**) (Rifai et al., 2017). Il s'agit d'un système de laboratoire qui est constitué de :

- Deux lasers (Nd-YAG) accordables allant de 200 à 2000 nm. Dans le cadre de ce projet, la longueur d'onde du laser utilisée est de 1064 nm.
- Deux spectromètres optiques associés à une caméra permettant l'acquisition des données :
 - Le « Czerny-Turner », il s'agit du modèle Mc Pherson 207, couvrant une gamme de longueurs d'onde plus serrées [180-650 nm]. En effet, cela permet d'avoir une résolution permettant de se concentrer sur la raie d'or à 267,59 nm et captant 93% du signal lumineux.
 - Le « Avantes », avec une plus large plage de longueur d'onde [190-750nm], permet d'obtenir plus d'information sur la matrice de l'échantillon. Une normalisation adéquate de l'intensité de la ligne d'or est faite selon la matrice porteuse d'or donné. Il capte le reste du signal, à savoir les 7% restants.
- Un logiciel permettant l'interprétation des résultats.

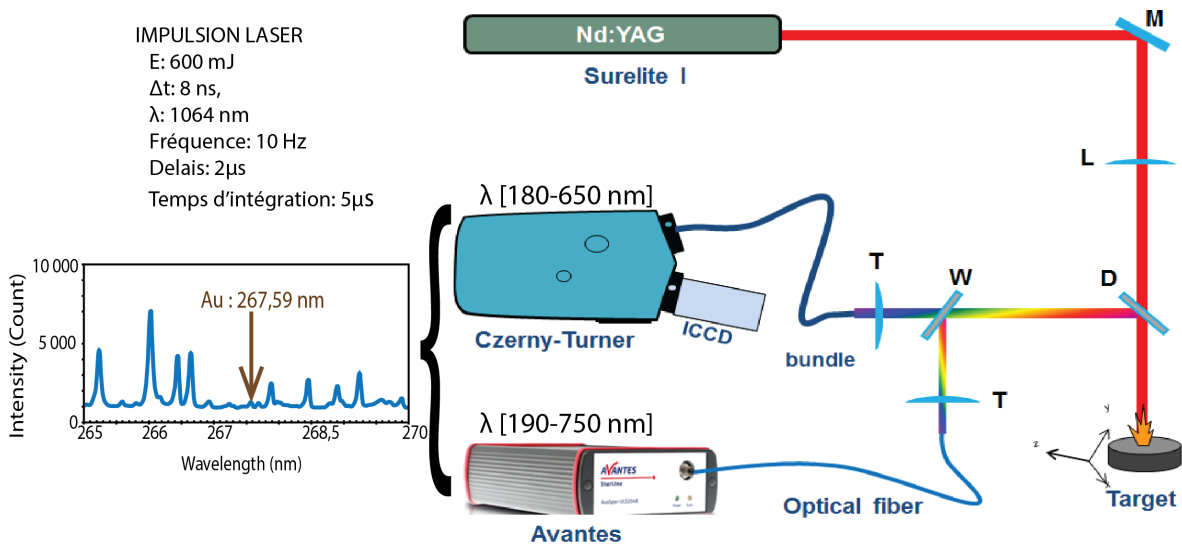


Figure 1: Montage expérimental du LIBS présent au CNRC-Boucherville (tiré de Rifai et al., 2017).

Les principaux avantages de cette méthode sont les suivants :

- Une limite de détection basse ($[Au]=0,7$ ppm) permettant d'utiliser cette technique pour des mines ayant de faibles teneurs d'or comme la mine Canadian Malartic ;
- Une analyse rapide en temps réel (10 tirs à la seconde avec une fréquence de 10 Hz). Ce temps d'analyse sera valable pour l'analyseur portatif ;
- Une analyse possible quel que soit l'état de l'échantillon : solides, poudres, liquides, boues et gaz ;
- Peu ou pas de préparation de l'échantillon ;
- Presque non destructive : la masse ablatée est de l'ordre du μ g avec le diamètre du faisceau de 600 μ m (**Figure 2**) ;
- Une analyse multiélémentaire ;
- Une analyse à distance (appropriée aux environnements hostiles).

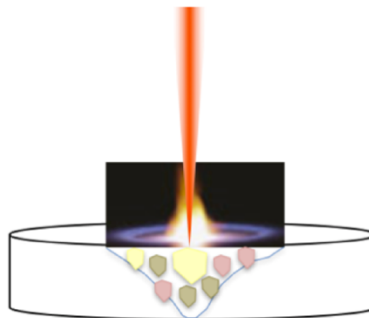


Figure 2: Schéma montrant l'interface laser-échantillon (Rifai. comm. Pers., 2017).

Il est toutefois important de remarquer que l'appareil fait une analyse locale avec une masse ablatée de l'ordre de 0,5-1 μg , une profondeur d'ablation de 0,4-0,8 μm et une taille de faisceau de 500 μm (**Figure 2**) (Rifai. comm. Pers., 2017). Ces contraintes physiques entraînent des impacts sur la mesure de l'or, se traduisant par des effets soit sur l'or (effet pépite **Figure 3**) ou sur la matrice (**Figure 4**). Ces paramètres sont à prendre en compte pour la suite du projet et seront expliqués dans les paragraphes suivants.

Dans une étude préliminaire menée par le post-doctorant Kheireddine Rifai, 77 matériaux de références (MR) ont été utilisés pour étalonner le système LIBS du CNRC. Ces derniers sont analysés sous forme de poudres compactées provenant d'échantillons de type rocheux. Ils ont été choisis pour couvrir l'ensemble des gammes de concentration de l'or ($0 < [\text{Au}] < 300$ ppm) et des lithologies retrouvées dans les mines partenaires (volcanique felsique à ultramafique, sédimentaire).

L'effet pépite peut être illustré par la figure suivante (**Figure 3**) et se traduit par la présence d'un (ou plusieurs) grain d'or (agglomérés) entraînant une forte concentration en or très locale (pics ressortant à forte concentration de plusieurs milliers de ppm). L'hétérogénéité de la distribution de l'or dans les différents gisements aurifères est à l'origine de cet effet.

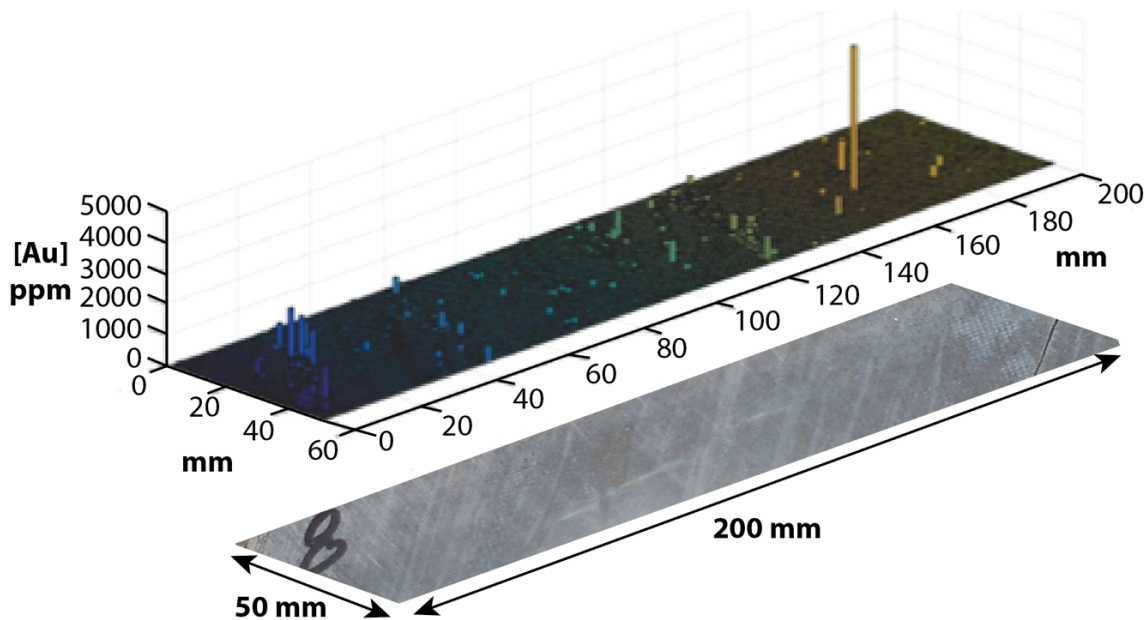


Figure 3: Cartographie LIBS d'une carotte de forage de la mine Lapa (LAP-5) avec une concentration en [Au] de 9 ppm et montrant l'effet pépite (tiré et modifié de Nguegang-Kamwa et al., 2017).

Lors de l'analyse des MR, et en raison des contraintes physiques de la méthode, il a été possible de remarquer que l'effet de matrice peut être important. En effet, ce phénomène est particulièrement visible sur la **Figure 4**. Il est possible de remarquer que plus la matrice est ferreuse, plus il est difficile de différencier la raie d'or des raies de fer et du « continuum », d'où l'intérêt de caractériser préalablement géochimiquement les échantillons miniers et de continuer à améliorer la technique afin de mieux les discerner.

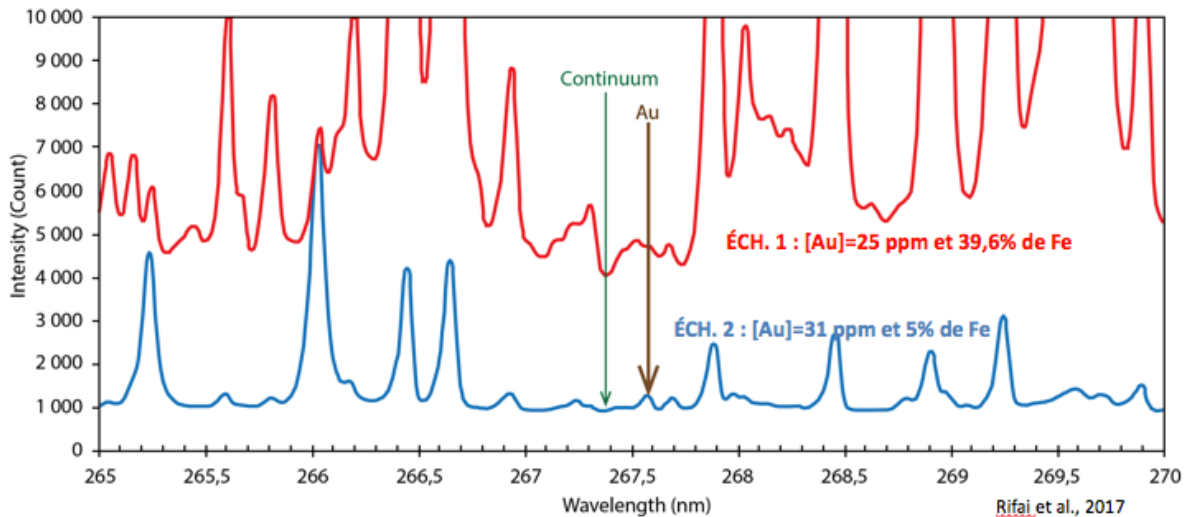


Figure 4: Spectres entre 265 et 270 nm obtenus sur une moyenne de 100 tirs laser et sur deux échantillons de matrice différente ayant une concentration en or relativement similaire. L'échantillon 1 (courbe rouge) a une concentration en [Au]=25 ppm et [Fe]=39,6% (matrice ferreuse : riche en pyrite) alors que l'échantillon 2 (courbe bleue) a 31 ppm d'or et 5% de fer (matrice siliceuse à quartz) (tiré de Rifai et al., 2017).

Cet effet est d'autant plus important qu'il y a de grandes variations de matrices minéralogiques dans les mines partenaires du projet.

GÉOLOGIE DE LA ZONE D'ÉTUDE

Comme il a été dit précédemment, cinq mines partenaires du projet sont localisées en Abitibi et une dernière (Casa Berardi) est située dans le nord du Québec, toutes dans la province de Québec au Canada (**Figure 5**).

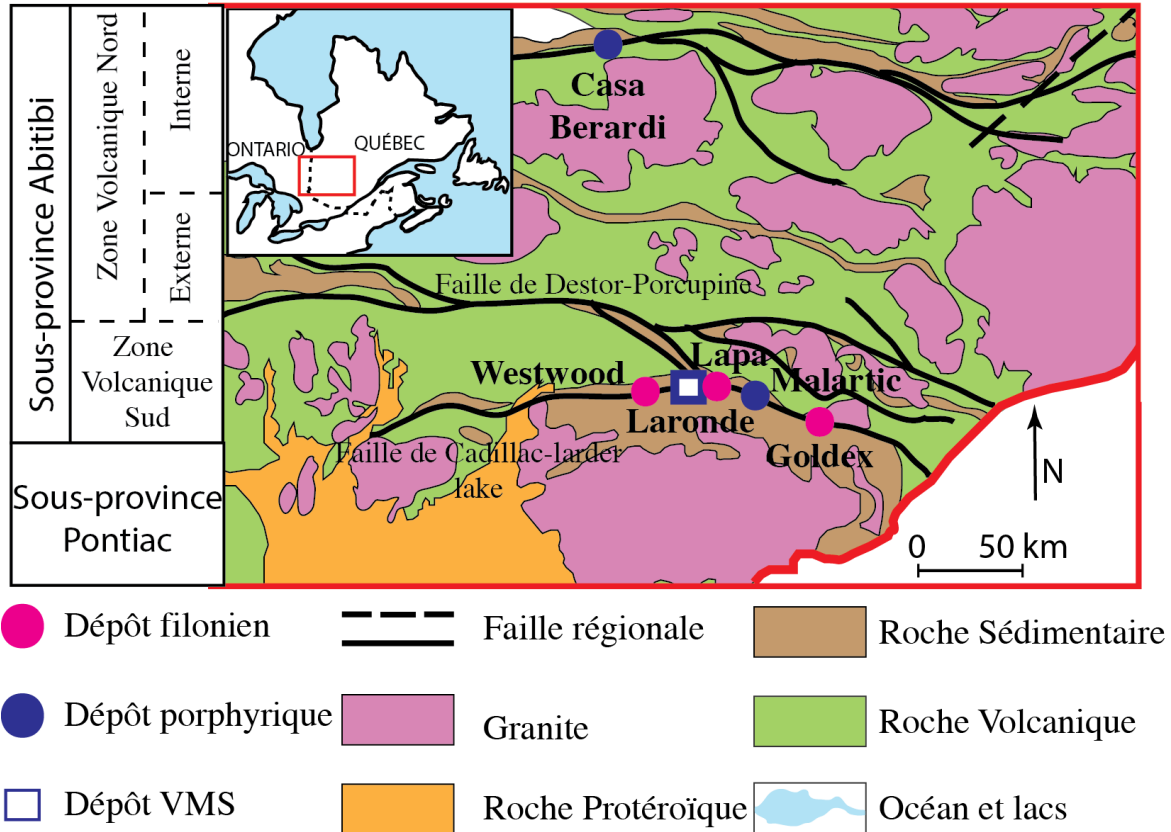


Figure 5: Localisation de la zone d'étude et des différentes mines participant au projet (tiré et modifié de Chown et al., 1992).

Plus spécifiquement, elles sont situées dans la province du Supérieur et dans la sous-province de l'Abitibi. Cinq des six mines du projet sont situées aux voisinages de la faille Cadillac-Larder Lake. Cette dernière serait à l'origine de nombreux gisements présents dans cette région. En effet, l'Abitibi présente un nombre important de gisements aurifères dans la ceinture de roches vertes du même nom.

GÉOLOGIE DE LA PROVINCE DE L'ABITIBI

Afin de comprendre la mise en place de la minéralisation dans cette zone d'étude, une revue de la littérature de la géologie de cette partie du Québec a été faite (Jébrak & Marcoux, 2008; Lacroix & Sawyer, 1998). La sous-province de l'Abitibi se serait mise en place à l'Archéen à la suite d'une succession de prismes d'accrétion d'arcs insulaires et de microcontinents. Cette zone a également subi une fusion partielle du manteau hydraté au niveau de la plaque subductée (**Figure 6**) et est associée à des périodes volcaniques et plutoniques distinctes de 2,73 Ga à 2,68 Ga (Helt, 2012; Lemarchand, 2012). Ce système

est suivi par une période de faible métamorphisme (faciès schiste vert à amphibolite). L'ensemble de ces phénomènes est à l'origine des roches présentes actuellement. La Figure 6 synthétise cette histoire tectonique à l'Archéen.

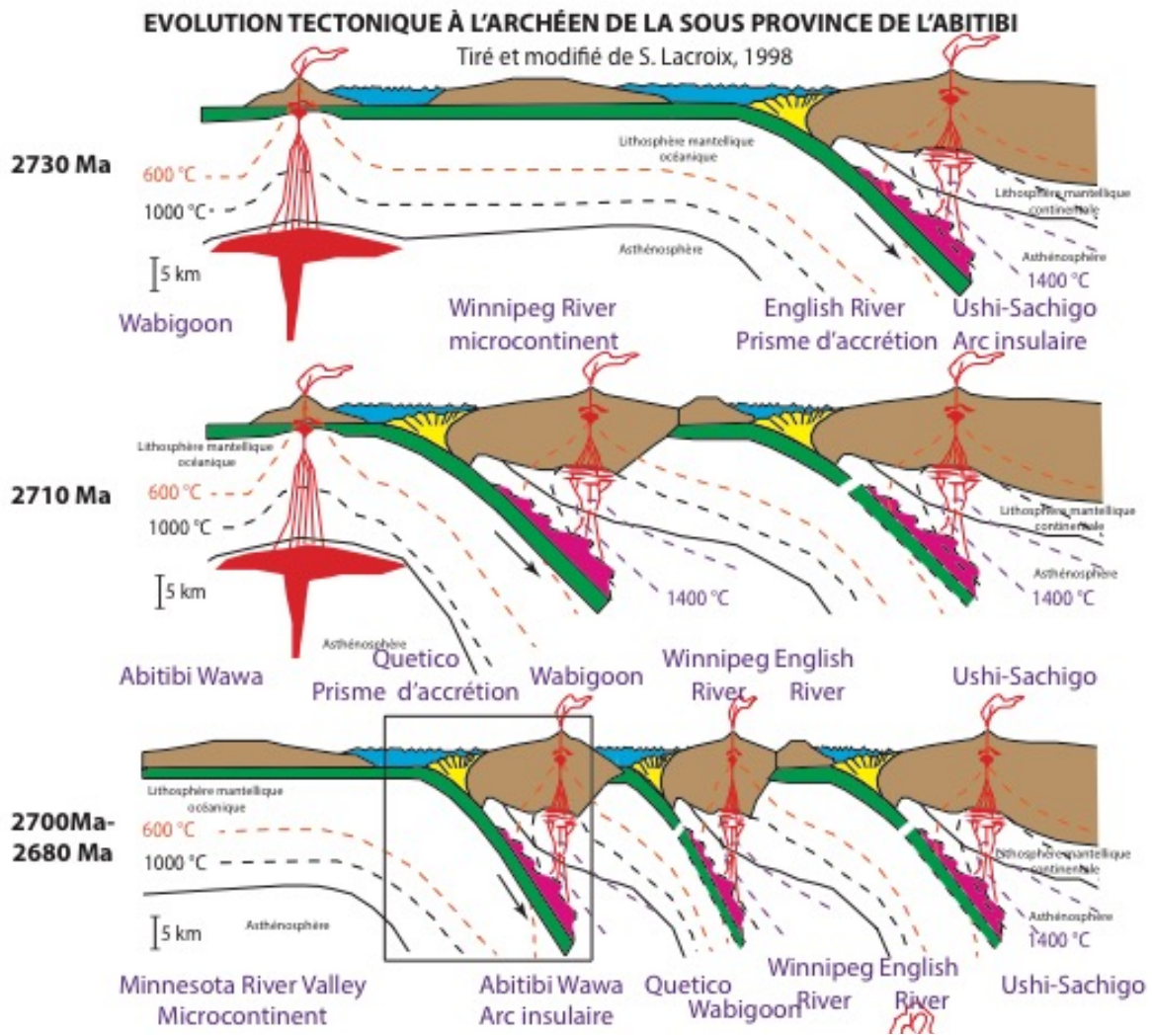


Figure 6: Évolution tectonique de la province du Supérieur et de la sous-province d'Abitibi (tiré de Lacroix & Sawyer, 1998).

GÉOLOGIE DES MINES DU PROJET

Lors de stages d'un mois au sein de chacune des mines partenaires, une collecte d'échantillons nécessaire au projet a été possible tout en tenant compte des lithologies et minéralisations présentes ainsi que des teneurs. Afin d'être le plus représentatif possible

de chaque gisement, une brève revue de la littérature portant sur la géologie de chaque mine a été effectuée :

- La mine Canadian Malartic est une mine à ciel ouvert, située au sud-est de la province du Supérieur sur la faille Cadillac-Larder Lake. Cette faille majeure à tendance Est-Ouest correspond à la frontière entre la marge sud-est des sous-provinces de l'Abitibi et de Pontiac. Il s'agit d'un gîte d'or orogénique à faible teneur et fort tonnage (343,7 Mt @ 0,97 g/t Au) (Belzile & Gignac, 2011). L'or est disséminé dans des veines de types stockwerk, dont les roches hôtes peuvent être de type turbiditique et métasédimentaire (Groupe Cadillac) ou de type intrusion porphyrique (Groupe Pontiac) (De Souza et al., 2015). Au moment du stage, les zones porphyriques Ouest et Nord étaient en exploitation ainsi que les zones métasédimentaires de la fosse du niveau 260 (**Figure 7**).

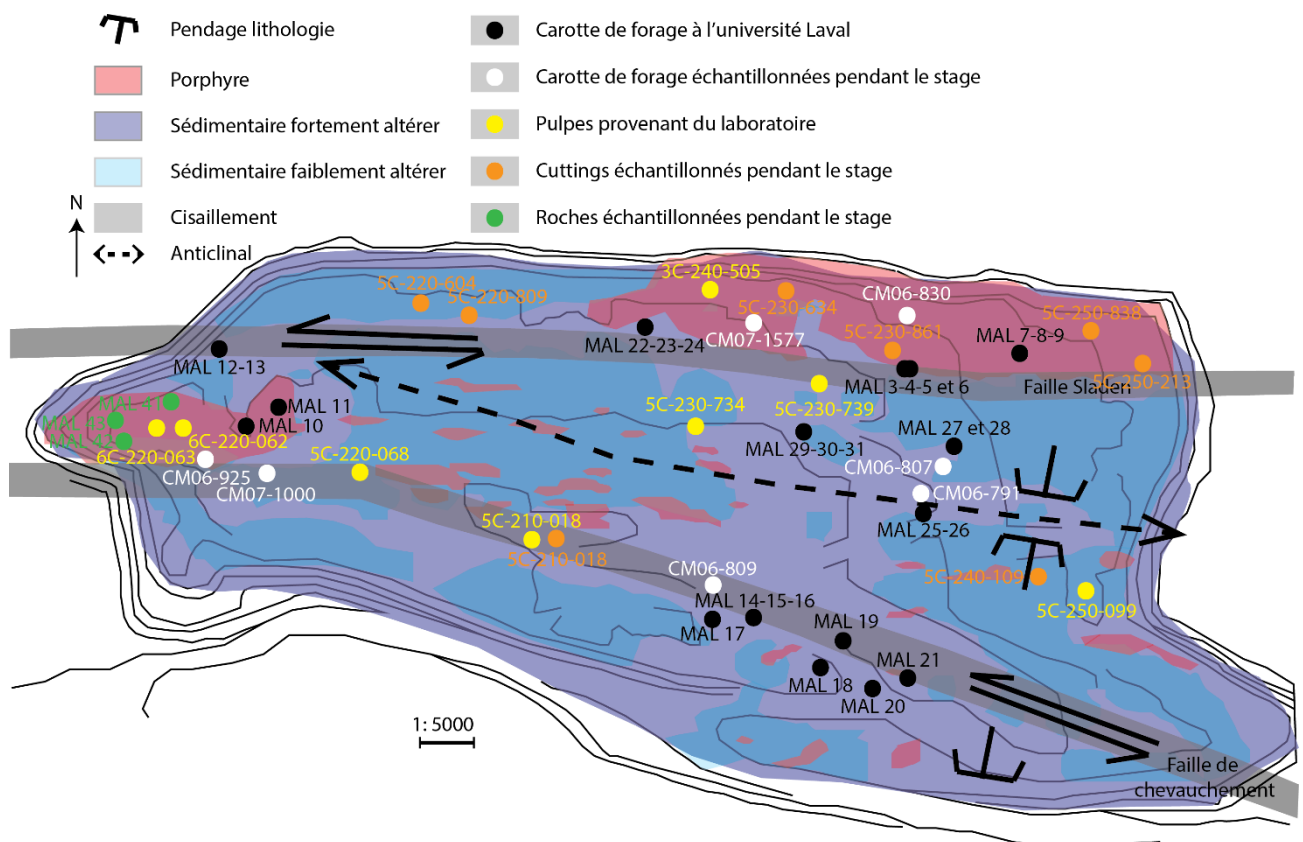


Figure 7: Localisation de l'échantillonnage effectué au niveau 260 de la fosse de la mine Canadian Malartic (tiré et modifié de Gervais et al., 2014).

- La mine Goldex est une mine souterraine exploitée par la compagnie Agnico Eagle et située dans la ceinture des roches vertes de la sous-province de l'Abitibi à 1,5 km au nord de la faille Cadillac-Larder Lake. Il s'agit ici d'un gîte de type filonien à teneur et tonnage faibles (7,6 Mt @ 1,5 g/t Au). Elle est constituée de roches volcaniques intermédiaires mafiques à ultramafiques (Groupe Malartic) intrudées par une diorite quartzique, également nommée granodiorite Goldex. La minéralisation est ici sous forme de veines de quartz-tourmaline en stockwerk dans cette granodiorite (Hudyma et al., 2010). On y exploite actuellement les zones M, E et D du gisement (**Figure 8A**). Ce sont ces dernières zones qui ont été échantillonnées lors du stage au sein de cette entreprise (**Figure 8B**).

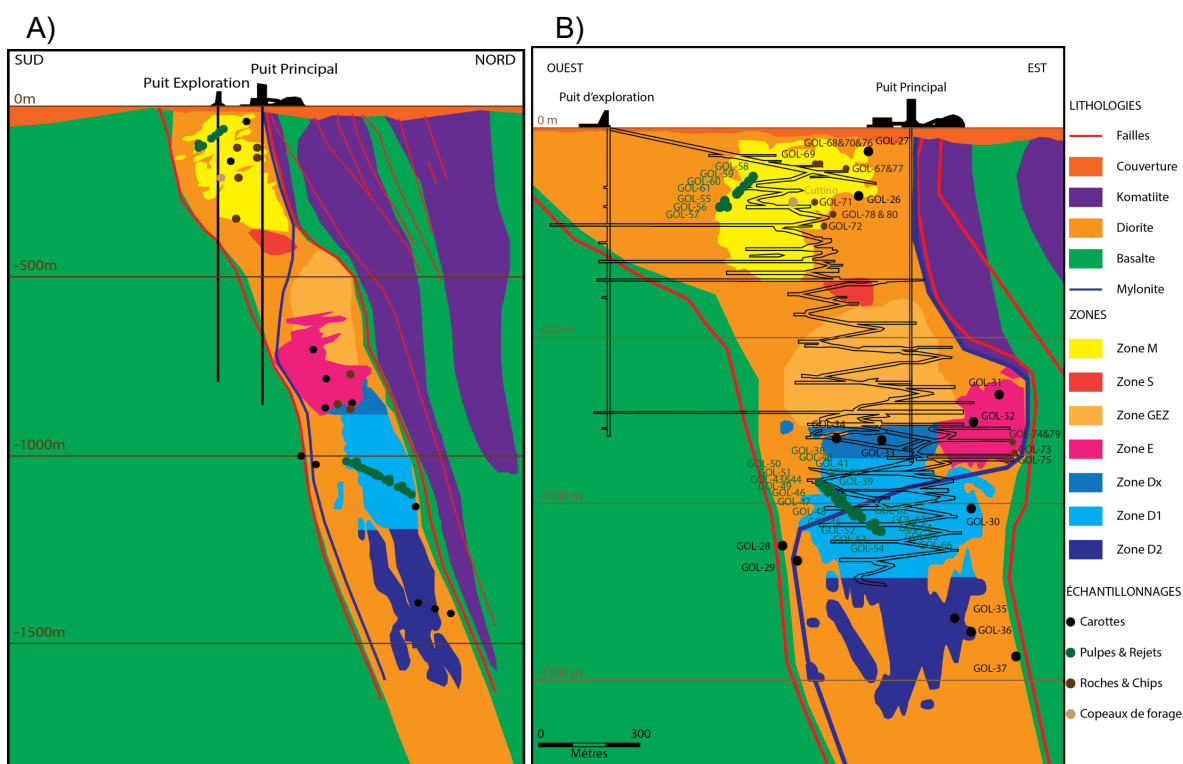


Figure 8: Synthèse de l'échantillonnage de la mine Goldex. A) Coupe Sud-Nord; B) Coupe Ouest-Est (tiré et modifié de Genest et al., 2012)

- La mine LaRonde est une mine souterraine exploitée par la compagnie Agnico Eagle, située dans la ceinture de roches vertes d'Abitibi dans le Groupe volcanique de Blake River (Formation du Bousquet). La mine est située à environ 2 km au nord de la zone de faille Cadillac-Larder Lake et correspond à un gîte de type sulfures massifs volcanogènes (VMS). La minéralisation en sulfure est massive à disséminée et à teneur et tonnage forts (58,8 Mt @ 4,31 g/t Au). Cette

mine est polymétallique, car on y exploite à la fois l'or, le cuivre, le zinc et l'argent (Mercier-Langevin et al., 2011). La lentille 20 Nord est en exploitation à des niveaux inférieurs et les échantillons récupérés ont donc été recueillis au sein de cette minéralisation, à deux exceptions près provenant de la zone 7 (Figure 9).

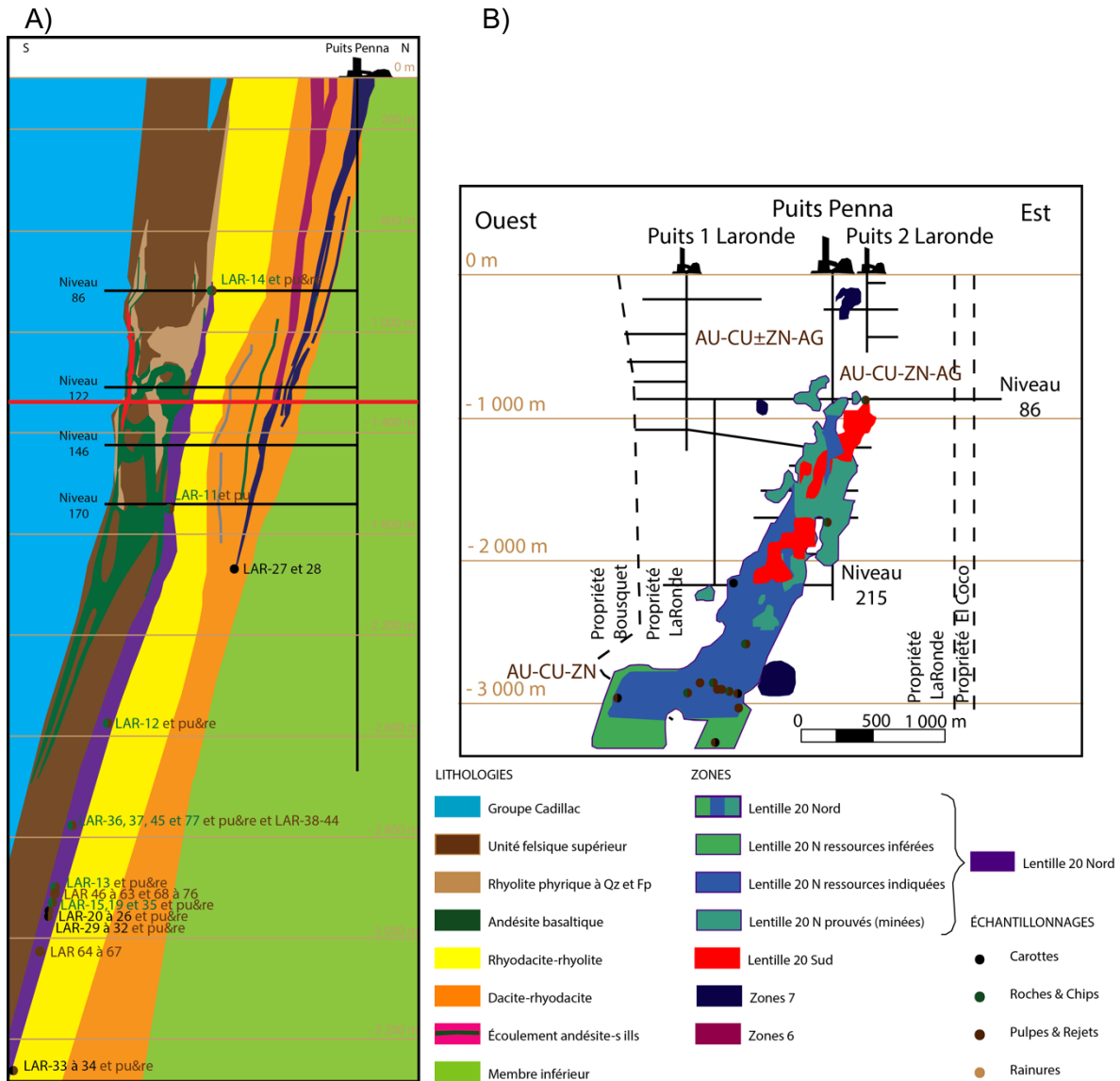


Figure 9: Synthèse de l'échantillonnage de la mine LaRonde. A) Coupe sud-nord B) Coupe ouest-est (tiré et modifié de Gosselin, 2005).

Les trois mines restantes ont été échantillonnées par l'étudiante Blandine Nguengang-Kamwa dans le cadre de sa maîtrise, mais feront l'objet de différentes analyses en relation avec la présente étude :

- La mine Casa Berardi, exploitée par Hecla, est la mine souterraine la plus au nord du projet d'étude, située à 95 km au nord de La Sarre dans la Zone volcanique Nord interne de la sous-province d'Abitibi. Le minerai est hébergé dans le dépôt de veines à quartz dans des roches sédimentaires et métavolcaniques. C'est un dépôt de haute qualité (8,45 Mt @ 5,3 g/t Au) (Fayol et al., 2016; Pilote et al., 1990).
- La mine Lapa est une mine souterraine exploitée par la compagnie Agnico Eagle chevauchant la faille de Cadillac-Larder Lake. Dans cette propriété, la minéralisation aurifère est renfermée dans les zones de déformation des roches volcaniques du groupe du Piché et se produit sous trois différentes formes : veines de quartz, zones tabulaires ou zones de biotite altérées. Il s'agit d'une mine à forte teneur et faible tonnage (1,77 Mt @ 5,84 g/t Au) (Simard et al., 2013).
- La mine Westwood est une mine souterraine exploitée par la compagnie lamgold et située un peu plus au nord de la faille Cadillac-Larder Lake, proche de la mine LaRonde, dans le Groupe volcanique de Blake River (Formation du Bousquet), constitué de roche métavolcanique et métasédimentaire. La minéralisation est ici sous deux formes : filonienne (veines de quartz riche en pyrite, sphalérite et chalcopryrite) et sulfures massifs (lentille concordante ou pas). Le gisement est à forte teneur (14,2 Mt @ 7,6 g/t Au) (Yergeau et al., 2015).

STAGES EN ENTREPRISE

Les objectifs des stages étaient les suivants :

- Répertorier les différentes stratégies d'échantillonnages utilisées sur le site des mines ;
- Obtenir les informations sur les méthodes d'analyses de l'or en laboratoire des échantillons miniers utilisés dans le cadre de l'exploration et de la production de chaque mine ;
- Échantillonnage représentatif des mines en tenant compte des lithologies, des minéralisations, des teneurs et de la localisation au sein des mines partenaires ;
- Déterminer d'autres applications possibles du LIBS en tenant compte de la réalité d'une mine à ciel ouvert ou souterraine (poussière, eau ...).

Il s'est avéré que les applications du LIBS pour les besoins des entreprises partenaires du projet sont surtout dans le domaine de la production/opération, où le synchronisme est

primordial pour les prises de décisions. Les différentes stratégies d'échantillonnage des mines concernent donc le domaine de la production/opération.

Ces trois stages ont été importants, car ils ont apporté des informations chacun à leur manière. En effet, la mine Canadian Malartic est la seule mine à ciel ouvert du projet et les problématiques rencontrées sont donc différentes des mines souterraines : différentes méthodes d'échantillonnage, d'opérations...

Le stage à la mine Goldex a permis de se familiariser au domaine minier souterrain ainsi que d'en apprendre un peu plus sur leur façon d'exploiter les chantiers. En effet, cette mine utilise une approche probabilistique pour calculer la teneur des chantiers. Cette méthode combine un niveau de confiance et une probabilité du bloc modèle sur un cube de 30 m x 30 m x 30 m. Ce cube est appelé « cellule ». Une association de ces cellules pour chaque zone minéralisée est calculée. En effet, pour chaque cellule, le logiciel GRE dans le logiciel « Datamine Studio3 » calcule la probabilité que la teneur soit supérieure à la teneur de coupure. Pour cela, il faut 100 échantillons pour chaque volume de 27 000 m³, et cet échantillonnage permet d'avoir une confiance dans la teneur en or obtenue. Le logiciel permet également d'avoir deux écarts types (LOW et HIGH). Par la suite, il est possible de délimiter et connecter toutes les cellules en y appliquant un code couleur. Ainsi, les zones minéralisées exploitables sont facilement repérables (**Annexe 1**). Quand la probabilité dépasse les 75%, le chantier est alors exploitable.

La mine LaRonde est une mine polymétallique. Ce qui veut dire que les prises de décision lors de l'exploitation ne sont pas seulement fonction de la teneur en or, mais plutôt d'une valeur de NSR (« net smelter return » en anglais) de coupure, correspondant à l'estimation du « revenu net de fonderie ». Ce dernier dépend du prix des métaux, du taux de change, de la teneur en élément et de la récupération en élément. En étant la mine la plus profonde d'Amérique du Nord, la mine LaRonde possède des conditions de travail pouvant être très différentes des autres mines en raison d'une grande profondeur : forte chaleur, présence de gaz, de brume, de poussière. Toutes ces informations recueillies vont aider dans les futures recherches du projet concernant la réalité d'une mine et les facteurs pouvant affecter la mesure LIBS.

PRÉSENTATION DES ANALYSES GÉOCHIMIQUES

ANALYSE DE L'OR PAR LES LABORATOIRES DES MINES PARTENAIRES

Lors de l'exploration puis de la mise en production des mines, des échantillons miniers sont prélevés quotidiennement et envoyés à l'analyse dans des laboratoires. Dans le cadre de ce projet, les mines sont en partenariat avec trois laboratoires, lesquels mesurent la teneur en or des échantillons : « ALS Minerals à Val-d'Or », « Laboratoire d'analyse de Bourlamaque », « Laboratoire d'analyse de la mine LaRonde ».

Ces laboratoires utilisent de manière générale les mêmes méthodes d'analyses chimiques pour obtenir la teneur en or (Battaini et al., 2013; Smith, 1913) : pyroanalyse, spectroscopie à absorption atomique et gravimétrie. Le protocole expérimental complet de ces laboratoires est présenté à l'**Annexe 2** de ce mémoire.

Les mines, qu'elles soient souterraines ou à ciel ouvert, utilisent le même protocole pour connaître la teneur en or de leurs échantillons miniers. Le déroulement de ces opérations est synthétisé dans la **Figure 10**.

Pour commencer, les matériaux prélevés au sein des mines sont envoyés dans des sacs au laboratoire en entente avec les mines et cela, quelles que soient leurs formes (carottes, roches, fragments, copeaux de forages). Par la suite, le laboratoire commence par concasser et broyer les échantillons miniers jusqu'à obtenir une taille de grains la plus uniforme possible à 2,8 mm. Le matériau restant est appelé « rejets ».

Par la suite, seuls 250 g de rejets sont conservés, en subdivisant le matériau grâce à un séparateur (opération de quartage). Ils sont ensuite pulvérisés avec un anneau pulvérisateur afin d'obtenir une granulométrie de 75 µm. C'est sur ces derniers, également appelés « pulpes », que les différentes analyses chimiques pour obtenir la teneur en or sont effectuées, à savoir une « pyroanalyse », laquelle permet de concentrer les métaux. Cette étape est suivie par une analyse par spectroscopie à absorption atomique (AAS) et par une analyse gravimétrique, dépendamment de la teneur obtenue par AAS.

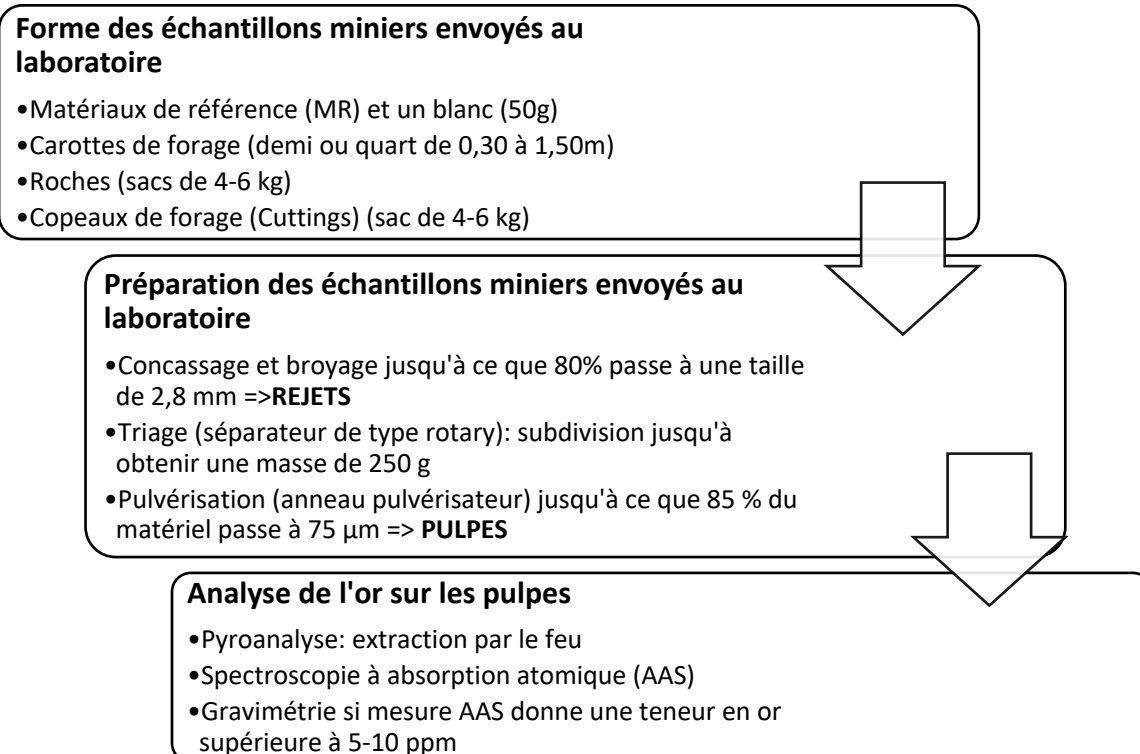


Figure 10 : Protocole expérimental pour l'analyse de l'or des échantillons provenant des mines actives par les laboratoires en entente avec les mines.

Chaque mine a son protocole d'échantillonnage attitré qui dépend de la minéralisation propre à chacune. Dans le cadre de ce rapport, seules les trois mines ayant fait l'objet de stage par l'auteur seront développées :

- La mine Goldex a une minéralisation nécessitant une analyse sur 50 g de pulpe. Cette quantité de matière analysée et la limite de teneur sont choisies pour faire abstraction d'une distribution très hétérogène de l'or (effet pépite). Si la teneur obtenue par spectroscopie à absorption atomique donne une valeur supérieure à 5 ppm, une seconde analyse par gravimétrie est alors requise.
- Les mines LaRonde et Canadian Malartic font une analyse par spectroscopie à absorption atomique sur des échantillons de pulpe de 15 g et si la teneur trouvée est supérieure à 10 ppm, une seconde analyse par gravimétrie est alors requise. Contrairement à la mine Goldex, la distribution de l'or dans ces dépôts est plus homogène, expliquant pourquoi il n'est pas nécessaire d'analyser une aussi grande quantité de matériau.

PYROANALYSE OU EXTRACTION PAR LE FEU

Cette méthode permet de mesurer la teneur en or en pré-concentrant l'or et passe par deux étapes (Le Houillier & Rhéaume, 1984) :

- Fusion : l'échantillon, préalablement pulvérisé et homogénéisé en pulpes, est mélangé avec un agent fondant constitué d'oxyde de plomb (un collecteur) de farine (source de carbone), de borax et d'autres réactifs. Ce mélange est par la suite chauffé dans un four à 1000°C. Une scorie se forme pendant cette étape, car le plomb oxydé va être réduit en chauffant et en cela va concentrer les métaux précieux avec lui dans le culot en formant un « bouton » métallique au fond du creuset. Ce dernier contient les métaux précieux.
- Extraction des métaux précieux : Une fois retiré du four et refroidi, le bouton est séparé du reste de l'échantillon et va subir l'étape de « coupellation » en étant de nouveau chauffé, dans une coupelle. Cela entraîne la ré-oxydation du plomb et la formation d'une bille de métal constitué d'or et d'argent.
- Analyse de la teneur en or sur cette bille d'or, soit par gravimétrie (pesage de la bille), soit par absorption atomique (en étant dissoute dans de l'eau régale).

SPECTROSCOPIE À ABSORPTION ATOMIQUE (AAS)

Cette analyse se fait sur tous les échantillons. La bille de métal est transférée dans un tube à essai auquel 0,5 mL d'acide chlorhydrique est ajouté. Un bain-marie permet de dissoudre cette perle. Cette solution est ensuite analysée à l'absorption atomique. Cette dernière mesure les absorptions de lumière par l'atome libre. Les longueurs d'onde (domaine du visible) émises par chaque élément sont captées par un spectromètre (Kryazhov et al., 2014).

GRAVIMÉTRIE

Cette analyse consiste à peser la bille de métal résultant de la pyroanalyse de l'échantillon d'origine suivi d'une attaque à l'acide nitrique (Tiekink et al., 2003). Cette analyse ne s'effectue que si la teneur en or obtenue par absorption atomique est supérieure à 5-10 ppm. La teneur en argent, si requise, est déterminée par différence de poids.

ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE (AAN)

Cette analyse chimique sera utilisée dans la première phase du projet, à savoir l'étalonnage de la technique LIBS. L'analyse par activation neutronique est une méthode instrumentale permettant une analyse multiélémentaire fiable d'un matériau solide. Elle se concentre sur les éléments du noyau indépendamment de la matrice de l'échantillon ou de la forme chimique de l'élément. Chaque échantillon est soumis à un flux de neutrons pour produire des nucléides radioactifs. Ces nucléides se décomposent en émettant des rayons gamma caractéristiques de chaque nucléide. En comparaison avec une norme connue, l'intensité des rayons gamma émis peut être quantifiée en une concentration d'élément (Constantin, 2009, 2006). Cette méthode est très sensible pour les éléments comme l'or et présente de nombreux avantages :

- Elle n'est que très peu affectée par les effets de matrices.
- Préparation rapide des échantillons.
- Taille et géométrie de l'échantillon flexibles
- Analyses quantitatives des éléments traces
- Faible coût analytique

Les analyses AAN (analyse par activation neutronique) faites dans le cadre de ce projet l'ont été sur des matériaux certifiés de référence de type poudres. Ces derniers ont permis d'aider à l'étalonnage du LIBS avec des échantillons à forte teneur en or. La méthodologie à l'École Polytechnique de Montréal a consisté à irradier les échantillons pendant 30 secs, à un flux de neutrons de 1×10^{11} n/cm²/sec. L'analyse de composition a ensuite été faite directement au sein du laboratoire Slowpoke.

L'ANALYSE À LA FLUORESCENCE X (XRF)

Comme il a été indiqué précédemment, il est nécessaire de faire une étude géochimique complémentaire sur les échantillons qui sont analysés avec la technique LIBS. En effet, la concentration en éléments majeurs, notamment en Fe₂O₃ et SiO₂, est cruciale pour la suite du projet, car cette connaissance permettra de mieux comprendre les signaux obtenus en utilisant le LIBS. La spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF) a été choisie, car il s'agit d'une technique d'analyse spectrale non destructive, rapide (60 s par analyse) et demandant très peu de préparation de l'échantillon.

Le principe de cette méthode est décrit selon les travaux de Marguí & Grieken (2013a) .

Des rayons X sont émis par :

- Ionisation des atomes par collision avec les électrons ;
- Ou émission depuis une couche électronique des atomes ou provenant d'un instrument générant de tels rayons. Dans le cadre ce projet, le tube à rhodium (Rh) de l'appareil portatif Bruker Tracer III SD (pXRF) va émettre les rayons X correspondant à des ondes électromagnétiques ou photons d'énergie pure sans masse ni charge.

Les rayons X bombardent l'échantillon avec une radiation excédant l'énergie de liaison des électrons d'un atome (1-10 keV). Le matériel est alors excité et réémet de la fluorescence X avec une énergie inférieure à celle incidente. Autrement dit, l'échantillon analysé est soumis à un rayonnement X (faible longueur d'onde et forte énergie) qui excite les électrons. Ce dernier va donc passer d'un niveau de haute énergie vers un niveau de basse énergie, engendrant des raies d'émission correspondante à la fluorescence. Cette dernière est alors analysée par un spectromètre selon deux manières possibles (Marguí & Grieken, 2013a) :

- En WDS : dispersion des longueurs d'onde ;
- En EDS : énergie dispersive, c'est la manière utilisée par l'instrument. L'instrument pXRF utilisé pour ce mémoire possède un spectromètre d'analyse en énergie dispersive et un détecteur de diode identifiant les éléments chimiques en mesurant l'énergie des rayons X émis par les photons (**Figure 11**).

En ED-XRF, le détecteur à dérive au silicium reçoit les rayons X de toutes les énergies. Il trie chaque énergie des rayons X en fonction du nombre d'électrons que chaque rayon X a libérée dans le réseau cristallin du détecteur. En effet, le nombre d'électrons libérés dépend de l'énergie du rayon X entrant dans le détecteur et de son interaction avec le matériau constituant au silicium. Tous les électrons sont récoltés et convertis en un signal digital. Les détecteurs à dérive au silicium ont le net avantage de pouvoir s'accommoder de très hauts coups par seconde, de l'ordre de 150 kcps, ce qui veut dire que le signal ne sature pas facilement et permet également une acquisition simultanée dans toutes les gammes d'énergie.

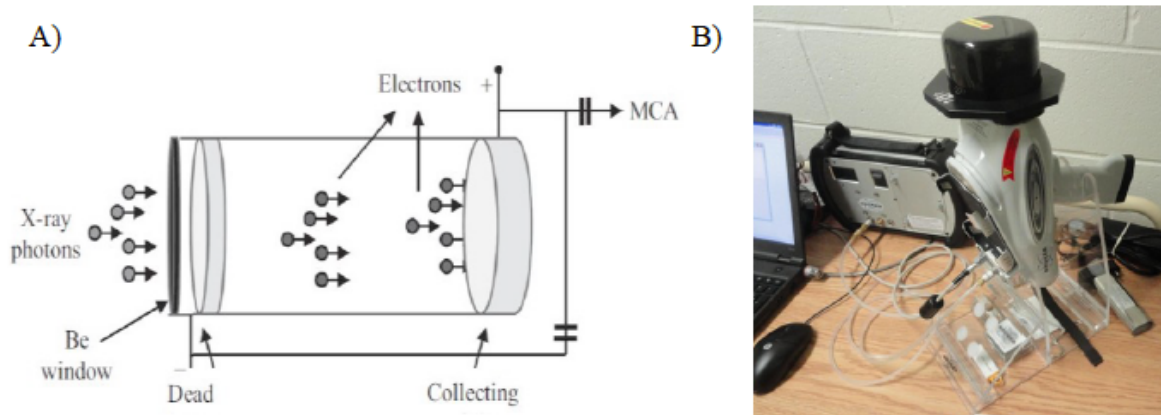


Figure 11: a) Détecteur à dérive au silicium (SDD) utilisé avec ED-XRF (tiré de 2013 Marguá & Grieken). b) Photos de l'analyseur portable XRF Bruker III présent à l'Université Laval.

L'appareil portable Bruker Tracer III SD de l'Université Laval possède les caractéristiques suivantes :

- Détecteur à dérive au silicium :
 - Diamètre faisceau : 10 mm ;
 - Résolution : 147 eV (raie Ka du Mn) à 200,000 coups par seconde ;
 - Diamètre faisceau incident : 3 mm ;
- Bonne sensibilité : obtenue pour les faibles énergies avec la pompe à vide permettant de faire le vide et de limiter l'interface d'air entre la cible et l'échantillon
- Limite de détection : ~ 10-1000 mg/g (ppm) ;
- Analyse ~ 0,5-2 minutes ;
- Coût ~35-50 k\$ (XRFp).

Dans cette étude, l'étalonnage et les échantillons inconnus des mines sont analysés sous forme de poudre par fluorescence des rayons X. L'utilisation de ce type de matériau permet d'avoir une meilleure homogénéité et donc une meilleure reproductibilité.

Les conditions d'analyse utilisées dans cette étude pour la mesure des éléments majeurs et mineurs (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe), sont :

- Voltage de 15 kV et courant de 25 μ A ;
- Temps d'acquisition de 60 s, sans filtre et sous vide.

CONCLUSION

La technique LIBS présente de nombreux avantages pour une utilisation en production, opération et exploration au sein de compagnies minières. Il s'agit d'une méthode non destructive permettant une analyse multiélémentaire en temps réel et dont la limite de détection de l'or est basse (0,7 ppm) permettant d'être utilisée pour des gisements à faible teneur, comme la mine Canadian Malartic. L'étalonnage de la technique s'est fait à partir de 77 MR constitués de poudres comprimées de différentes compositions contenant une distribution quasi uniforme d'or. Ils ont été choisis pour couvrir l'ensemble des gammes de concentration de l'or ($0 < [Au] < 300$ ppm) et des lithologies retrouvées dans les mines partenaires (roche volcanique felsique à ultramafique, métasédimentaire).

Les analyses géochimiques (extraction par le feu, AAS et AAN) sont utilisées pour vérifier la teneur en or en effectuant des répliques d'analyse. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux du LIBS. L'analyse à la fluorescence X permet de quantifier géochimiquement la matrice minéralogique des échantillons miniers. Ces derniers ont été recueillis lors de stage en entreprise.

Afin d'être représentatif des mines partenaires et de la minéralisation, il a fallu effectuer un échantillonnage approprié, tenant compte de la taille et de la concentration des grains d'or à l'intérieur de la matrice, de la lithologie, de la minéralogie et d'autres paramètres qui vont être expliqués dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 2 : STAGE EN ENTREPRISE

Dans un premier temps, une synthèse des stratégies d'échantillonnage déjà utilisées dans les mines sera présentée. Par la suite, la méthodologie ainsi que l'ensemble des échantillons récoltés pour le projet « LIBS » seront décrits avec précision.

ÉCHANTILLONNAGE UTILISÉ DANS LA MINE À CIEL OUVERT

L'échantillonnage en opération/production se fait uniquement sur les copeaux de forage (ou « cuttings » en anglais) (**Figure 12**). Il s'agit du matériau remontant à la surface lors du forage d'un trou. La mine a une stratégie d'échantillonnage systématique dans l'ensemble de la fosse. Il suffit pour cela de faire une tranchée dans la partie la plus épaisse et/ou la plus étalée du tas de copeaux de forage. Par la suite, à l'aide d'une panne (cercle rouge sur la **Figure 12A**) ou d'une pelle, il est alors possible de récupérer de part et d'autre de la tranchée pour avoir la stratigraphie complète du trou de forage (sacs de 5 à 6 kg). Dans le cadre de l'exploration, l'échantillonnage se fait sur les carottes de forage ainsi que sur des roches.

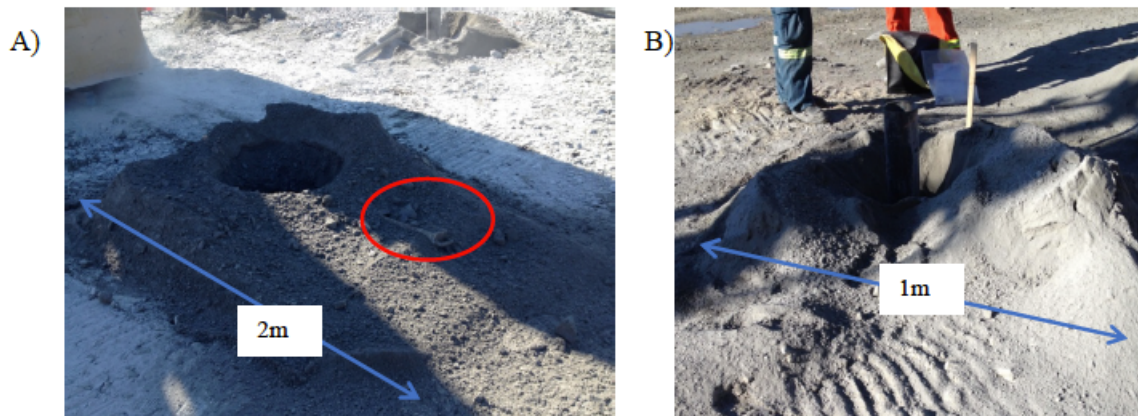


Figure 12: Exemple de copeaux de forage retrouvés dans la fosse de la mine Canadian Malartic.

A) copeaux de forage mis en place après le forage avec une foreuse de type « Pit Viper », utilisée pour l'essentiel des forages d'opérations avec un plus grand diamètre de trou de 5,5 po (14 cm). Le cercle rouge montre l'outil utilisé pour échantillonner, à savoir une panne; B) Copeaux de forage provenant d'une foreuse de type « Cubex », utilisée pour faire les trous de forages des murs de la fosse et avec un diamètre plus petit de 4 po (10 cm).

ÉCHANTILLONNAGE UTILISÉ DANS LES MINES SOUTERRAINES

L'échantillonnage en production se fait sur :

- Les carottes de forage entières (**Figure 13**) des zones minéralisées, selon les lithologies, dans le but de cibler les enveloppes de minéralisation ;
- Les copeaux de forage (ou « cuttings ») dans le but de vérifier les teneurs quand les données de carottes ne sont pas suffisantes ;
- Les roches, les fragments (ensembles de plusieurs roches) et les rainures :
 - Lors du suivi de chantier : un échantillonnage se fait par une observation visuelle tous les 10 ou 15 godets, selon les mines, au niveau des points de soutirage. Cet examen permet de voir si le matériel extrait est du minerai ou du stérile. En cas de doute, ce minerai sera entreposé dans une galerie en attente d'une prise de décision après la réception des résultats du laboratoire sur ce même matériel.
 - Lors du développement des galeries transversales et longitudinales, les faces rocheuses des galeries sont échantillonnées, afin de prendre une décision concernant l'arrêt ou le réaligement de la galerie en fonction de la présence ou non de minerai le long de cette dernière.

RÉCOLTE D'ÉCHANTILLONS POUR LE PROJET LIBS

Dans un second temps, une cueillette d'échantillons a été entreprise lors des stages en entreprise. Dans le but d'être le plus possible représentatif des mines partenaires, il a fallu tenir compte de la lithologie, des minéralisations, des teneurs, du contexte de mise en place, du matériel échantillonné et enfin de l'équipement. Une synthèse du nombre d'échantillons récoltés, lors de ces stages, par mine et par forme, est présentée dans le tableau suivant (**Tableau 1**). Au total, 306 échantillons de toutes formes ont été récoltés lors du stage de l'auteure dans trois des mines partenaires (**Annexe 4, Annexe 5, Annexe 6**).

Tableau 1: Nombre d'échantillons récupérés lors des stages en entreprise selon les mines et les formes.

	Demi-Carotte (entière)	Demi-Carotte (bout)	Pulpes	Rejets	Cuttings	Roche/ Chips	Roche/ Muck	Total
Canadian Malartic	10	16	16	10	15	-	4	71
Goldex	12	-	33	20	6	-	34	105
LaRonde	15	-	42	52	-	3	18	130
TOTAL								306

Concernant la cueillette d'échantillons, la méthodologie suivante a été adoptée.

- La sélection des échantillons se fait avec le logiciel partenaire des mines, regroupant l'ensemble des données (localisation des trous de forages, teneur, localisation, lithologie, minéralisation et contexte de mise en place) : « GEOVIA GEMS », pour la mine Canadian Malartic et « AutoCAD-Promine », pour les mines Goldex et LaRonde ;
- La prise d'échantillons et les informations recueillies, concernant la stratégie d'échantillonnage et la réalité de la mine, furent comprises suite à différentes discussions avec les ingénieurs géologues et en accompagnant les géotechniciens dans leurs tournées journalières sur le terrain :
 - Le technicien Sylvain Lajoie dans la fosse pour la mine Canadian Malartic ;
 - Denis Mercier et Denis Sarazin ainsi qu'en assistant la technicienne Sarah Jandreau-Lacoste dans la tournée des chantiers pour la mine Goldex ;
 - David Fortin et le géologue sénior David Pitre ainsi qu'en assistant les techniciens Jasmin Rheault et Mario Crépeau dans leurs tournées des chantiers, pour la mine LaRonde.

ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE MACROSCOPIQUE DES ÉCHANTILLONS

Une étude macroscopique consiste à faire une analyse visuelle de l'échantillon en tenant compte de certains paramètres : lithologie et minéralisations (termes régionaux), détermination des minéraux, description de la granulométrie. La **Figure 13** montre un exemple de description macroscopique faite lors de cette analyse. Cette analyse a été effectuée lors des stages en entreprise en même temps que la cueillette d'échantillons.



Figure 13: Exemple d'un échantillon de carotte de type volcanique mafique provenant de la mine Casa Berardi avec une concentration en [Au] de 13,4 ppm mesurée par analyse chimique conventionnelle (pyroanalyse & gravimétrie). La granulométrie est de manière générale grossière et varie de millimétrique à pluricentimétrique.

Après cet examen, il est possible de faire des recoupements au sein et entre les mines. Ces derniers seront ou non confirmés par l'analyse à la fluorescence des rayons X.

Le premier paramètre étudié est la lithologie des échantillons se regroupant selon les deux groupes suivants :

- Volcanique, de felsique à ultramafique ;
- Sédimentaire.

Par la suite, la minéralisation associée à l'or peut être ajoutée à cela (**Figure 14**) :

- Veine de quartz avec comme minéraux indicateurs :
 - Quartz : dans les mines Canadian Malartic, Casa Berardi, Lapa, Goldex, Westwood ;
 - Tourmaline : mine Goldex ;
 - Biotite : mine Lapa ;
- Sulfure avec comme minéraux indicateurs :
 - Pyrite-chalcopryrite : mines LaRonde et Westwood ;
 - Arsénopyrite : mine Casa Berardi.

**Sulfure – Pyrite/Chalcopryrite
Mine LaRonde**



**Veines Quartz-Tourmaline
Mine Goldex**

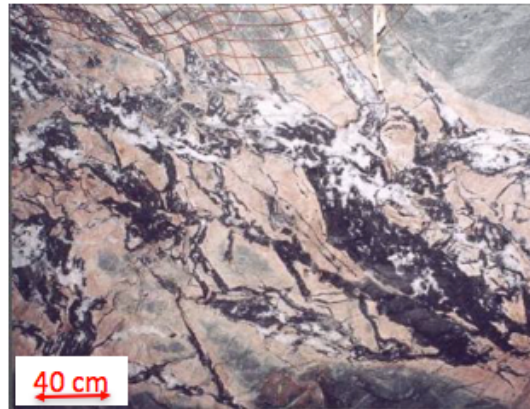


Figure 14: Exemple des deux grands types de minéralisations présents dans les mines partenaires du projet.

Une étude macroscopique, en examinant la lithologie et la minéralisation de tous les échantillons, a été faite suite au stage au sein des entreprises partenaires. À partir de cette dernière, il a été possible d'identifier visuellement plusieurs macrofaciès possibles en

tenant compte de différents paramètres, comme la couleur, les structures, les minéraux présents, la lithologie, la granulométrie ainsi que la distribution de l'or au sein de ces lithologies. Au total, neuf (9) macrofaciès ont été identifiés et sont expliqués en détail dans l'**Annexe 3**.

CONCLUSION

Au total, 306 échantillons ont été récupérés lors des stages en entreprises en tenant compte, pour chaque mine, de la lithologie, des minéralisations, des teneurs, du contexte de mise en place, du matériel échantillonné et enfin de l'équipement. Cette cueillette d'échantillons s'est faite en essayant d'être la plus représentative des mines partenaires. Ils ont également permis de répertorier les différentes stratégies d'échantillonnages utilisées sur le site des mines ; d'obtenir les informations sur les méthodes d'analyses de l'or en laboratoire des échantillons miniers utilisés dans le cadre de l'exploration et de la production de chaque mine et de déterminer d'autres applications possibles du LIBS en tenant compte de la réalité d'une mine à ciel ouvert ou souterraine (poussière, eau ...).

Une étude complémentaire macroscopique, en examinant la lithologie et la minéralisation de tous les échantillons, a permis de définir neuf macrofaciès en tenant compte de différents paramètres, comme les minéraux présents, la lithologie, la granulométrie ainsi que la distribution de l'or au sein de ces lithologies. Cette étude macroscopique ne permet pas une étude approfondie de la matrice minéralogique.

En effet, lors de l'analyse des MR, et en raison des contraintes physiques de la méthode, il a été possible de remarquer que l'effet de matrice peut être important. La matrice minéralogique doit être déterminée avec une bonne précision et se voir appliquer un étalonnage approprié pour chaque tir laser, d'où l'intérêt de caractériser préalablement géochimiquement les échantillons miniers et de continuer à améliorer la technique afin de mieux les discerner en utilisant l'analyse par fluorescence X. Le chapitre suivant permettra de répondre à cet objectif en montrant la méthodologie utilisée, les résultats et les conclusions de cette étude.

CHAPITRE 3 : MESURES DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS MAJEURS AVEC UN ANALYSEUR XRF PORTATIF

Ce chapitre est constitué d'un manuscrit en instance de soumission pour publication et dont le titre est : "A geochemical assessment of mining sampling from gold deposits using a handheld X-ray fluorescence instrument : From calibration to validation of the method" ou en français « Une évaluation géochimique d'échantillons miniers provenant de dépôts aurifères en utilisant un appareil portatif à fluorescence des rayons X : de l'étalonnage à la validation de cette technique ».

A geochemical assessment of ore samples from gold deposits using a handheld X-ray fluorescence instrument: from calibration to validation of the technique

Maryline Castello^{1*}, Marc Constantin¹, Marcel Laflamme², Kheireddine Rifai^{2,3}, Blandine Nguengang Kamwa², François Vidal⁴ & Mohamad Sabsabi³

¹Department of Geology and Geological Engineering, Laval University, Quebec, Qc, Canada

²Department of Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Laval University, Quebec, Qc, Canada

³NRC (National Research Council from Canada), Boucherville, Qc, Canada

⁴Department of physics, Emt-INRS (Institut national de la recherche scientifique), Varenne, Qc, Canada

**Corresponding author (e-mail: maryline.castello.1@ulaval.ca)*

RÉSUMÉ : Afin de déterminer la teneur en or par une méthode analytique appelée LIBS, il est important de connaître la concentration en éléments majeurs des échantillons miniers. L'analyse par la fluorescence des rayons X avec l'appareil portatif (pXRF) de marque Bruker est une méthode non destructive permettant d'acquérir simultanément plusieurs éléments chimiques qualitativement et quantitativement. Il s'agit également d'une technique rapide ne demandant aucune préparation d'échantillon pour les roches et très peu de manipulation pour les poudres.

Premièrement, l'étalonnage a été effectué à partir de 53 matériaux de référence (MR) couvrant toutes les gammes de concentration en éléments majeurs des échantillons récoltés dans les mines partenaires au projet.

Ensuite, 96 échantillons de mines, préalablement étudiés macroscopiquement (étude pétrographique), ont été analysés par fluorescence des rayons X. Ces informations ont permis de classer géochimiquement les échantillons de mines et de leur associer la courbe d'étalonnage appropriée (riche en Si ou riche en Fe) de la technique LIBS.

ABSTRACT : The portable XRF instrument (pXRF) is a non-destructive technique that allows to simultaneously measure several chemical elements without sample preparation

on rocks or with minimal handling of homogeneous powders. In this study, we report measured concentrations for nine (9) major and minor elements (MgO, Al₂O₃, SiO₂, S, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃ and Zn) of representative ore samples from the following six (6) Canadian gold mines: Lapa, Canadian Malartic, LaRonde, Westwood, Goldex and Casa Berardi. Calibration of the technique was performed using 54 reference materials (RM): 34 for the calibration and 20 for the validation. RM were chosen in order to cover the ranges of major element concentrations of ore samples by examining the typical mineralogical assemblages present in the different mines. After development of the analytical method, 96 mines samples were analyzed by X-ray fluorescence and were complemented by petrographical analysis. This study allows to classify geochemically mines according to their mineralization types.

Keywords: geochemistry, portable XRF, calibration development, major elements, quantitative analysis of mines samples

The determination of metal content in real time is a major breakthrough during the various stages of mine production and exploration (Marshall, 2016). In this context, portable X-ray fluorescence (pXRF) technology is already used to measure the concentration of common metals such as copper, zinc and nickel (Figueroa-Cisterna et al., 2011; Vaillant et al., 2015, 2014).

Similarly, a study conducted at the Plutonic Gold Mine, Western Australia, showed that a geochemical stratigraphy can be recognized in pXRF data. This stratigraphy plays a fundamental role in the control of Au mineralization at that locality (Fisher et al., 2014; Gazley et al., 2015, 2014).

However, pXRF is not adequate for the determination of gold concentration in situ in mines because of its higher detection limit (LOD) in the range of 50 ppm (Gazley et al., 2011; Hall et al., 2011). Recently, the Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been evaluated by our group for in situ determination of gold in industrial conditions required by the gold mining industry for its application (Rifai et al., 2017). The normalization by the background showed some inadequacies when the matrix contains high concentration of iron. It now appears clear that the combination of LIBS with a non-destructive analytical technique such as X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) represents a valuable approach

in order to resolve this issue. Indeed, the pXRF will be a complementary technique to the LIBS in that it allows to quantify the major elements found in the solid sample.

A preliminary petrographic study of the rock samples allowed to characterize lithologies present in 6 gold mines from the Abitibi region. This study also made it possible to determine the possible mineralogical associations of gold which can be associated with quartz (100 % SiO₂) or iron sulfides (e.g. pyrite: 53.45 wt. % S).

By having an idea of the range of major element concentrations in the mines, it was possible to choose 34 reference materials (RM) allowing to set up an adequate calibration. Then, 20 RM have been measured as unknowns to verify this calibration. Subsequently, mining samples were analyzed by pXRF and allowed to measure the content of major elements according to mines and lithologies.

Location of the study area

A selection of 96 samples from six gold mines located in the Abitibi sub-province of Quebec (Canada) were collected. Five out of six mines are either in the vicinity or directly located on the Cadillac-Larder Lake fault (CLLF) (**Fig. 1**). The mines are:

- The Canadian Malartic is an open-pit mine, located next to the CLLF exploiting an orogenic gold deposit. Gold is hosted and disseminated in vein stockwork in turbiditic metasedimentary rocks and porphyritic intrusions (De Souza et al., 2015). It is a low-grade and high-tonnage deposit (343.7 Mt @ 0.97 g/t Au) (Belzile & Gignac 2011).
- The Casa Berardi mine is the northernmost mine in this study located 95 km north of the town of La Sarre. The ore is hosted in quartz vein-deposit in sedimentary and metavolcanic rocks. It is a high-grade deposit of 8.45 Mt @ 5.3 g/t Au (Fayol et al., 2016; Pilote et al., 1990).
- The Goldex mine is an underground mine located north of the CLLF. The ore is hosted in a quartz-tourmaline-carbonate vein stockwork hosted by granodiorite. It is a low grade deposit (7.6 Mt @ 1.5 g/t Au) (Hudyma et al., 2010).
- The Lapa mine is an underground mine located in the CLLF zone. Mineralization occurs as quartz veins, as tabular zones or as altered biotite zones. It is a high-grade low-tonnage deposit of 1.77 Mt @ 5.84 g/t Au (Simard et al., 2013).
- The LaRonde mine is an underground mine located in the Blake River Group. The mine is a volcanogenic massive sulfide deposit. The sulfide mineralization is massive to disseminated, making up a high grade and large tonnage deposit (58.8

Mt @ 4.31 g/t Au). This mine is polymetallic: gold, copper, zinc and silver (Mercier-Langevin et al., 2011).

- The Westwood mine is an underground mine also located in the Blake River Group and composed by metavolcanic rocks. The mineralization is present in two forms: veins (pyrite-rich quartz veins, sphalerite- and chalcopyrite-bearing) and massive. It is a high-grade deposit of 14.2 Mt @ 7.6 g/t Au (Yergeau et al., 2015).

As stated above, the main objective of this project is to calibrate the LIBS technique for gold determination. Thus, it is necessary to chemically characterize the mining samples in order to establish a database representative of the different gold deposits while classifying the different types of ore and associating each deposit with the proper calibration curve.

Materials and methods

Instrument, settings and materials

The pXRF instrument used is the Bruker Tracer III SD with a rhodium X-Ray tube, equipped with an energy dispersive spectrometer and a diode detector. This instrument allows to identify elements between sodium (Z=11) and plutonium (Z=94) by measuring the emission of X-ray energy photons (Bruce & Alex 2008; Rowe et al. 2012). Raw X-ray spectra were collected for all calibration samples using the Bruker AXS Calibration software (S1CalProcess). This software is a proprietary product, hence a full discussion on the calibration protocol is not possible. However, some parameters can be modified; for example, reference calibrations of each element are evaluated against the concentration of the elements using slope, elements and background corrections.

shows all corrections made to the calibration. The main advantages of this technique are a short time of acquisition (60 seconds per analysis) and limited sample preparation (Marguí & Grieke 2013).

The interaction between an incident x-ray and an atom will produce different collisions which depend on the X-ray energy. By bombarding a sample with radiation that exceeds the binding energy of the electrons in an atom, X-ray radiation is emitted which is characteristic of each element. Since each element has unique energy levels, these characteristic X-rays can be used to identify elements of interest. This principle makes it possible to determine the qualitative and quantitative composition of elements in the

material. To this end, $K\alpha$ rays are used for elements ranging from sodium ($Z=11$) to zinc ($Z=30$) (Marguí and Grieken, 2013). In this study, calibration and unknown mine samples in powdered form (average particle size $75\ \mu\text{m}$) were analyzed. This type of material allows to reach good homogeneity and therefore a better sample representativeness.

The analytical conditions used in this study were a potential of 15 kV, a current of 25 μA during 60 seconds of acquisition, without a filter and under vacuum. A “3225 ultralene film” was used for encapsulating the powders, thus resulting in a very low signal attenuation for elements during XRF analysis. Measurements on standards and unknowns were acquired through this film (Hall et al., 2011).

Calibration and mines samples

For the technique’s calibration, 54 powdered reference samples were used: 34 for the calibration itself and 20 for their validation (standards run as unknowns). The reference materials were selected according to the local geology of the mines. Reference concentrations from certificates were compiled for each element in oxide (SiO , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O and P_2O_5) and elementary (S, Cr, Ni, Cu, Zn and Ba), and were transferred to the Bruker software used for calibration (**Table 2** and

Table 3). The procedure for XRF analysis is summarized in **Fig. 2**.

The concentration range analyzed for the calibration is typical of the lithology (**Fig. 2**) and the geochemistry of rocks found at the mines (**Table 4**). For example, the concentration range of MgO used for the calibration is between $[0.03-35.21]$ and between $[0.46-43.51]$ for its validation. On the other hand, the concentration of MgO present in mines is between

[0.1-26.85], so there is a total coverage of the concentration range. This observation is valid for most other chemical elements, with the exception of CaO.

Following the calibration implementation, 96 samples from operating mines were analyzed and classified according to mine and lithology in order to quantify every mine according to their main elements: MgO, Al₂O₃, SiO₂, S, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃ and Cr (**Fig. 3**).

Precision, accuracy and detection limits

Accuracy and precision of the method are two parameters to consider when setting up the calibration (Andrew and Barker, 2018). Instrumental precision was determined by replicating under the same analytical condition each measurement twice without moving the sample.

Relative standard deviation (RSD %) allows to know the precision (reproducibility) of the measurement and was calculated for each element by dividing the standard deviation (θ) by the average of the observed measurements (\bar{x}):

$$RSD (\%) = \left(\frac{\theta}{\bar{x}} \right) \times 100$$

The percentage relative difference (RD %) allows to know the accuracy for each element and was calculated by comparing the average of the observed value and the average of the certified value:

$$RD (\%) = \frac{(\overline{x_{observed}} - x_{certified})}{x_{certified}} \times 100$$

The limit of detection (LOD) is defined as being the mean concentration plus three times the standard deviation (θ) of replicate analyses on RMs. They were obtained using replicates of the same analysis on standards which contain relatively small amounts of the various elements of interest ("General Aspects of Trace Analytical Methods—IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques," 1979; Vaillant et al., 2014).

$$LOD = \bar{X} + 3 \times \theta$$

Results

Precision, accuracy and calibration

Table 5 shows that the results obtained with pXRF have an excellent reproducibility (RSD<3%). On the other hand, the accuracy is variable according to the chemical element but generally range from good (RD<20%) to excellent (RD<10%). The RSD and the RD

were calculated for RMs where the average elemental concentration of the standard was above the LOD.

For each element, the average of the replicate measurements obtained by pXRF was plotted against its certified value to calculate linear calibration equations (**Fig. 4**). According to the data, a good correlation is visible between measurements (RM analyzed as unknowns) and certified values on the calibration curve. For the calibration, eight elements correlation efficacy close to a linear straight with a 1:1 slope and the coefficient of determination R^2 being greater than 0.78, except for Zn ($R^2=0.30$, not shown).

The validation of the technique, using 20 RMs analyzed as unknowns, confirms the results obtained with the calibration for the majority of chemical elements ($R^2>0,87$ for SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Cr and S). Fe_2O_3 show good results with slight dispersion compared to the linear calibration line with a slope close to 1:1. In contrast, values measured for Zn are more dispersed around their calibration curves and will therefore not be analyzed during the mining sample study. The low accuracy with Zn ($Z=30$) can be explained by the analytical conditions, namely the low energy. $K\alpha$ X-rays for zinc are very close to the detection limit (Rowe et al., 2012) and could explain the lack of accuracy for this element. Similarly, the chemical elements P, Ba, Mn, Ni and Cu have low to very low reproducibility with this calibration and will not be treated in this article

Mines

The results obtained by XRF were used to quantitatively determine the geochemical signature of each deposit based on the lithological nature of the materials (**Table 6**). The results obtained with Zn will not be discussed due to the lack of accuracy in the calibration for this element. As shown in **Fig. 5**, RSD is rather low for unknown samples no matter the mine of origin ($\text{RSD}<20\%$). The trend is as follows: the lower the concentration, the higher the relative standard deviation (RSD).

Discussion

From these results, it is possible to classify mines according to their major element contents. The LaRonde, Westwood and Casa Berardi mines have similar geochemical attributes (**Fig. 6**) with a range of concentration extending from low to high MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , S , K_2O , Fe_2O_3 . At these mines, several lithologies have been identified and allow to confirm the results obtained by pXRF.

Similarly, the Goldex and Canadian Malartic mines have the same concentration ranges: poor in MgO, S, Cr₂O₃ and Fe₂O₃ but rich in Al₂O₃ and SiO₂ (**Fig. 6**). The Canadian Malartic Mine hosted in the Pontiac Group is composed of sedimentary and volcanic rocks of mafic composition. At this mine, it is possible to see a high concentration of K₂O due to alteration processes. The Goldex Mine which is hosted by the Malartic Group, is composed of granodiorite rich in CaO. Gold from the Goldex mine is associated with quartz-tourmaline veins (rich in SiO₂ and Al₂O₃).

Finally, the Lapa mine has all these lithologies and is geochemically intermediate between these two extremes. Hence, it includes all ranges of concentration. However, the MgO concentration at this mine is high due to the presence of biotite linked to gold concentration. This particular geochemical signature allows to set it apart from other mines.

With this geochemical characterization of the partner mines, it will be possible for the rest of the project to associate the proper calibration curve of LIBS with samples from these mines.

Conclusion

Calibration was performed with a sufficiently large concentration range to cover all the lithologies found at partnered mines. In this respect, 54 RMs were used, from which 34 were for calibration and 20 were for validation. A good correlation is seen for almost all elements: MgO, Al₂O₃, SiO₂, S, K₂O, CaO, Cr, TiO₂ and Fe₂O₃. However, results obtained for Zn should be taken with caution.

Following this calibration, it became feasible to quantify the geochemistry of 96 samples from partnered mines and to create a classification to be used in another study based on a different geochemical technique (LIBS). A validation of this research is possible by referring to the lithological type of each sample and end up confirming results for each mine. LaRonde, Casa Berardi and Westwood have a similar geochemical signature due to a large of lithologies. Goldex and Canadian Malartic have similar geochemistry even if the lithology is different according to the mine. Then Lapa can be differentiated from all the other mines in terms of higher MgO concentrations.

Finally, this study provides an opportunity to quantitatively determine elemental concentrations of MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, S, K₂O, CaO, Cr, and Fe₂O₃.

Acknowledgements

The authors would like to thank all collaborators from each of the mines, and more specifically the staff of the geology departments for their participation in the realization of this project as well as the FRQNT and Mitacs Acceleration funding agencies.

Reference

- Andrew, B.S., Barker, S.L.L., 2017. Determination of carbonate vein chemistry using portable X-ray fluorescence and its application to mineral exploration. *Geochemistry Exploration. Environment, Analysis*, 18, 85–93. doi:10.1144/geochem2016-011
- Belzile, E. & Gignac, L.-P. 2011. Update Resources and Reserves Estimates for the Canadian Malartic Project, Malartic, Québec, NI 43-101, Technical Report Prepared by Belzile Solutions Inc and G Mining Services on Behalf of Osisko Mining Corporation.
- De Souza, S., Dubé, B., McNicoll, V.J., Dupuis, C., Mercier-Langevin, P., Creaser, R.A. & Kjarsgaard, I.M. 2015. Geology, Hydrothermal Alteration, and Genesis of the World-Class Canadian Malartic Stockwork-Disseminated Archean Gold Deposit, Abitibi, Quebec, Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the understanding of Precambrian lode gold deposits and implications for exploration; by Dubé, B (ed.); Mercier-Langevin, P (ed.); Geological Survey of Canada, Open File 7852, 2015 113-126. doi: 10.4095/296633.
- Fayol, N., Jébrak, M. & Harris, L.B. 2016. The magnetic signature of Neoproterozoic alkaline intrusions and their related gold deposits: Significance and exploration implications. *Precambrian Research*, 283, 13–23, doi: 10.1016/j.precamres.2016.07.009.
- Figuerola-Cisterna, J., Bagur-González, M.G., Morales-Ruano, S., Carrillo-Rosúa, J. & Martín-Peinado, F. 2011. The use of a combined portable X ray fluorescence and multivariate statistical methods to assess a validated macroscopic rock samples classification in an ore exploration survey. *Talanta*, 85, 2307–2315.
- Fisher, L., 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*, 12, 149–159.
- Gazley, M.F., Duclaux, G., et al. 2011. 3D visualisation of portable X-ray fluorescence data to improve geological understanding and predict metallurgical performance at Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Applied Earth Science*, 120, 88–96.
- Gazley, M.F., Chelsea, T.M., Brisbout, L.I., Fisher, L.A. & Duclaux, G. 2014. Application of portable X-ray fluorescence analysis to characterize dolerite dykes at the Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 223–231.
- Gazley, M.F., Duclaux, G., et al. 2015. A comprehensive approach to understanding ore deposits using portable X-ray fluorescence (pXRF) data at the Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 15, 113–124.
- General Aspects of Trace Analytical Methods—IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques. *Pure and Applied Chemistry*. 2009. 51(11): 2243-2250. Retrieved 21 May. 2018, from doi:10.1351/pac197951112243
- Hall, G., Buchar, A. & Bonham-Carter, G. 2011. Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses. CAMIRO PROJECT 10E01, Phase II., 1-218.

- Hudyma, M.R., Frenette, P. & Leslie, I. 2010. Monitoring Open Stope Caving at Goldex Mine*. Caving 2012-Second International Symposium on Block and Sublevel Caving, 1–13.
- Jébrak, M. & Marcoux, É. 2008. Géologie des ressources minérales. [Québec], Ministère des ressources naturelles et de la faune.
- Kaiser, B. & Wright, A. 2008. Draft Bruker XRF Spectroscopy User Guide: Spectral Interpretation and Sources of Interference.
- Marguí, E. & Grieken, R. van (René). 2013. X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques : An Introduction. New York, Momentum Press.
- Marshall, B. 2016. Facts and Figures 2016. The Mining Association of Canada's annual flagship, 124.
- Mercier-Langevin, P., Hannington, M.D., Dubé, B. & Bécu, V. 2011. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 46, 509–539, doi: 10.1007/s00126-010-0300-0.
- Pilote, P., Guha, J., Daigneault, R., Robert, F. & Golightly, J.P. 1990. Contexte structural et minéralisations aurifères des gîtes Casa-Berardi, Abitibi, Québec. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27, 1672–1685, doi: 10.1139/e90-175.
- Rifai, K., Laflamme, M., et al. 2017. Analysis of gold in rock samples using laser-induced breakdown spectroscopy: Matrix and heterogeneity effects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 134, 33–41, doi: 10.1016/j.sab.2017.06.004.
- Rowe, H., Hughes, N. & Robinson, K. 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chemical Geology*, 324, 122–131, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.12.023.
- Simard, M., Gaboury, D., Daigneault, R. & Mercier-Langevin, P. 2013. Multistage gold mineralization at the Lapa mine, Abitibi Subprovince: insights into auriferous hydrothermal and metasomatic processes in the Cadillac-Larder Lake Fault Zone. *Mineralium Deposita*, 48, 883–905. doi: 10.1007/s00126-013-0466-3.
- Vaillant, M. Le, Barnes, S.J., Fisher, L.A., Fiorentini, M. & Caruso, S. 2014. Use and calibration of portable X-Ray fluorescence analysers: Application to lithogeochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 199–209.
- Vaillant, M. Le, 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. *Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology*, 110, 505–530.
- Yergeau, D., Mercier-Langevin, P., et al. 2015. The Archean Westwood Au Deposit, Southern Abitibi: Telescoped Au-Rich VMS and Intrusion-Related Au Systems, Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the understanding of Precambrian lode gold deposits and implications for exploration; by Dubé, B (ed.); Mercier-Langevin, P (ed.); Geological Survey of Canada, Open File 7852, 2015 p. 177-191. doi: 10.4095/296638

Figure captions

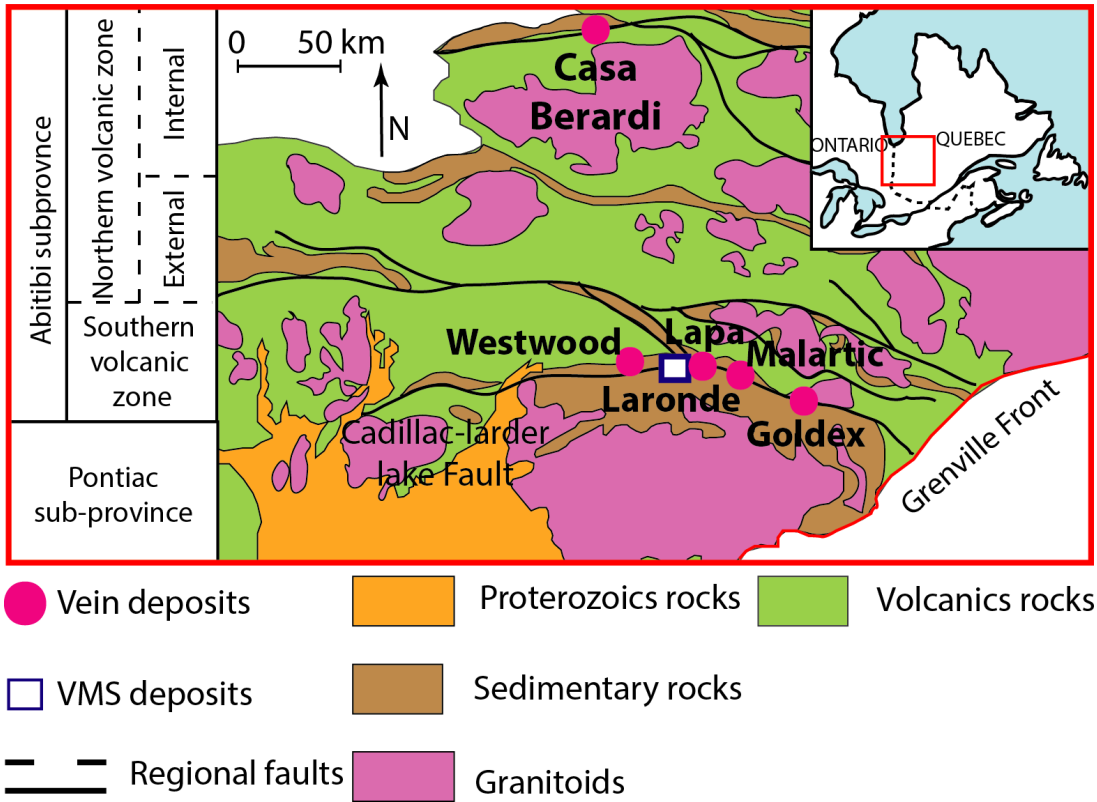


Fig. 1. Location of study area and participating mines (modified from Jébrak & Marcoux 2008).

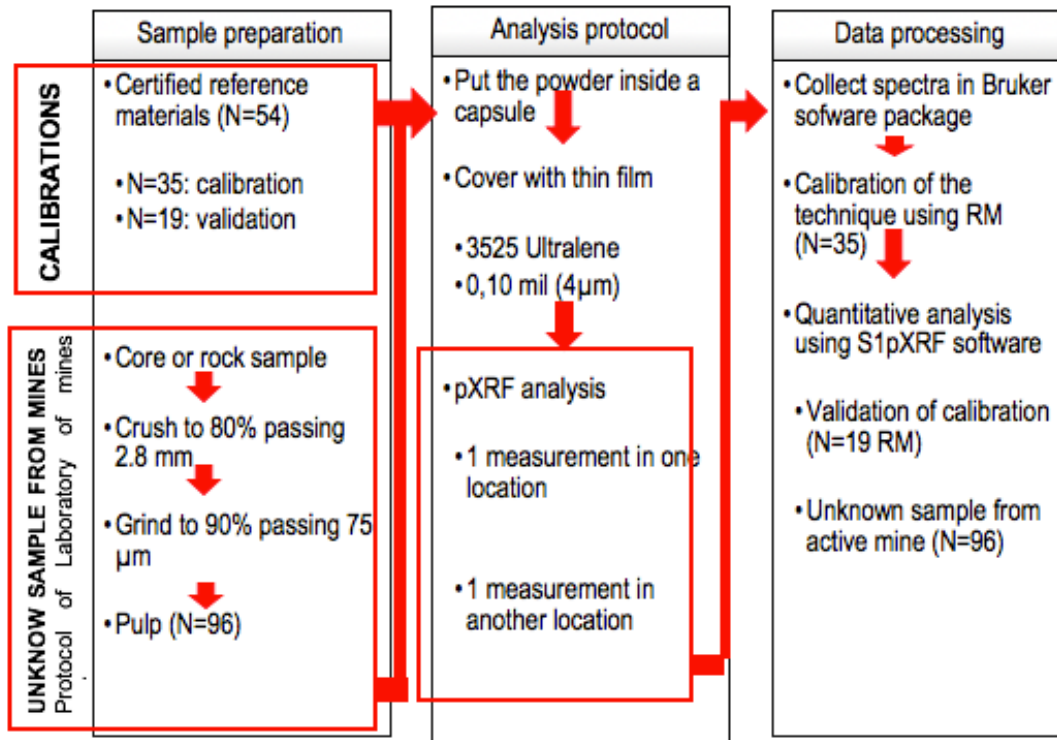


Fig. 2. Graphic summary of analysis protocol for X-ray fluorescence.

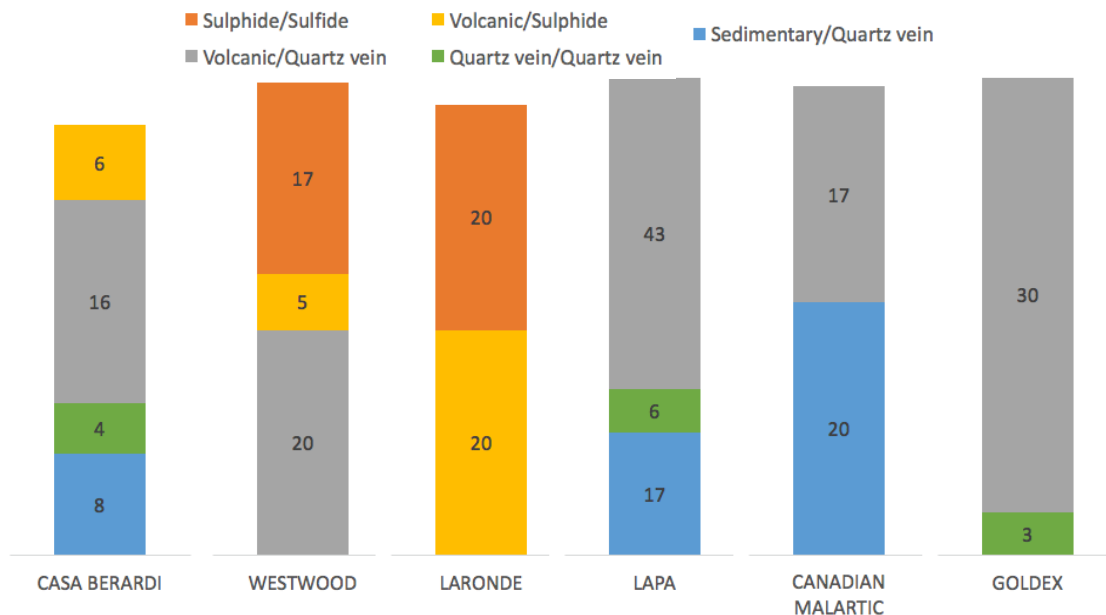


Fig. 3. Mine samples according to lithology/mineralization.

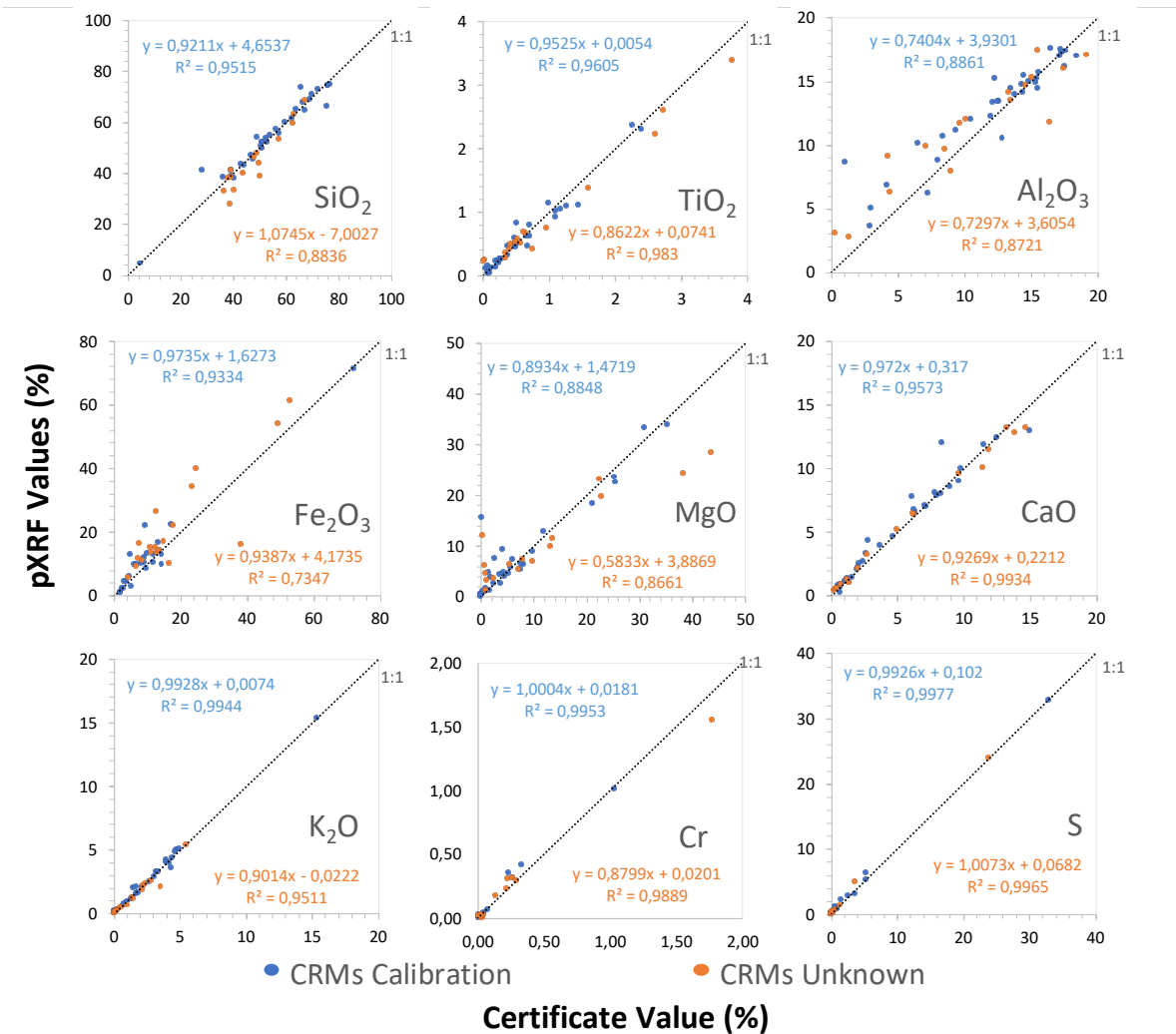


Fig. 4. Calibration curve of each element: pXRF values (orange points and equation: RMs analyzed as unknown) versus certified values in wt% oxides (blue points and equation: RMs used in the calibration).

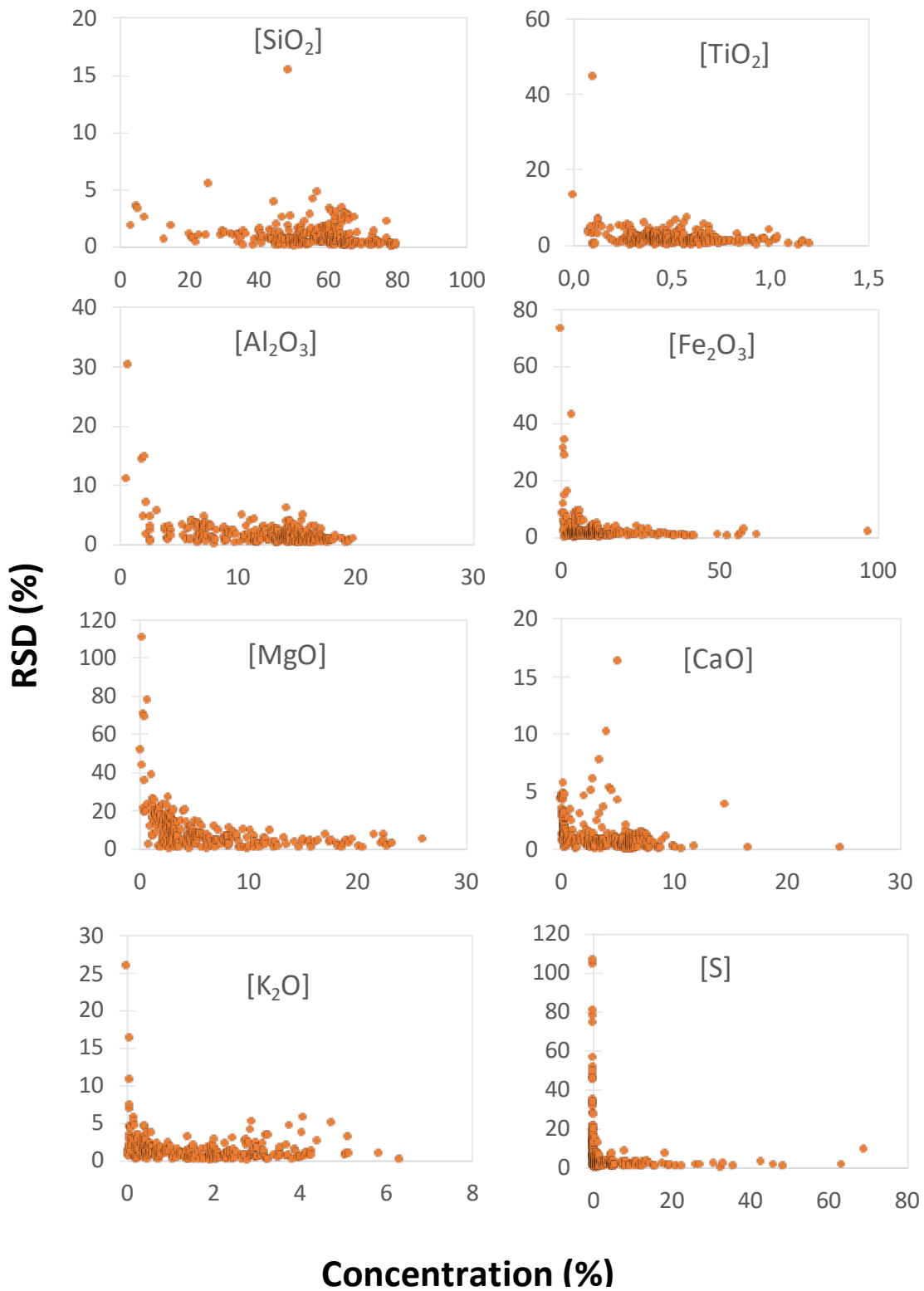


Fig. 5. Concentration versus Relative Standard Deviation of each element on mining sample.

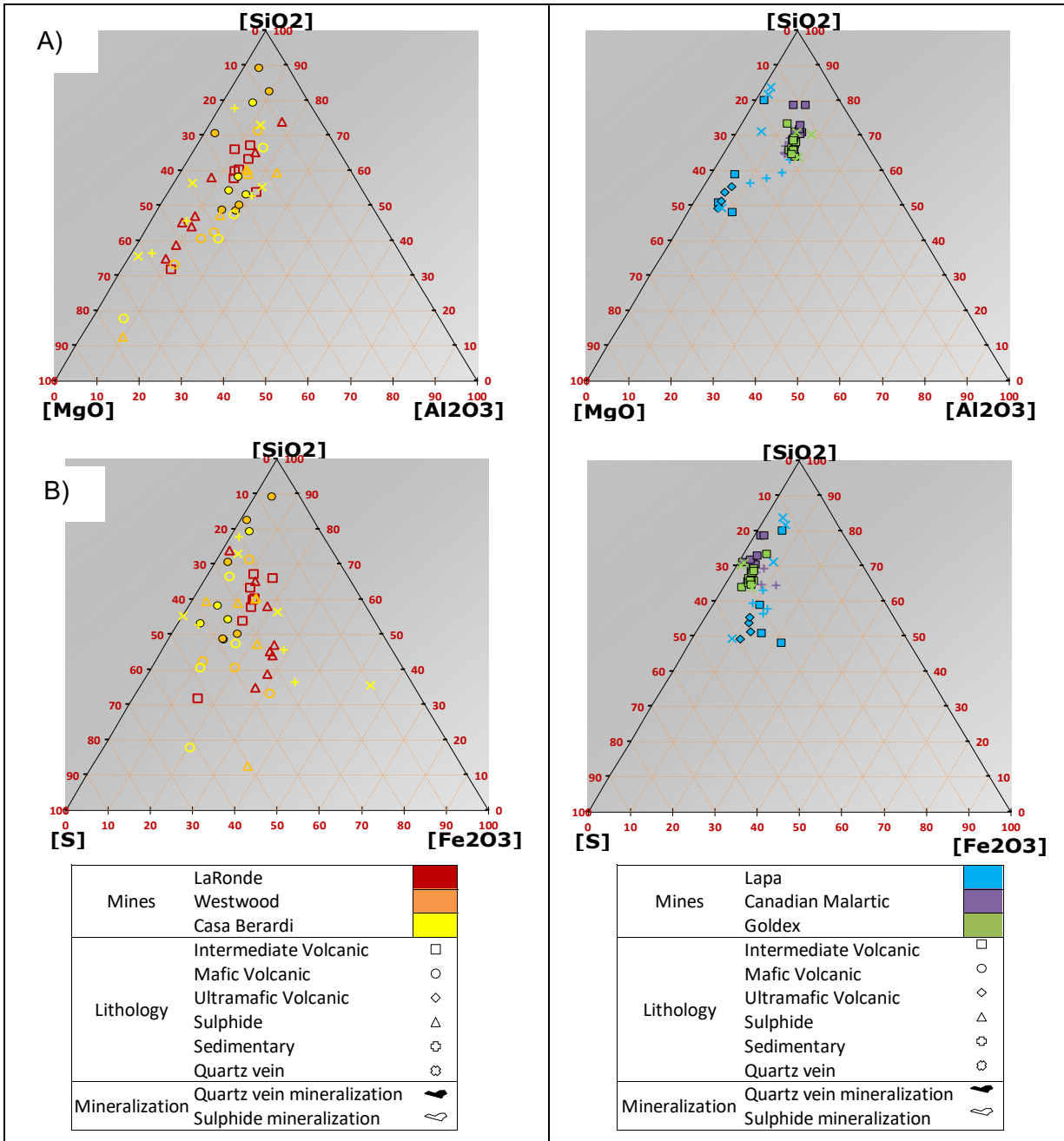


Fig. 6. Classification of mines according to the geochemical elements A) MgO, Al₂O₃ and SiO₂ B) S, Fe₂O₃ and SiO₂

Table 1. Correction used for low-energy ED-XRF calibration.

Element peak energy	Slope correction	Background correction	Number of standard values omitted from calibration ¹	Standard omitted from calibration ¹
SiO ₂ , Ka1	Si	Al, Si, P	6	JG-3, JR-1, OREAS-151b, OREAS-62e, SDO-1, SGR-1
TiO ₂ , Ka1	Ti	Ba, Ti	5	DR-N, JB-1b, JB-3, OREAS-151b, WMG-1
Al ₂ O ₃ , Ka1	Al	Al, Si	7	JG-2, SARM-1, OREAS-62e, OU-6, SDO-1, SGR-1, WMS-1
Fe ₂ O ₃ , Ka1	Mn, Fe	Mn, Fe	15	JG-3, JR-1, MA-N, SARM-1, SARM-2, SARM-5, OREAS-12a, OREAS-19a, OREAS-151b, OU-6, SDO-1, STM-1, UB-N, WMG-1, WPR-1
MnO, Ka1	-	-	2	OREAS-12a, OREAS19a
MgO, Ka1	Mg	Mg, Al	5	OKUM, OREAS-12a, OREAS-151b, UM-2, WMS-1
CaO, Ka1	Ca	K, Ca	4	OREAS-151b, OREAS-62e, SGR-1, WMG-1
K ₂ O, Ka1	K	K, Ca	2	JR-1, OREAS-151b
P ₂ O ₅ , Ka1	-	-	3	SARM-1, OREAS-12a, SDO-1
S, Ka1	S	S	16	BCR-2, GA, GH, JA-2, JB-1b, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, SARM-1, SARM-2, SARM-4, SARM-5, OU-6, STM-1
Cr, Ka1	-	-	8	G-2, GH, JG-2, JR-1, MA-N, OREAS-12a, OREAS-19a, STM-1
Ni, Ka1	-	-	8	BCR-2, G-2, GA, GH, JG-3, JR-1, MA-N, STM-1
Cu, Ka1	-	-	4	JG-2, JG-3, JR-1, STM-1
Zn, Ka1	Zn	Zn	5	GH-JG-1a, JG-2, JR-1, UM-2
Ba, Ka1	-	-	11	G-2, GH, JG-2, JR-1, MA-N, SARM-5, OKUM, UB-N, UM-2, WPR-1

¹The high number of omissions is largely due to reference values being equal to zero or to reference and calculated values being greater than 3 σ

Table 2: List of RM with recommended values from certificates.

		BCR-2	DR-N	G-2	GA	GH	JA-2	JA-3	JB-1b	JB-3	JG-1a	JG-2	JG-3	JR-1	MA-N	SARM-1 (NIM-G)	SARM-4 (NIM-N)	SARM-5 (NIM-P)
Wt%	SiO2	54,1	52,85	69,14	69,9	75,8	56,42	62,27	51,11	50,96	72,3	76,83	67,29	75,45	66,6	72,70/75,7	52,64	51,10
	TiO2	2,26	1,09	0,48	0,38	0,08	0,66	0,7	1,26	1,44	0,25	0,044	0,48	0,11	0,01	0,090	0,20	0,20
	Al2O3	13,5	17,52	15,39	14,5	12,5	15,41	15,56	14,38	17,2	14,3	12,47	15,48	12,83	17,62	12,08	16,5	4,18
	Fe2O3	13,8	9,7	2,66	2,83	1,34	6,21	6,6	9,02	11,82	2	0,97	3,69	0,89	0,47	2,00	8,97/9,1	12,70/12,64
	MnO	0,15/0,2	0,22	0,03	0,09	0,05	0,108	0,104	0,147	0,177	0,057	0,016	0,071	0,099	0,04	0,02	0,18	0,22
	MgO	3,59	4,4	0,75	0,95	0,03	7,6	3,72	8,14	5,19	0,69	0,037	1,79	0,12	0,04	0,06	7,5	25,33
	CaO	7,12	7,05	1,96	2,45	0,69	6,29	6,24	9,6	9,79	2,13	0,7	3,69	0,67	0,59	0,78	11,5	2,66
	K2O	1,79	1,70	4,48	4,03	4,76	1,81	1,41	1,32	0,78	3,96	4,71	2,64	4,41	3,18	4,99	0,25	0,09
	P2O5	0,35	0,25	0,14	0,12	0,01	0,15	0,12	0,26	0,29	0,08	0,12	0,12	0,02	0,39/1,39		0,03	0,02
	Wt ppm	S		350	100	80,0	70	10/8	214	10	10/9,84	10/11	10/7	60/54,7	13,3	100		
Cr		18	40		12	3	436	66,2	439	58,1	17,6	6,37	22,4	2,83	3	12	30	23949
Ni			19/13		4/3	180/130	41/32,2	188/148	46/36,2	46/6,91	9/4,35	6/14,3	2/1,67	4/3	10/8	153/120	720/555	
Cu		19	50	11	16	3,0	29,7	43,4	55,5	198/194	194/1,67	2/0,49	0/6,81	2,68	140	14	18	
Zn		127	145	86	80	55	64,7	67,7	80	106/100	36,5	13,6	46,5	30,6	220	50	68	100
Ba		683	385	1880	840	20	321	323	245	470	81	466	50,3	42	120	102	46	
		SARM-2 (NIM-S)	OKUM	OREAS12a	OREAS19a	OREAS62e	OREAS-151b	OU-6	PM-S	SDO-1	SGR-1	STM-1	UB-N	UM-2	WMG-1	WMS-1	WPR-1	WS-E
Wt%	SiO2	63,63	44,11	43,00	47,40	65,73		57,35	47,00	48,28/49,28	28,20	59,60	39,43	39,20	40,30	4,60	36,20	50,70
	TiO2	0,04	0,38	0,56	1,17	0,49	0,51	0,99	1,10	0,71	0,25	0,14	0,11	0,24	0,68	0,07	0,29	2,40
	Al2O3	17,34	7,97	9,30	11,90	10,45	14,81	20,45	17,15	12,27	6,52	18,40	2,90	7,23	8,32	1,07	2,95	13,78
	Fe2O3	1,40	11,81	20,90	15,90	4,63	5,05	8,94	10,10	9,34	3,03	5,22	8,34	14,39	17,52	72,00	14,60	13,15
	MnO	0,01	0,18	0,78	0,45	0,12	0,04	0,28	0,16	0,04	0,03	0,10/0,22	0,12	0,08	0,15	0,06	0,17	0,17
	MgO	0,46	21,27	4,22	5,94	1,94	2,69	2,41	9,84	1,54	4,44	0,10	35,21	25,45	11,86	0,24	31,00	5,55
	CaO	0,68	7,86	7,95	8,29	6,13	2,83	0,74	12,48	1,05	8,38	1,09	1,20	4,68	15,00	1,62	2,07	8,95
	K2O	15,35	0,05	0,64	0,68	2,11	1,48	3,03	0,14	3,35	1,66	4,28	0,02	0,11	0,09	0,07	0,12	1,00
	P2O5	0,12	0,03	0,63	0,47	0,15	0,13	0,12	0,03	0,11	0,33	0,16	0,04	0,02	0,13	0,03	0,04	0,30
	Wt ppm	S Ka1		200	53400	25400	4290	7240	40/37	1000	53500	15300	40/43	200	9400	37000	330000	9400
CrKa1		12	2641		30	28,2	71/70,7	314	66,4	30	4,3	2300	10332	770	59	3300	99	
NiKa1		9/7	1125/884	92/72	135/106	9,7	19/15,2	30,3/40,4	150/115	127/99,5	37/29,06	4/3	2550/2000	3700/2901	3440/2700	44500/35000	3690	70/55
CuKa1		19	43	262	163	67	1820	40,4	59	60,2	66	4,6	28	950/946	5900	12400	1640	65
ZnKa1		10	61,2	129	128	68/71	246	111,4	60	64,1	74	235	85	32	110	160	95	117
BaLa1		2418	6,38	646	469	355	203	480	148	397	290	60/560	27	114	66	22	338	

Note: the recommended values with reported uncertainty are in bold type; recommended values without uncertainty in normal font; the proposed values are in italic.

Values in red were used in the calibration

C
A
L
I
B
R
A
T
I
O
N
/
C
E
R
T
I
F
I
C
A
T
E

Table 2 (continued)

		BE-N	BHVO-2	BIR-1	CH-4	GSP-1	JGb-1	MAG-1	MRG-1	MUH-1	NBM-4a	SARM-6 (NIM-D)	OREAS 13P	OREAS 14P	OREAS 33	OREAS 42P	OREAS 43P	OREAS 44P	OREAS 59d	UM-4	UMT-1
Wt%	SiO2	38,2	49,96	47,96	63,10	67,22	43,66	50,4	39,12	40,38		38,96				62,78	57,45	36,47		39,35	49
	TiO2	2,61	2,73	0,96	0,52	0,65	1,6	0,75	3,77	0,04		0,02	0,56	0,41		0,62	0,50	0,35		0,35	0,4
	Al2O3	10,07	13,5	15,5	14,61	15,1	17,49	16,4	8,47	1,34		0,3	19,20	4,27		13,34	9,60	7,07		8,98	4,4
	Fe2O3	12,84	12,3	11,3	7,75	4,29	15,06	6,8	17,94	8,59	7,17	16,97	10,84	53,04	23,65	12,60	25,01	49,34	38,32	14,23	13,6
	MnO	0,2	0,17	0,18	0,06	0,04	0,19	0,1	0,17		0,22	0,15	0,08	0,05	0,06	0,08	0,11		0,15	0,2	0,2
	MgO	13,15	7,23	9,7	2,37	0,96	7,85	3	13,55	38,26		43,51	5,44	0,46		1,08	0,94	0,8		22,5	23
	CaO	13,87	11,4	13,3	2,74	2,07	11,9	1,37	14,7	1,213	4,94	0,28	9,61	1,39		0,77	0,43	0,46		6,27	6,2
	K2O	1,39	0,52	0,03	2,18	5,51	0,24	3,55	0,18	0,011	2,34	0,01	0,55	1,05		2,83	2,14	1,49		0,18	0,09
	P2O5	1,05	0,27	0,020	0,14	0,28	0,06	0,16	0,08	0,01		0,17	0,13		0,09	0,09	0,09		0,02	0,03	1,05
	Wt ppm	S	300	168	70	6300	320	1910	3900	610			14400	3900	238000		200	160	170	37000	4400
Cr		360	280	370	114	13	57,8	97	430	2666		2900	144	52	312	1330		2150		17722	2239
Ni		267	119	170	51	8,8	25,4	53	193	2091		2040	2261	20900	5,2	469	503	471	68	1915	1396
Cu		72	127	125	2000	33	85,7	30	134	19		10	2504	9970	3464	389	443	423	14700	538	743
Zn		120	103	70	200	104	109	130	290	191		90	91	81	40600	615	441	625		64	
Ba		1025	130	7	425	1310	64,3	480	61	4,98		10	247	343	425	618	481	408			

Note: the recommended values with reported uncertainty are in bold type; recommended values without uncertainty in normal font; the proposed values are in italic.

U
N
K
N
O
W

Table 3: List of RMs with measured values.

	BCR-2	DR-N	G-2	GA	GH	JA-2	JA-3	JB-1b	JB-3	JG-1a	JG-2	JG-3	JR-1	MA-N	SARM-1 (NIM-G)	SARM-4 (NIM-N)	SARM-5 (NIM-P)
Wt% SiO2	54,94	52,18	68,92	70,75	74,36	56,97	61,29	49,76	52,15	72,74	74,71	64,40	65,97	67,52	74,33	53,73	52,22
TiO2	2,36	1,01	0,59	0,46	0,04	0,63	0,63	1,10	1,10	0,25	B.D.L.	0,48	0,03	B.D.L.	0,04	0,12	0,23
Al2O3	14,45	16,12	14,88	15,43	13,43	15,20	15,69	14,14	17,53	14,76	13,44	14,43	10,55	17,42	13,36	17,63	6,84
Fe2O3	14,26	8,39	2,24	2,17	B.D.L.	9,68	9,80	12,07	12,83	0,89	B.D.L.	4,41	B.D.L.	B.D.L.	0,89	10,28	B.D.L.
MnO	0,12	0,15	0,04	0,09	0,06	0,10	0,09	0,11	0,12	0,07	0,02	0,07	0,10	0,05	0,03	0,13	0,22
MgO	4,29	4,71	1,06	1,64	0,54	5,38	2,70	6,34	4,57	0,99	0,15	1,25	B.D.L.	B.D.L.	0,42	6,56	23,58
CaO	6,92	7,04	2,02	2,68	0,85	6,53	6,71	8,96	10,03	2,48	0,80	3,91	0,67	0,81	0,87	11,90	3,30
K2O	1,67	1,54	4,35	4,19	4,99	1,64	1,26	1,19	0,77	4,07	4,83	2,50	3,64	3,26	5,07	0,27	0,15
P2O5	0,24	0,18	0,08	0,09	0,05	0,12	0,12	0,20	0,26	0,07	0,04	0,08	0,02	0,48	0,05	0,19	0,07
Wt S	423	91	B.D.L.	B.D.L.	39,5	B.D.L.	258	397	436	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	128	B.D.L.
ppm Cr	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	408	B.D.L.	332	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	24077
Ni	10,6	16,7	102	106	168	89,9	42,4	50,3	15,7	140	165	84,4	102	238	137	44,3	237
Cu	236	195	148	148	151	168	170	196	154	147	148	155	150	375	147	205	232
Zn	113	90,4	90,9	87,9	109	87,7	88,3	102	107	89,8	92	82,4	86,8	325	92,7	104	110
Ba	671	234	1393	783	659	338	426	300	43,4	776	650	485	590	787	537	455	377
	SARM-2 (NIM-S)	OKUM	OREAS12a	OREAS19a	OREAS62e	OREAS-151b	OU-6	PM-S	SDO-1	SGR-1	STM-1	UB-N	UM-2	WMG-1	WMS-1	WPR-1	WS-E
Wt% SiO2	65,08	43,27	43,57	45,62	73,56	58,97	55,78	47,17	54,17	41,18	59,71	41,28	38,84	38,22	4,73	38,37	50,48
TiO2	0,11	0,32	0,51	1,05	0,45	0,83	1,13	0,92	0,80	0,26	0,12	0,09	0,21	0,47	0,16	0,27	2,30
Al2O3	17,22	8,82	11,17	12,25	11,98	14,93	18,65	16,97	15,19	10,09	16,96	3,68	6,23	10,64	8,63	5,08	13,97
Fe2O3	B.D.L.	10,50	B.D.L.	B.D.L.	6,01	12,84	B.D.L.	13,22	21,95	4,39	2,81	9,90	13,00	22,31	71,21	9,59	16,51
MnO	B.D.L.	0,14	0,13	0,18	0,12	0,07	0,20	0,11	0,06	0,04	0,19	0,14	0,13	0,09	0,07	0,14	0,11
MgO	0,96	18,32	9,31	7,35	3,79	7,58	2,70	8,81	4,83	3,96	0,40	33,85	22,66	12,72	15,61	33,27	5,81
CaO	0,22	8,03	7,81	8,00	7,71	4,29	0,77	12,40	1,13	12,03	1,11	1,32	4,61	12,97	1,43	2,23	8,55
K2O	15,31	0,07	0,57	0,61	2,13	2,02	2,91	0,15	3,33	2,14	4,03	0,04	0,09	0,11	0,16	0,14	0,93
P2O5	0,07	0,12	0,31	0,27	0,18	0,13	0,06	0,21	B.D.L.	0,31	0,08	0,02	0,05	0,24	0,03	0,02	0,24
Wt S	B.D.L.	B.D.L.	53166	28620	4005	12045	B.D.L.	1398	63715	22670	B.D.L.	B.D.L.	7672	31169,30	327536	6913	263
ppm Cr	B.D.L.	3220	195	167	B.D.L.	B.D.L.	77,7	153	65,8	B.D.L.	B.D.L.	3584	10135	611	237	4231	12,3
Ni	31,2	592	11,1	12,5	79,5	54,9	40,9	23,9	74,7	113	72,3	5343	5024	1258	43860	4942	10,8
Cu	167	227	197	205	147	7387	168	212	161	147	155	169	338	11572	10526	1632	231
Zn	89,2	127	140	122	82,2	129	84,4	120	89,1	83,7	117	95,0	144	147	188	110	123
Ba	1618	240	453	519	534	338	250	92,7	551	533	673	365	204	90,5	67,8	118	281

CALIBRATION/MEASURED

Table 3 (continued)

	BE-N	BHVO-2	BIR-1	CH-4	GSP-1	JGb-1	MAG-1	MRG-1	MUH-1	NBM-4a	SARM-6 (NIM-D)	OREAS 13P	OREAS 14P	OREAS 33	OREAS 42P	OREAS 43P	OREAS 44P	OREAS 59d	UM-4	UMT-1	
Wt%	SiO2	37,94	43,86	46,33	63,09	68,47	40,03	38,87	38,53	33,21	59,46	28,00	45,52	15,80	37,05	59,31	53,38	33,11	32,24	41,03	47,73
	TiO2	2,23	2,60	0,76	0,58	0,67	1,37	0,42	3,37	0,24	0,65	0,24	0,51	0,50	0,24	0,69	0,53	0,36	2,72	0,29	0,41
	Al2O3	12,03	13,46	17,48	14,69	15,26	16,01	11,76	9,66	2,78	13,76	3,13	17,10	9,13	10,15	14,07	11,66	9,88	9,48	7,95	6,32
	Fe2O3	13,43	15,06	13,45	16,34	5,66	17,00	9,00	21,79	11,05	11,56	10,15	15,06	61,11	34,04	26,42	40,01	54,13	15,90	B.D.L.	14,22
	MnO	0,11	0,10	0,11	0,08	0,04	0,11	0,04	0,09	0,12	0,09	0,13	0,11	0,07	0,07	0,08	0,08	0,06	0,11	0,19	0,13
	MgO	9,90	5,44	6,96	3,54	1,23	7,28	B.D.L.	11,44	24,39	3,64	28,53	6,39	11,91	8,65	3,13	4,53	6,14	6,34	23,09	19,56
	CaO	12,79	10,08	13,17	3,24	2,10	11,44	0,99	13,21	1,30	5,16	0,44	9,62	1,07	0,21	0,89	0,55	0,57	3,73	6,34	6,40
	K2O	1,29	0,43	0,05	2,20	5,44	0,23	2,12	0,19	0,03	2,39	0,05	0,52	0,64	0,90	2,60	1,85	1,23	2,97	0,15	0,11
	P2O5	0,78	0,21	0,24	0,09	0,11	0,20	0,00	0,25	0,01	0,13	0,02	0,19	0,06	B.D.L.	0,07	0,07	0,08	0,07	0,09	0,10
Wt	S	400	498	83	5914	105	2167	658	1004	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	14097	238660	190001	B.D.L.	B.D.L.	274	50416	3650	3412
ppm	Cr	18,8	94,7	240	175	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	266	3202	34,4	2972	69,5	159	213	1816	1575	2296	254	15521	3104
	Ni	16,9	12,6	36,3	77,0	71,4	11,2	30,1	11,8	4247	45,1	1479	3334	27540	18,5	243	55,4	26,9	143	2368	1878
	Cu	281	232	178	3999	151	251	361	285	211	169	313	4578	7145	2999	179	150	302	19761	164	361
	Zn	143	140	116	93,5	85,0	134	155	132	128	89,1	170	110	195	248169	163	93,2	183	295	105	112
	Ba	816	1816	94,84	335	904	186,3	207	720	560	557	372	375	407	526	353	176	159,3	16354	233	108,9

U
N
K
N
O
W
/
M
E
A
S
U
R
E
D

Table 4. Calibration parameters for each element using certified data.

Element	CERTIFIED								
	Calibration			Validation			Mine		
	n	Min (%)	Max (%)	n	Min (%)	Max (%)	n	Min (%)	Max (%)
wt% oxide									
SiO ₂	28	4,6	76,83	20	36,47	67,22	96	3,28	79,75
TiO ₂	29	0,01	2,4	20	0,0005	0,52	96	0,004	1,18
Al ₂ O ₃	27	2,9	18,4	20	0,3	19,2	96	0,48	19,94
Fe ₂ O ₃	19	0,97	72	20	3,49	53,04	96	0,04	179,51
MgO	29	0,03	35,21	20	0,46	43,51	96	0,11	26,85
CaO	30	0,59	12,48	20	0,13	14,70	96	0,06	24,77
K ₂ O	32	0,02	15,35	20	0,01	5,51	96	0,05	6,33
wt% elements									
S	18	0,01	33	20	0,007	23,8	96	0,00001	77,48
Zn	32	0,001	0,02	20	0,003	3,26	96	0,01	137,27

Table 5. Instrumental precision for each element using measured pXRF values.

Elements	Calibration						
	n	Min (%)	Max (%)	LOD	θ	Reproducibility	Accuracy
						RSD (%)	Relative Difference RD (%)
wt% oxide							
SiO ₂	28	4,60	76,83	0,61	0,20	0,76	0,10
TiO ₂	29	0,01	2,40	0,02	0,007	3,31	6,57
Al ₂ O ₃	27	2,90	18,40	0,40	0,13	1,16	7,40
Fe ₂ O ₃	19	0,97	72	0,60	0,20	1,54	16,24
MgO	29	0,03	35,21	1,05	0,35	6,34	13,05
CaO	30	0,59	12,48	0,08	0,03	1,17	3,32
K ₂ O	32	0,02	15,35	0,06	0,02	2,46	11,48
wt% element							
S	18	0,01	33	0,36	0,12	22,63	35,83
Zn	29	0,001	0,024	0,001	0,0002	2,12	60,05

Table 6: Results of geochemical analyses on mining sample with pXRF after normalization

Name	GOL-31	GOL-36	GOL-44	GOL-46	GOL-49	GOL-50	GOL-55	GOL-57	GOL-64	GOL-66	GOL-69	GOL-70	GOL-74	GOL-81	GOL-83	GOL-86
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	65,41	67,61	65,72	63,82	66,28	66,04	68,00	69,22	65,07	65,76	63,81	70,23	70,82	73,23	68,37	64,66
TiO ₂	0,51	0,44	0,41	0,51	0,43	0,46	0,40	0,42	0,42	0,44	0,99	0,78	0,83	0,40	0,45	0,49
Al ₂ O ₃	15,93	15,64	15,29	17,58	15,57	16,23	15,71	14,78	16,27	16,27	18,25	18,13	14,47	11,18	14,93	16,33
Fe ₂ O ₃	5,28	5,08	6,45	4,69	5,01	5,72	4,86	4,76	5,57	5,75	6,90	1,14	1,69	5,85	5,15	6,33
MgO	2,92	3,29	3,50	3,45	3,18	3,41	2,76	2,41	3,72	3,19	0,72	0,94	0,68	3,49	2,58	3,57
CaO	7,39	6,58	6,80	8,29	7,17	6,61	7,28	7,27	7,41	6,76	8,38	8,12	8,66	5,22	7,40	7,40
K ₂ O	0,68	0,63	0,28	0,76	0,44	0,45	0,55	0,41	0,46	0,58	0,72	0,07	0,07	0,56	0,60	0,88
<i>wt% element</i>																
S	1,78	0,64	1,48	0,81	1,83	1,01	0,36	0,66	1,01	1,17	0,08	0,43	2,60	0,02	0,43	0,23
Zn			0,001		0,001			0,001						0,003		
Name	MAL-34	MAL-37	MAL-50	MAL-53	MAL-54	MAL-64a	MAL-65	MAL-67	MAL-40	MAL-44	MAL-59	MAL-60	MAL-61	MAL-62	MAL-66b	MAL-69
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	65,96	64,67	66,93	65,06	64,86	69,38	68,02	64,42	71,04	70,81	70,33	68,64	78,64	71,58	72,90	78,54
TiO ₂	0,85	0,64	0,42	0,44	0,51	0,62	0,57	0,88	0,49	0,57	0,59	0,48	0,24	0,43	0,56	0,38
Al ₂ O ₃	15,35	14,68	13,79	14,37	14,70	13,59	14,06	16,41	14,08	15,66	15,53	14,57	9,88	14,82	14,38	12,72
Fe ₂ O ₃	6,13	8,82	5,26	4,88	6,61	6,95	5,82	12,33	1,23	3,68	4,60	4,44	1,74	2,80	3,68	2,44
MgO	2,64	2,96	3,47	3,54	3,22	2,88	2,38	2,04	1,80	1,35	1,55	2,64	1,42	1,85	1,57	0,33
CaO	5,15	4,52	2,86	3,56	3,34	3,33	3,92	1,79	3,73	4,43	3,95	6,42	6,22	5,43	3,55	2,45
K ₂ O	2,51	2,83	5,70	6,39	5,43	2,49	4,01	1,90	5,56	3,14	2,81	2,59	1,61	2,86	2,18	2,47
<i>wt% element</i>																
S	1,37	0,82	1,55	1,70	1,31	0,74	1,12	0,18	1,97	0,29	0,58	0,20	0,17	0,17	1,08	0,57
Zn	0,003		0,0056	0,0002	0,0056	0,0072	0,0004	0,0321			0,0016	0,0024	0,0064	0,0008	0,0032	
Name	LAP-4	LAP-7	LAP-49	LAP-89	LAP-19	LAP-24-2	LAP-40	LAP-41	LAP-65	LAP-66	LAP-67	LAP-90	LAP-39	LAP-57	LAP-60	LAP-64
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	57,82	63,14	59,35	56,48	48,09	50,75	79,85	58,71	53,84	51,30	49,18	55,33	49,27	81,76	83,68	71,16
TiO ₂	0,55	0,80	0,59	0,38	0,99	0,78	0,09	0,29	0,29	0,33	0,28	0,23	0,30	0,11	0,08	0,29
Al ₂ O ₃	13,74	16,62	16,79	10,58	10,58	6,04	2,31	6,02	5,85	6,37	6,58	6,76	7,45	2,34	1,94	5,83
Fe ₂ O ₃	13,50	9,84	9,47	13,16	21,83	15,87	6,15	11,48	11,21	12,95	11,49	10,65	9,57	5,87	4,28	8,39
MgO	7,57	3,55	4,16	9,22	12,77	17,13	8,37	17,16	21,53	21,78	22,98	20,43	23,28	6,92	5,64	9,57
CaO	4,81	2,70	4,96	5,95	5,28	8,13	2,98	5,80	5,15	4,96	7,73	5,84	9,76	2,52	4,01	3,71
K ₂ O	1,16	2,70	3,53	1,39	0,09	1,09	0,06	0,26	1,88	2,02	1,41	0,41	0,06	0,33	0,18	0,74
<i>wt% element</i>																
S	0,78	0,57	1,03	2,72	0,07		0,002	0,01		0,02	0,05	0,07	0,001		0,03	0,15
Zn	0,0032	0,0016				0,0153			0,0016					0,0032		

Name	LAR-10	LAR-11	LAR-13	LAR-14ro	LAR-15	LAR-29	LAR-30	LAR-33	LAR-16	LAR-17	LAR-18	LAR-19	LAR-22	LAR-23	LAR-45	LAR-73
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	66,06	31,73	57,81	53,82	63,27	59,80	60,26	67,10	34,72	44,04	46,86	65,24	38,77	58,10	73,79	45,06
TiO ₂	0,67	0,36	0,46	1,58	0,52	0,41	0,42	0,61	0,26	0,31	0,31	0,94	0,23	0,32	1,27	0,23
Al ₂ O ₃	9,76	11,88	13,61	20,88	14,42	12,76	13,51	12,82	9,01	10,62	9,88	14,89	9,47	8,23	17,09	7,84
Fe ₂ O ₃	15,95	15,40	15,04	15,00	12,03	14,42	14,54	10,99	27,60	26,91	26,04	12,26	28,33	18,69	1,88	25,81
MgO	2,02	4,60	4,20	1,14	2,67	4,71	3,84	2,75	6,93	5,79	5,67	0,84	6,61	4,86	0,39	6,57
CaO	0,34	0,68	0,28	0,20	0,30	0,64	0,30	0,29	0,21	0,15	0,16	0,31	0,21	0,18	1,83	0,23
K ₂ O	0,32	1,56	1,52	2,68	2,01	1,90	2,28	0,71	0,29	0,60	0,68	1,55	0,25	0,13	3,32	0,08
<i>wt% element</i>																
S	4,74	8,65	7,03	4,52	4,65	5,12	4,73	4,63	14,86	11,56	10,34	3,81	16,05	8,91	0,27	14,10
Zn		20,19	0,0402		0,008				4,88	0,0024	0,0032		0,016	0,4258		
Name	WEST-3	WEST-14	WEST-19	WEST-25-2	WEST-37	WEST-154	WEST-6	WEST-10	WEST-25-1	WEST-157	WEST-15	WEST-16	WEST-33	WEST-36	WEST-45	WEST-175
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	48,37	82,60	89,07	70,65	50,07	48,73	42,32	71,35	33,15	40,47	60,34	12,38	59,37	58,90	60,07	47,14
TiO ₂	0,85	0,59	0,58	0,41	0,88	0,98	0,86	0,86	0,88	0,52	0,79	0,49	1,37	0,96	0,53	0,57
Al ₂ O ₃	18,84	9,62	3,93	2,90	18,89	15,34	16,58	12,47	11,83	14,63	15,33	10,17	23,02	16,61	15,65	15,77
Fe ₂ O ₃	13,32	1,81	4,34	3,13	15,65	12,89	11,45	7,87	31,81	19,80	14,95	36,92	3,75	11,37	14,87	21,81
MgO	8,78	2,59	0,51	1,03	4,52	5,66	7,10	1,59	5,38	5,55	1,19	9,71	3,57	3,75	1,38	3,93
CaO	1,55	1,90	0,42	21,21	0,62	5,42	7,38	0,73	0,70	3,55	0,16	3,11	0,88	3,03	0,22	0,13
K ₂ O	2,99	0,62	0,34	0,00	4,17	2,32	1,89	2,18	1,47	2,57	3,08	0,88	5,95	3,07	3,39	3,14
<i>wt% element</i>																
S	5,23	0,13	0,68	0,50	5,11	8,53	12,31	1,87	12,44	12,82	3,87	26,19	2,00	2,22	3,77	7,45
Zn	0,0056	0,027		0,0008	0,0024			0,65	1,73		0,0745		0,063			
Name	CASBER-22	CASBER-46	CASBER-68	CASBER-110	CASBER-4	CASBER-7	CASBER-14	CASBER-27	CASBER-11	CASBER-18-1	CASBER-18-2	CASBER-51	CASBER-53	CASBER-54	CASBER-56	
<i>wt% oxide</i>																
SiO ₂	40,50	66,54	17,75	47,52	58,18	53,05	54,24	79,22	52,81	45,49	36,35	77,68	35,48	56,38	73,04	55,27
TiO ₂	1,25	0,87	0,14	1,12	0,62	0,86	0,65	0,54	1,33	0,23	0,39	0,48	0,06	0,11	0,54	0,85
Al ₂ O ₃	18,69	16,17	7,57	18,79	14,52	18,91	14,34	7,43	20,31	8,53	5,06	3,85	2,27	4,52	12,39	21,57
Fe ₂ O ₃	11,78	5,64	20,70	16,47	6,92	5,55	11,38	4,06	5,15	28,94	36,11	2,26	54,56	22,01	4,44	0,18
MgO	8,27	2,72	13,92	5,30	9,24	6,24	5,24	3,22	6,64	7,00	7,01	6,43	3,92	6,88	3,30	6,65
CaO	8,12	4,67	0,32	7,15	6,16	9,40	10,91	3,78	8,24	4,92	13,24	7,06	1,91	3,49	3,19	8,31
K ₂ O	2,51	2,26	0,14	2,70	2,15	3,90	1,93	0,94	3,57	0,92	0,04	0,05	0,07	0,29	2,02	4,04
<i>wt% element</i>																
S	8,57	1,08	39,39	0,92	2,09	1,96	1,17	0,74	1,81	3,92	1,62	1,99	1,65	6,20	1,00	3,06
Zn	0,0016	0,0048	0,008	0,012	0,0032	0,004	0,0002	0,0008	0,0032	0,0048	0,0048				0,0008	0,0072

CONCLUSION

L'étalonnage de l'analyse à la fluorescence X a été effectué avec une gamme de concentration suffisamment large pour couvrir toutes les lithologies trouvées dans les mines partenaires. A cet égard, 54 matériaux de référence ont été utilisés, dont 34 pour l'étalonnage et 20 pour la validation. Une bonne corrélation est observée pour presque tous les éléments: MgO, Al₂O₃, SiO₂, S, K₂O, CaO, Cr₂O₃ et Fe₂O₃.

La caractérisation quantitative géochimique s'est faite sur 96 échantillons de mines, préalablement étudiés macroscopiquement (étude pétrographique). Ces derniers ont été analysés par fluorescence des rayons X et ont permis de classer géochimiquement les échantillons miniers. Les mines LaRonde, Casa Berardi et Westwood ont une signature géochimique similaire en raison d'une grande variété de lithologies. Goldex et Canadian Malartic ont une géochimie similaire même si leurs lithologies sont différentes. Enfin, la mine Lapa peut-être différenciée des autres mines en raison de sa concentration plus élevée de MgO.

Suite à cette première classification, il a été possible d'associer aux échantillons miniers la courbe d'étalonnage appropriée de la technique LIBS. La courbe d'étalonnage riche en silice doit être utilisée pour des échantillons avec une concentration en SiO₂ supérieure à 40%. Les échantillons possédant une ou plusieurs caractéristiques suivantes doivent utiliser la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre : [S]>10%, [Fe₂O₃]>20% et/ou [MnO]>1000 ppm. Grâce à la caractérisation de la géologie, il a été possible de mettre en exergue, l'importance de la connaissance géologique des échantillons miniers dans ce projet pour pouvoir mettre en place un bon protocole d'échantillonnage avec la technique LIBS.

Avant de commencer l'analyse des échantillons miniers avec le LIBS, l'étalonnage de la technique LIBS a été mis en place en tenant compte de certains paramètres comme les effets de matrice et de pépite. Le chapitre suivant explique la méthodologie utilisée pour la mise en place de l'étalonnage.

CHAPITRE 4 : ÉTALONNAGE DE LA TECHNIQUE LIBS

MÉTHODOLOGIE

Dans une étude préliminaire menée par Kheireddine Rifai, 77 matériaux de références (MR) ont été utilisés pour calibrer la technique LIBS (Rifai et al., 2015). Ces derniers sont analysés sous forme de poudres compactées provenant d'échantillons de type rocheux. Ils ont été choisis pour couvrir l'ensemble des gammes de concentration d'or et des lithologies retrouvées dans les mines partenaires : roches volcaniques felsique à ultramafique, sédimentaires et autres.

Il n'existe pas de MR dont la concentration en or est supérieure à 30 ppm. Cette limite semblait préalablement suffisante en raison des teneurs moyennes des mines qui se situent entre 1- 10 ppm. Cependant, en raison des contraintes physiques de la mesure avec le LIBS (**Figure 2** – chapitre 1), à savoir une analyse locale, il peut y avoir des impacts se traduisant par des effets :

- Effet de matrice : il est possible de remarquer sur la **Figure 4** (chapitre 1) que plus la matrice est ferreuse, plus il est difficile de différencier la raie d'or des raies de fer et du « continuum » (signal de base sans présence des raies des différents éléments chimiques), d'où l'intérêt de caractériser préalablement géochimiquement les échantillons miniers et de continuer à améliorer la technique afin de mieux les discerner ;
- Effet pépite : par exemple la présence d'un grain d'or se traduit par une concentration en or très forte (**Figure 3** – chapitre 1), d'où la nécessité d'augmenter la gamme de concentration en or des MR en les dopant avec une solution d'or possédant une concentration de 1 000 ppm.

Ces deux raisons sont d'autant plus à prendre en compte qu'elles s'appliquent dans les mines partenaires du projet :

- Matrice ferreuse et sulfurée avec les mines LaRonde et Westwood (**Figure 14**) possédant une minéralisation de type « sulfure massif volcanogène » (« VMS ») se traduisant par la présence de minéraux comme la pyrite (FeS_2 avec $[\text{Fe}] = 46,55\%$)

poids et [S]= 53,45% poids), l'arsénopyrite (FeAsS avec [Fe]= 34,30% poids, [As]=46,01% poids et [S]= 19,69% poids) ...

- Présence d'un effet pépite à la mine Goldex où l'or est présent dans des veines de quartz-tourmaline (stockwerk) (**Figure 14**) et dont la répétabilité des mesures en laboratoire est difficile. Il faut donc prendre plus de matériel (50g) lors des analyses en laboratoire afin de pallier cette hétérogénéité de l'or.

Le choix des MR à doper s'est porté sur les éléments suivants (**Tableau 2**) :

- Matrice siliceuse dont la concentration en fer n'excède pas les 5-6% : la granodiorite JG-3 et le porphyre de cuivre aurifère OREAS-151b ;
- Matrice ferreuse-soufre : le sulfure massif WMS-1 ;
- Mélange des deux matrices : le minerai d'or et d'argent OREAS 59d.

Tableau 2: Échantillons MR choisis pour le dopage avec une solution d'or à 1 000 ppm.

Matrice	Échantillon	Roche	[Au] (ppm)	[SiO ₂] (%)	[Fe ₂ O ₃] (%)	[S] (%)
Ferreuse-soufre	WMS-1	Sulfure de PGE	0,279	4,6	72	33
Ferreuse-soufre et siliceuse	OREAS-59d	Minerais d'or et d'argent	0,8010	28,41	38,32	3,70
Siliceuse	OREAS-151b	Porphyre de cuivre aurifère	0,0007	64,04	3,92	0,72
Siliceuse	JG-3	Granodiorite	0,0024	67,29	3,69	0,006

La masse solide est pesée avec une balance, les résultats des poudres mesurés et utilisés pour le dopage sont synthétisés dans le tableau suivant (**Tableau 3**).

Tableau 3: Masse solide de l'échantillon pesée pour permettre le dopage des poudres des matériaux certifiés de référence avec une solution d'or à 1 000 ppm.

<i>Masse solide pesé en laboratoire (g)</i>							
Matrice	Échantillon	[Au]=25 ppm	[Au]=50 ppm	[Au]=100 ppm	[Au]=200 ppm	[Au]=500 ppm	[Au]=1000 ppm
Ferreuse	WMS-1	10,1979	10,1616	10,0176	10,0333	10,0106	10,0871
Ferreuse et siliceuse	OREAS-59d	20,0557	20,0943	20,0285	20,1875	20,032	20,0385
Siliceuse	OREAS-151b	20,0200	20,0188	20,1335	20,0252	20,088	20,0244
Siliceuse	JG-3	10,0103	10,0099	10,0494	10,0025	10,001	10,0178

Ces quatre échantillons ont été dopés afin d'obtenir les 6 concentrations en or suivantes : 0, 25, 50, 100, 200, 500 et 1 000 ppm. L'échantillon, une fois dopé, doit avoir une concentration homogène sur tout le matériel.

Pour cela, les équations suivantes ont permis de calculer les paramètres nécessaires :

$$\text{Facteur de dilution} = \frac{[\text{Au}]_{\text{solution}} \times \text{Volume}_{\text{solution}}}{[\text{Au}]_{\text{solide désirée}} \times \text{Masse solide de l'échantillon}}$$

$$f = \frac{\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \times \text{ml}}{\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \times \text{g}}$$

$$[\text{Au}]_{\text{solide désirée}} = \frac{[\text{Au}]_{\text{solution}} \times \text{Volume}_{\text{solution non diluée}} \times \text{Facteur de dilution}}{\text{Masse solide de l'échantillon}}$$

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} = \frac{\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \times \text{ml}}{\text{g}}$$

Le tableau suivant (**Tableau 4**) permet d'obtenir les différents étalons finaux désirés en fonction des facteurs à contrôler et à étudier, à savoir une indication sur les quantités de solutions d'or et d'acide chlorhydrique utilisées et à ajouter en fonction de la concentration en or désirée.

Tableau 4 : Calcul pour obtenir un étalon final en prenant en exemple le matériel certifié de référence JG-3 (Granodiorite).

Échantillon		JG-3	JG-3/25	JG-3/50	JG-3/100	JG-3/200	JG-3/500	JG-3/1000
[Au]solide désirée	ppm	0,0024	25	50	100	200	500	1000
Volume solution d'or à ajouter	ml	sans ajout	20	20	20	20	20	20
Masse solide :	g	sans ajout	10	10	10	10	10	10
[Au] solution :	ppm	sans ajout	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Facteur de dilution :		sans ajout	80	40	20	10	4	2
Volume solution d'or à prélever de [Au] solution	ml	sans ajout	0,25	0,5	1	2	5	10
Volume à compléter avant ajout dans échantillon	ml	sans ajout	19,75	19,5	19	18	15	10
SOLIDE ppm = mg/kg = ug/g								
LIQUIDE ppm = mg/l = ug/ml								

L'opération de dopage des standards par la solution d'or consiste premièrement à mesurer 10 g ou 20 g des quatre matériaux certifiés de référence dans une coupelle en verre. Par la suite, la technique est la même, quelle que soit la matrice utilisée : siliceuse ou ferreuse-soufre. En commençant par la concentration voulue la plus faible, c'est-à-dire 25 ppm, 0,125 ml de la solution d'or est prélevé à l'aide d'une pipette graduée de 25 ml et est introduit dans le tube. Par la suite, il faut y ajouter 19,75 ml d'acide chlorhydrique afin de satisfaire aux conditions permettant d'obtenir un échantillon dopé en or à 25 ppm. Ce tube contenant le mélange est alors agité afin que tous les éléments présents puissent s'homogénéiser. Après homogénéisation, le mélange est versé sur la poudre présente sur la coupelle de verre. Il faut de nouveau homogénéiser le mélange à l'aide d'une spatule. Le mélange résultant est ensuite mis à l'étuve à 60°C pendant 24h pour séchage. Après séchage (4h environ), les échantillons sont retirés des coupelles, broyés au mortier d'agate et mis dans des tubes en verre avant d'être envoyés au CNRC pour analyse au LIBS. Cette technique est renouvelée pour tous les échantillons souhaités correspondant au **Tableau 3**.

Une petite quantité de ce nouvel échantillon dopé va faire l'objet d'une étude à l'activation neutronique. Les résultats recueillis par cette méthode permettront de faire un comparatif avec ceux obtenus avec le LIBS. Parallèlement à cette calibration, il sera donc également possible de valider la technique du LIBS au fur et à mesure de l'avancée du projet.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tel qu'indiqué précédemment, une vérification du dopage en solutions des matériaux certifiés de référence a été effectuée grâce à une analyse à l'activation neutronique, effectuée au Laboratoire Slowpoke. Le tableau suivant (**Tableau 5**) synthétise ces résultats.

L'écart type relatif entre la concentration attendue avec le dopage en solution versus la valeur mesurée par l'activation neutronique est inférieur à 20%. En effet, le graphe suivant (**Figure 15**) montre que ce pourcentage diminue pour les grandes concentrations (à droite) et a tendance à devenir plus important et plus hétérogène pour des concentrations faibles en or (à gauche).

Tableau 5: Résultats obtenus par l'analyse à activation neutronique effectuée au laboratoire Slowpoke.

Échantillons	Valeur mesurée	Concentration attendus	Pourcentage d'erreur
	Au ($\mu\text{g} / \text{g}$)	Au ($\mu\text{g} / \text{g}$)	%
WMS-1-1000	893	1000	10,70
WMS-1-1000	865	1000	13,46
WMS-1-1000	917	1000	8,33
WMS-1-1000	931	1000	6,90
WMS-1-1000	862	1000	13,82
WMS-1-25	23	25	7,24
WMS-1-50	40	50	19,42
WMS-1-100	92	100	8,07
WMS-1-200	175	200	12,44
WMS-1-500	421	500	15,80
OREAS 12 A	12	11,79	1,44
JG-3-25	24	25	2,66
JG-3-50	47	50	5,05
JG-3-100	85	100	14,98
JG-3-200	187	200	6,36
JG-3-500	458	500	8,46
JG-3-1000	938	1000	6,21
JG-3-1000	927	1000	7,31
JG-3-1000	950	1000	5,04
JG-3-1000	917	1000	8,26
JG-3-1000	930	1000	6,96
LE-41-1000	894	1000	10,60
WMS-1	0,22	0,279	20,85
OREAS151b-1000	881	1000	11,87
OREAS151b-500	441	500	11,78
OREAS151b-200	195	200	2,71
OREAS151b-100	102	100	-1,71
OREAS151b-50	42	50	15,68
OREAS151b-25	21	25	15,67
WMS-1	0,19	0,279	31,90

Incertitude = $\pm 5\%$

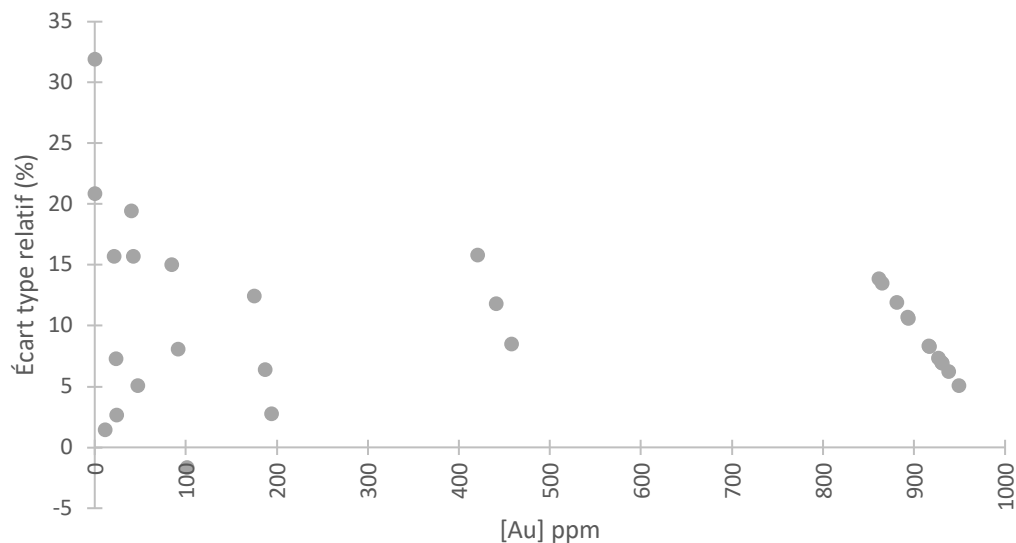


Figure 15: Graphique mettant en relation l'écart type relatif versus la concentration en or (ppm).

Suite au dopage en solutions de matériaux certifiés de référence, il a été possible de mettre en place deux courbes d'étalonnages pour la technique LIBS, illustrées dans la **Figure 16**. Dans cette figure, les matériaux certifiés de références (MR) dopés et non dopés sont utilisés dans la courbe d'étalonnage. Il est possible de voir dans cette figure les courbes d'étalonnage mises en place en normalisant le signal d'or (noté I sur la **Figure 16**) par l'intégrale de tout le spectre obtenu par le spectromètre « Avantes » (chapitre 1) entre 200 nm et 750 nm (noté I₀ sur la **Figure 16**) (Rifai et al., 2017). Cette normalisation du signal permet de s'affranchir de la densité du matériel et donc de l'effet de matrice.

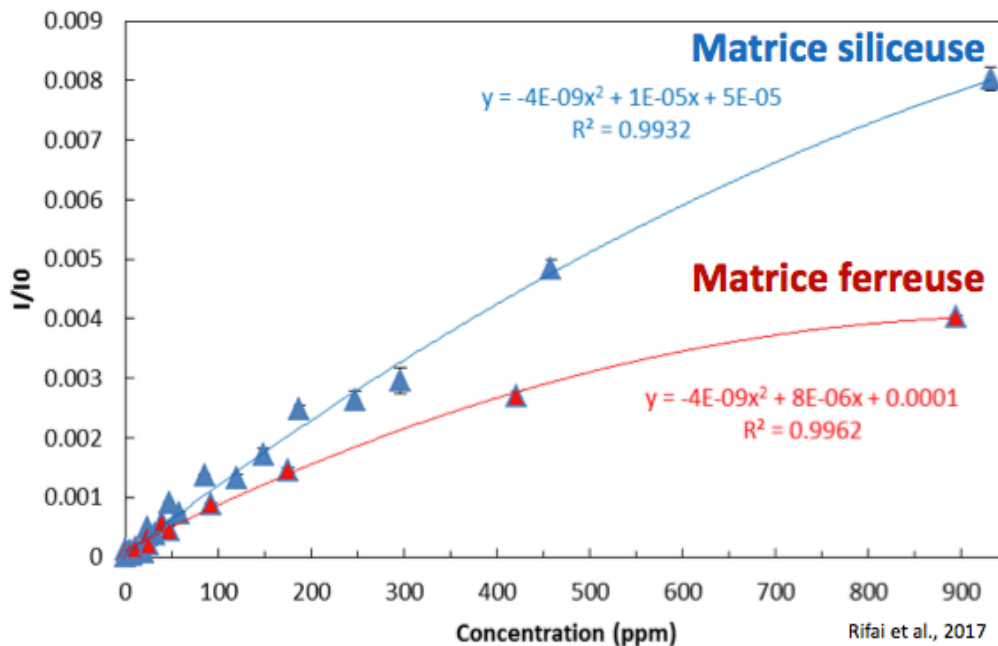


Figure 16: Courbes d'étalonnage utilisant la raie d'or à 267,59 nm et permettant une analyse quantitative de l'or avec la technique LIBS pour les échantillons riches en silicium (triangles bleus ayant une concentration maximale en fer d'environ 6%) et pour les échantillons riches en fer (triangles rouges). La ligne continue bleue correspond à la régression polynomiale sur les points des échantillons riches en silicium et la ligne continue rouge correspond à la régression polynomiale sur les points des échantillons riches en fer (tiré de Rifai et al., 2017).

Il a été reconnu dans la **Figure 3** (Chapitre 1) que l'effet pépité est lié à la distribution hétérogène de l'or dans les échantillons et peut se traduire par des concentrations locales en or pouvant dépasser 1 000 ppm. Il est important de rappeler que le LIBS fait une analyse locale surfacique de 600 μm sur 200 μm (**Figure 2** – Chapitre 1). De nombreux

tirs sont alors nécessaires pour être représentatifs de la surface. La concentration totale de l'échantillon est calculée en faisant la moyenne des concentrations d'or sur chaque tir LIBS de l'analyse. Une solution, pour commencer à s'affranchir de cet effet pépité, a été le dopage en solution des MR utilisés pour mettre en place les courbes d'étalonnages. En augmentant la gamme de concentration d'échantillonnage des courbes d'étalonnage, c'est à dire en passant de 200 ppm à 1 000 ppm, il est alors possible d'être quantitativement plus précis lorsque cet effet se produit. Ces gammes de valeurs (supérieures à 1 000 ppm) auront tendance à tirer la moyenne de l'échantillon vers une concentration en or de l'échantillon plus représentative de la surface totale de l'échantillon.

Cependant, cette solution ne permet pas, à elle seule, de s'affranchir de cet effet pépité. Il faut la combiner à un échantillonnage approprié de la surface du matériel. Pour cela, l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguengang Kamwa a effectué une analyse statistique multivariée sur les données obtenues par LIBS afin de mettre en place un ou plusieurs protocole(s) d'échantillonnage(s) en tenant compte :

- Du nombre de tirs nécessaire pour être représentatif de la surface ;
- De la minéralogie présente et associée à l'or ;
- Du type de matériel analysé : poudres, carottes de forage, roches.

CONCLUSION

Afin de mettre en place l'étalonnage de la technique LIBS, 77 MR ont été utilisés sous forme de poudres compactées provenant d'échantillons de type rocheux (pulvérisation). Ils ont été choisis pour couvrir l'ensemble des gammes de concentration de l'or et des lithologies retrouvées dans les mines partenaires : roches volcaniques felsique à ultramafique, sédimentaires et autres.

Cependant, il n'existe pas de MR dont la concentration en or est supérieure à 30 ppm. En raison de la distribution hétérogène de l'or dans la minéralisation (concentration locale pouvant dépasser les milliers de ppm), il a fallu augmenter la gamme de concentration en or des MR avec une solution d'or à 1 000 ppm. Pour cela, quatre (4) MRs ont été dopés à six concentrations différentes afin d'être plus représentatif des concentrations présentes dans les mines. Le dopage des échantillons a été vérifié par l'analyse à l'activation

neutronique et montre un pourcentage d'erreur inférieur à 20 % permettant de valider le protocole expérimental du dopage des MRs.

En utilisant les 77 MRs et les 26 MRs dopés, il a été possible de mettre en place deux courbes de calibrations pour la technique LIBS :

- Une pour les matrices riches en silice
- Une pour les matrices riches en fer et soufre

Par la suite, les échantillons miniers provenant des différentes mines partenaires ont été analysés avec le LIBS. Le protocole et les résultats vont être présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5 : MESURE DE L'OR AVEC LE LIBS

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LE PROJET LIBS

MATÉRIAUX ANALYSÉS

À partir des échantillons récoltés lors des stages en entreprise, le protocole expérimental utilisé dans le cadre de ce projet est synthétisé sur la figure suivante (**Figure 17**). Les échantillons sont, dans un premier temps, divisés en deux. La première moitié est envoyée au laboratoire partenaire des mines et est soumise à une analyse chimique conventionnelle (**Annexe 2**). Quant à l'autre moitié, elle est envoyée au CNRC afin de mesurer la teneur en or avec la technique LIBS.

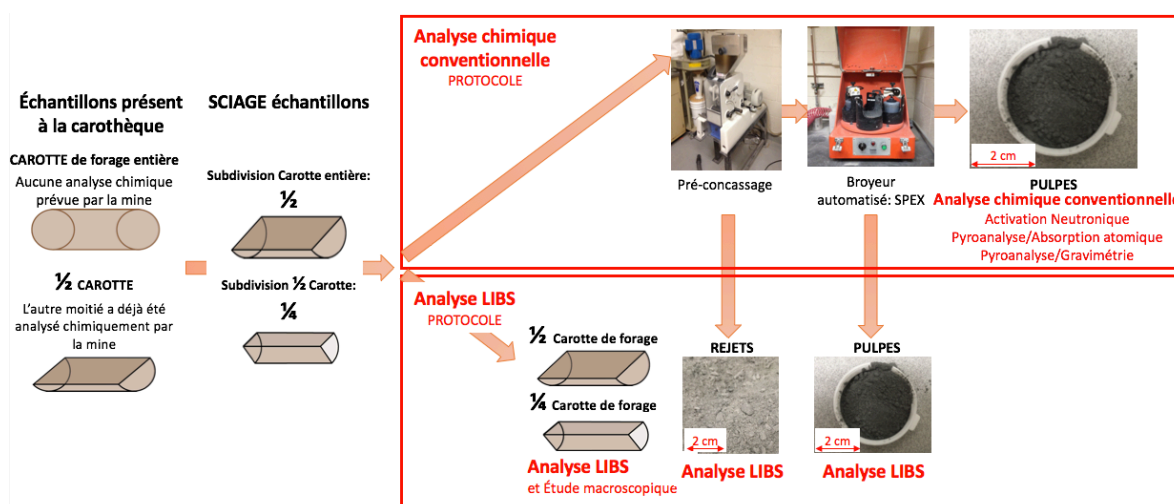


Figure 17: Protocole expérimental pour mesurer la concentration de l'or des échantillons en fonction de leur forme avec l'exemple de la carotte, mais également valable pour les roches.

Il est important de mentionner que dans les mines actives, les échantillons se présentent sous différentes formes :

- Massifs correspondants au 1/2 et 1/4 de carotte ainsi que les prélèvements de spécimen sur les faces d'exploitation (**Figure 18A**).
- Non cohésifs se présentant sous forme de (**Figure 18B**) :
 - Copeaux de forage où la granulométrie varie de plusieurs centimètres à quelques millimètres.

- Rejets correspondant aux matériels sortant du préconcassage et broyage et ont une granulométrie millimétrique.
- Pulpes sont le résultat de la pulvérisation des rejets et ont une granulométrie de 75 μm .

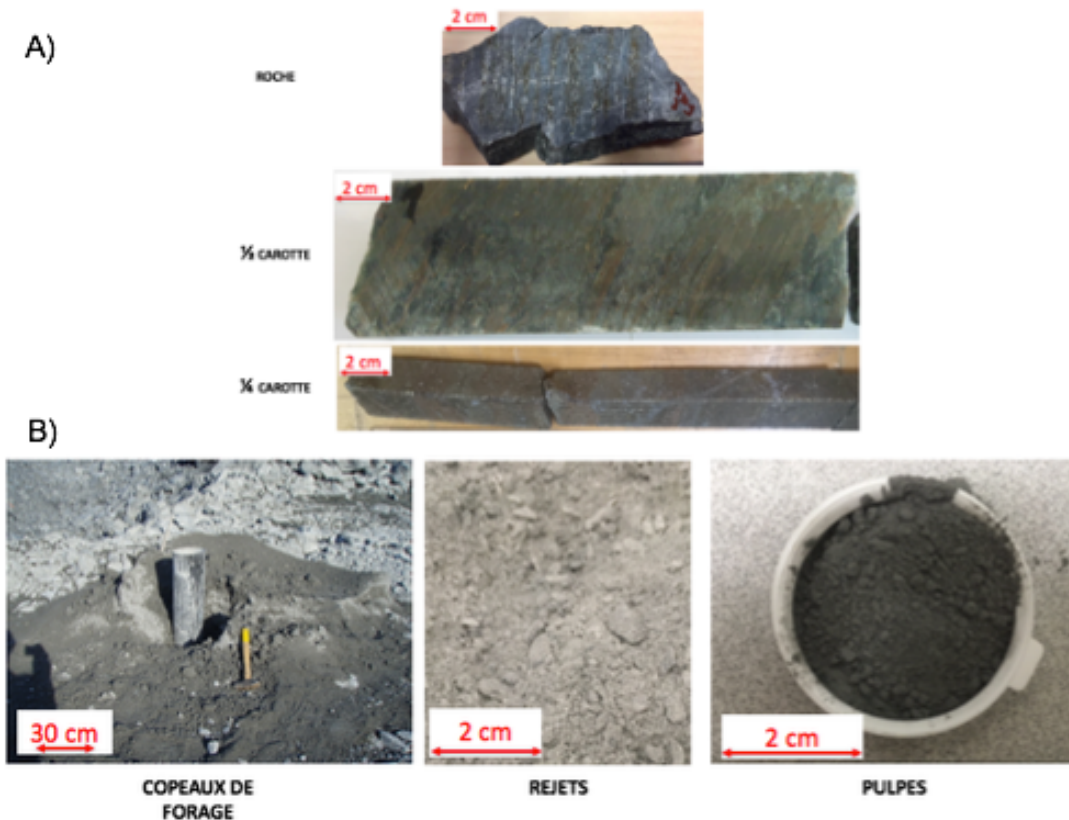


Figure 18: A) Exemple d'échantillon massif utilisé pour le projet LIBS. B) Exemple d'échantillons non cohésifs utilisés pour le projet LIBS, avec de droite à gauche : copeaux de forage, rejets et pulpes.

MESURE DE L'OR PAR LA TECHNIQUE DU LIBS

Tel qu'indiqué précédemment, les échantillons récoltés lors des stages en entreprises se présentent sous différentes formes. Le protocole expérimental n'est donc pas le même selon le matériel analysé :

- Non cohésifs : 20 à 40 g de matériel sont répartis sur une surface de 5 cm par 5 cm. Par la suite, 100 tirs aléatoires sont produits sur cette surface. Cette opération est répétée cinq fois. Donc la concentration en or de cette surface correspond à la moyenne de 500 tirs. Le temps d'acquisition est alors d'une dizaine de minutes. Il est important de noter que cette durée s'applique pour le montage en laboratoire en

raison de la faible mobilité du porte-échantillon (plusieurs secondes pour se déplacer au prochain point d'analyse). Cependant, ce temps d'analyse sera grandement réduit avec un appareil portatif (1 min avec une fréquence de tir de 20 Hertz).

- Massifs : deux approches ont été mises en place :
 - La première approche a consisté à faire six lignes espacées proportionnellement le long de la largeur des échantillons. Chaque tir est espacé de 1 mm le long des lignes, ce qui équivaut à analyser de 10 à 20 % de la surface de l'échantillon avec un nombre de tirs variant entre 2000 et 5000 en fonction de la longueur de l'échantillon (carottes de 0,30 m à 1,5 m). Le temps d'acquisition est alors de 1,5 à 3 heures (**Figure 19**) en laboratoire. Comme cité précédemment, ce temps d'analyse sera grandement réduit avec un appareil portatif (1 à 4 min avec une fréquence de tir de 20 Hertz). D'autre part, en raison d'une surface d'analyse trop faible pour être représentative, ce protocole n'a été appliqué que sur 6 carottes de forage. Une deuxième approche a alors été mise en place.
 - La deuxième approche a consisté à scanner un maximum de la surface de l'échantillon, à savoir 70 à 80%, en espaçant les lignes et les tirs de 1 millimètre (**Figure 19**). Au total, le nombre de tirs est d'environ 5 000, soit de 1 à 2 heures d'analyse pour les roches et entre 10 000 et 20 000 tirs pour les carottes en fonction de leur taille, soit environ 6 heures d'analyse (7 min à 15 min avec l'appareil portatif et une fréquence de tir de 20 Hertz).

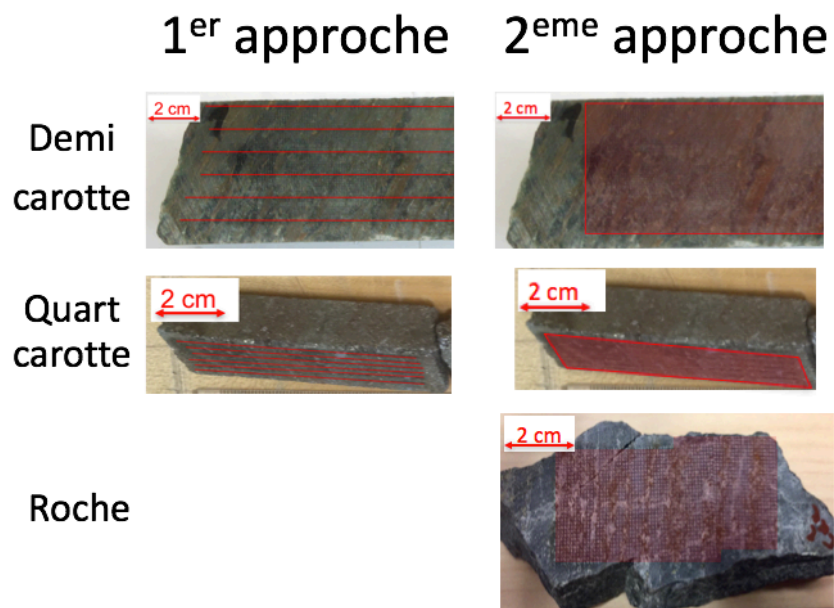


Figure 19: Premier protocole expérimental mis en place sur les carottes de forage et le deuxième protocole expérimental utilisé pour le matériel compacté.

Au total, 59 échantillons miniers de toutes formes et selon différentes lithologies (**Figure 20** et **Tableau 6**) ont été analysés avec la technique LIBS. De plus, la mine LaRonde est la seule mine qui possède le même matériel présent sous différentes formes. En effet, trois (3) échantillons de type carotte sont également présents sous forme de rejets et de pulpes.

Tableau 6: Répartition des échantillons analysés avec le LIBS selon leurs formes et les mines.

Mine	Carottes	Rejets	Pulpes	Roches	TOTAL
Canadian Malartic	1			3	4
Casa Berardi	2			5	7
Goldex	1			6	7
Lapa	4			5	9
LaRonde	4	3	3	9	19
Westwood	1			12	13
TOTAL	13	3	3	40	59

Parmi ces échantillons, 25 ont une minéralisation de type sulfures (**Figure 20**) et 29 ont une minéralisation de type veine de quartz.

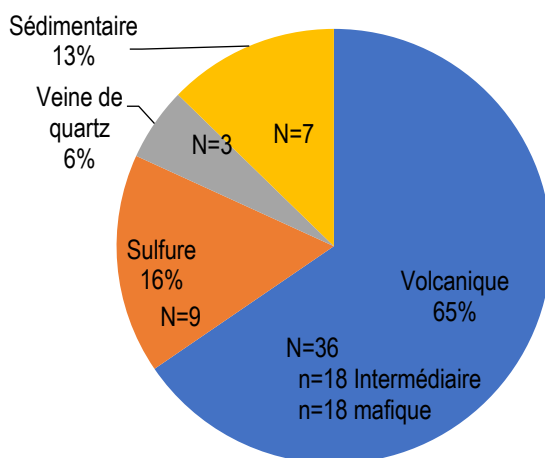


Figure 20: Échantillons analysés avec la technique LIBS.

Il est également important de noter que le Lab ALS et l'analyse LIBS font leurs analyses sur le même matériel (roche entière, ¼ de carotte et poudre provenant de la pulvérisation de ces derniers) alors que le Lab 1 (partenaire des mines) fait son analyse sur une poudre provenant de autres moitiés du sac d'échantillonnage. Les deux laboratoires n'analysent donc pas la même poudre même si la provenance de l'échantillon est la même. Le LIBS analyse la même poudre que le Lab ALS.

VALIDATION DE LA TECHNIQUE LIBS

Cette partie de l'étude est synthétisée dans la **Figure 21** :

- Les mesures de l'or obtenues avec le LIBS lors de l'étalonnage de la technique sont comparées avec celles obtenues par une analyse à l'activation neutronique.
- Les échantillons miniers subissent deux validations en utilisant les mêmes analyses chimiques : une première avec les résultats obtenus par les laboratoires des mines partenaires, puis une deuxième avec le laboratoire extérieur ALS situé à Val d'or.

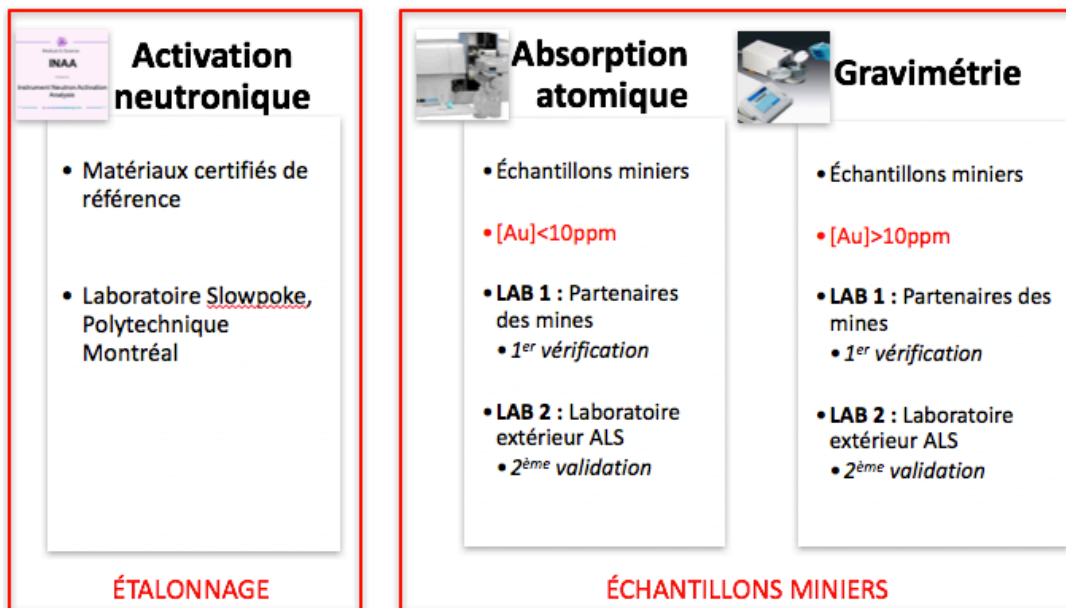


Figure 21: Validation de la technique LIBS en utilisant d'autres méthodes chimiques.

RÉSULTATS ET DISCUSSION SUR LES MESURES ET VALIDATION DE LA CONCENTRATION EN OR AVEC LA TECHNIQUE LIBS

ANALYSE CHIMIQUE CONVENTIONNELLE DE L'OR PAR LES LABORATOIRES EXTERNES AU PROJET

Tel qu'indiqué précédemment, les échantillons miniers sont analysés dans les laboratoires sous forme de poudre fine. Au total, 25 échantillons rocheux à tout venant, représentatifs

des différentes lithologies des mines partenaires, ont été analysés par analyse chimique conventionnelle. La première analyse a été faite avec le laboratoire partenaire des mines (LAB 1) lors des stages en entreprise sur une poudre homogénéisée provenant de la pulvérisation de la moitié de l'échantillon rocheux prélevé. La deuxième moitié de ces échantillons a été analysée avec la technique LIBS puis ont été envoyée à l'analyse chimique conventionnelle (broyage, pulvérisation et pyroanalyse) au laboratoire ALS à Val-d'Or (LAB 2).

Il est important de rappeler que le matériel a été analysé sous forme de poudre par analyse chimique conventionnelle (pyroanalyse-absorption atomique) par deux laboratoires différents permettant ainsi une homogénéisation et une meilleure représentativité du matériel. Cependant, le LAB 1 a analysé une poudre homogène différente du LAB ALS pour chaque échantillon rocheux.

Le **Tableau 7** rapporte les résultats de l'analyse LIBS sur les roches provenant des mines partenaires au projet et permet donc de faire la synthèse suivante :

- Canadian Malartic – Lapa - Goldex : Les deux laboratoires ont une concentration en or similaire (écart type relatif < 100%), ce qui laisse supposer une répétabilité des mesures possibles avec le LIBS. Cependant, la mine Canadian Malartic n'a qu'un seul échantillon analysé et ne peut donc pas être généralisée.
- LaRonde - Westwood - Casa Berardi : ces trois mines présentent des résultats plus variés. En effet, il semble que pour certains échantillons, l'écart entre les deux mesures soit très important :
 - Le matériel analysé par les deux laboratoires n'est pas identique et la minéralisation peut être présente en plus grande majorité dans un des deux sacs d'échantillons.
 - La distribution de l'or au sein de ces mines est plus hétérogène.

Dans la **Figure 22 A**, l'écart type relatif présente de grandes valeurs (supérieures à 500%) sur les concentrations en or faibles (inférieures à 1 ppm) et assez fortes (supérieur à 100 ppm). Ces différences de résultats provenant de l'analyse chimique conventionnelle montrent déjà une grande hétérogénéité de l'or pouvant être très importante, d'autant plus pour les faibles concentrations et les très fortes concentrations.

Tableau 7: Échantillons miniers rocheux analysés par analyse chimique conventionnelle par deux laboratoires externes (LAB1 et LAB ALS) et avec le LIBS en utilisant les courbes d'étalonnages mises en place par Rifai Kheireddine (Rifai et al., 2017) et en suivant le protocole expliqué dans la partie « Mesure de l'or par la technique du LIBS », (les valeurs rouges correspondent aux valeurs en relation avec les mesures LIBS, les cellules surlignées en jaunes correspondent aux échantillons dont l'écart type relatif du LIBS est supérieur à celui des laboratoires).

	Teneur (ppm)			Écart type relative %			Étalonnage	Gîte	
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)	Lab ALS vs Lab 1	Comparaison	Lab ext. vs LIBS			
	Lab ALS Roche entière ¼ de carotte	Lab part. mine 1½ sac ½ carotte	Roches entière	Pulpes		Roche			
LAR-10	2,05	4,49	3,8	-54,3	>	-15,37	Silice	VMS	
LAR-14	0,31	2,09	2,64	-85,2	>	26,32	Silice		
LAR-15	20	3,97	22,72	403,8	>	13,60	Fer-Soufre		
LAR-37	1,7	0,44	2,79	286,4	>	64,12	Fer-Soufre		
LAR-19	5,1	13,68	8,98	-62,7	>	-34,36	Silice		
LAR-45	0,22	2,11	1,18	-89,6	>	-44,08	Silice		
WEST-25-1	127,5	5,65	159,9	2156,6	>	25,41	Fer-Soufre	VMS	
WEST-15	1,58	25	4,2	-93,7	>	-83,20	Silice		
WEST-16	99,5	4,5	72,6	2111,1	>	-27,04	Fer-Soufre	Filonien	
WEST-14	1,25	4,3	7,3	-70,93	>	69,77	Silice		
WEST-19	1,08	2	1,6	-46	>	-20	Silice	VMS	
WEST-25-2	1,47	5,65	4,1	-74,0	>	-27,43	Silice		
WEST-30	2,56	1,25	4,1	104,8	>	60,16	Silice		
GOL-69	0,05	1,21	1,91	-95,9	>	57,85	Silice	Filonien	
GOL-70	0,78	2,35	2,41	-66,8	>	2,55	Silice		
GOL-74	1,7	1,09	1,8	56,0	<	65,14	Silice		
	Nombre de tirs non représentatif de la surface: distribution de l'or hétérogène								
MAL-43-1	0,32	0,86	3,65	-62,8	<	324,42	Silice	Porphyre	
	Limite de détection du LIBS								
LAP-20	1,44	4,778	16,5	-69,9	<	245,33	Silice	Filonien-lentille biotite et zone tabulaire	
	Nombre de tirs non représentatif de la surface: distribution de l'or hétérogène								
LAP-24-2	0,5	16,795	2,69	-97,0	>	-83,98	Fer-Soufre		
LAP-30	0,6	0,99	6,55	-39,4	<	561,62	Fer-Soufre		
	Limite de détection du LIBS								
LAP-34	1,05	3,9	6,81	-73,1	<	74,62	Fer-Soufre		
	DSR relativement proche								
CASBER-17	40,5	5,28	1,03	667,0	>	-80,49	Fer-Soufre	Filonien	
CASBER-22	8,39	7,32	1,15	14,6	<	-84,29	Fer-Soufre		
	Étalonnage pas forcément adéquat								
CASBER-18-1	8,54	4,25	0,39	100,9	>	-90,82	Fer-Soufre		
CASBER-18-2	15,75	4,25	2,15	270,6	>	-49,41	Fer-Soufre		

La **Figure 22 B** montre l'écart type relatif en fonction des mines et de l'étalonnage. Tout d'abord, il est possible de remarquer que les échantillons ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre présentent un écart type important. Ceci laisse supposer que la distribution de l'or au sein des échantillons utilisant cette courbe d'étalonnage est plus hétérogène et doit être prise avec précaution. Une première classification des mines est alors possible en se basant sur ce critère d'homogénéité : les mines Westwood, LaRonde et Casa Berardi montrent de grandes et larges variations en termes d'hétérogénéité. À l'opposé, les mines Lapa, Canadian Malartic et Goldex semblent un peu plus homogènes en termes de distribution de l'or.

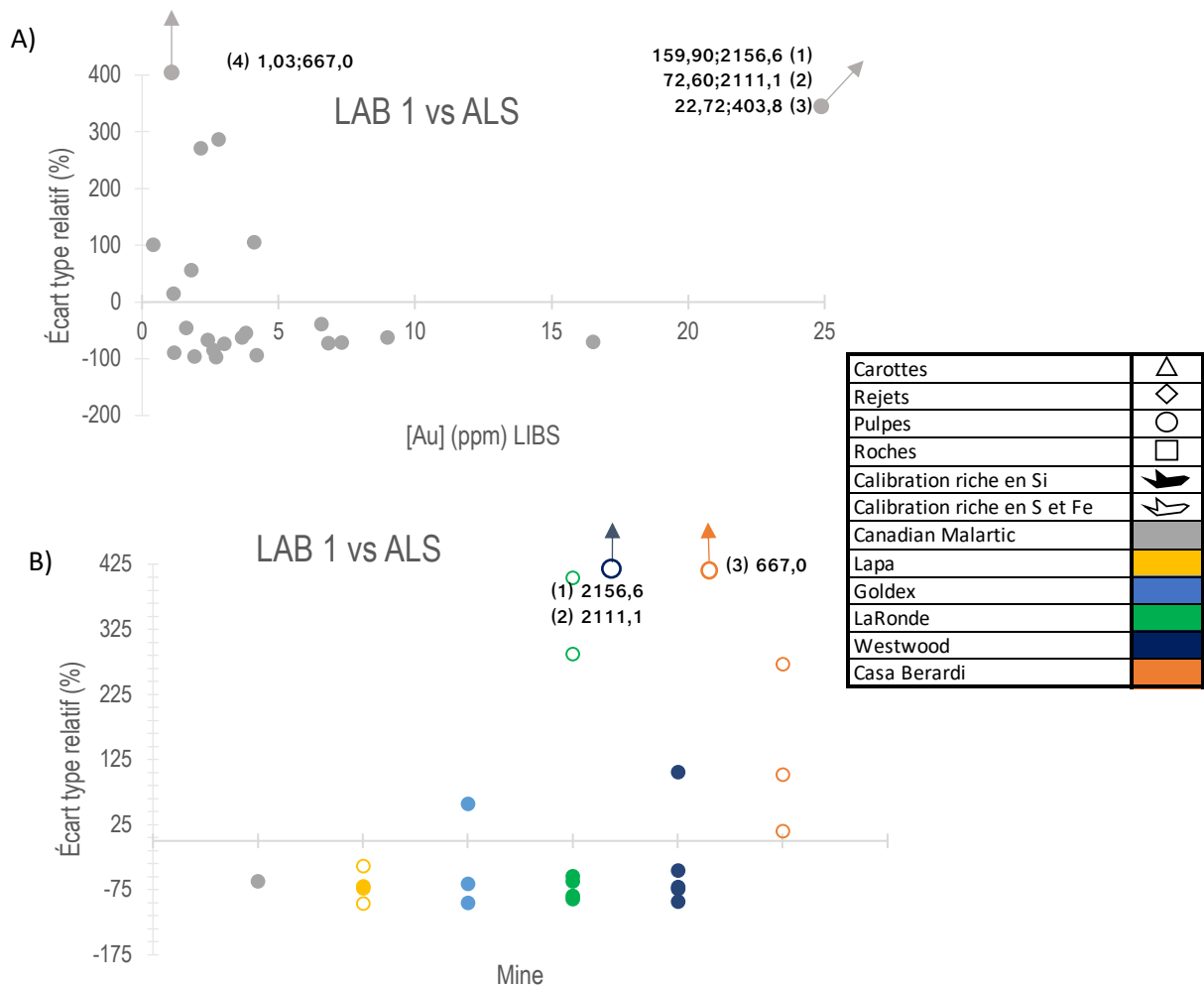


Figure 22: Écart type relatif (%) des résultats obtenus par analyse chimique conventionnelle par les laboratoires partenaires des mines (LAB1) et le laboratoire extérieur au projet ALS chemex (LAB 2). A) Écart type relatif en fonction de la concentration en or. B) Écart type relatif en fonction des mines et de la minéralisation.

Une première hypothèse est possible concernant cette distribution de l'or au sein des mines et pourrait s'expliquer par le mode de mise en place de l'or (minéralisation) inhérente à chaque mine ainsi que par la lithologie présente au sein des sites miniers :

- Mines Lapa, Canadian Malartic, Goldex et Westwood : Sous forme de filons (veines et veinules);
- Mines Westwood et LaRonde : sous forme de sulfure massif volcanogène (VMS);
- Mine Casa Berardi : sous forme de filons, mais avec une lithologie différente des autres mines partenaires de par sa localisation (Nord du Québec).

DISTRIBUTION DE L'OR SELON LES MINES : ANALYSE LIBS

Pour une meilleure compréhension de tous les paramètres étudiés, chaque mine sera ci-après traitée séparément en remontant du sud vers le nord du Québec.

MINE CANADIAN MALARTIC

Tel qu'indiqué précédemment (**Tableau 6**), quatre échantillons ont été analysés au LIBS : un, sous forme de carotte et trois autres sous forme de roches (**Tableau 8**). Cependant, l'échantillon rocheux MAL-2 ne sera pas pris en compte dans cette étude, car aucune comparaison n'a été possible et le résultat obtenu avec le LIBS est inférieur à la limite de détection de l'appareil.

Tableau 8: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Canadian Malartic : LIBS, XRF, étude macroscopique.

Caractérisation									
	Province	Terme Régional			Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux associés à l'or	
		Zone	Sous-Province	Groupe					
MAL-63b MAL-2	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Piché	Filonien	Sédimentaire	6	Quartz, Pyrite, Calcite	
MAL-43-1 MAL-43-2	Supérieure	Volcanique Sud	Pontiac	Pontiac	Porphyre	Volcanique intermédiaire	5		
Calibration Silice			Calibration Ferreuse-Soufre						

	Teneur (ppm)				Écart type relatif (%)			XRF					
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)		LAB1vs ALS	LAB1 vs LIBS	ALS vs LIBS	(%)				ppm	
	ALS Roche entière ¼ de carotte	LAB part. mine 1 ½ sac ½ carotte	Carotte ¼	Roche entière	Pulpes	Carotte/Roche	Roche	Mg O	Al2O3	SiO2	S	Fe2O3	MnO
MAL-63b MAL-2		9,05	7,7	0,20		-17,53		2,23	14,25	63,42	0,24	7,58	704,0
MAL-43-1	0,32	0,86		3,65	-62,79	324,0	1039,4	1,97	9,77	38,56	0,64	4,10	555,5
MAL-43-2	0,37			3,27			785,0	0,46	8,90	55,52	0,07	1,36	183,0
Calibration Silice		Calibration Ferreuse-Soufre											

La comparaison des résultats obtenus par le LIBS avec ceux obtenus par les laboratoires externes n'est pas possible pour cette mine, car seul un échantillon a été analysé par les 2 laboratoires et le LIBS. De plus, ce dernier a une concentration en or pour les 2 laboratoires inférieure au seuil de détection du LIBS.

Trois hypothèses pourraient expliquer ces fortes différences entre les concentrations obtenues :

- L'échantillon a une concentration proche de la limite de détection de l'appareil LIBS ($[Au] < 0,7$ ppm).
- Le type de matériel analysé serait une seconde hypothèse. En effet, les laboratoires travaillent sur des poudres permettant une homogénéisation et une meilleure représentativité de l'ensemble du matériel. Cependant, dans cette mine, l'analyse LIBS n'a été effectuée que sur la roche en tant que telle et pas une pulvérisation de cette dernière. Il n'est donc pas possible de comparer les résultats provenant d'une même forme de matériel.
- Dans le même contexte que la deuxième hypothèse, le LIBS permet une analyse surfacique de l'échantillon alors que les analyses chimiques sont volumiques. Les résultats obtenus avec le LIBS sont donc représentatifs de la surface, mais pas de l'ensemble de l'échantillon dans son intégralité. Cette observation semble montrer la réalité de l'utilisation de la technologie LIBS lorsqu'elle est utilisée sur le terrain. Un futur enjeu à considérer et résoudre serait de minimiser les écarts entre la réalité de la roche et la mesure LIBS.

La meilleure explication pour cette différence de concentration serait une combinaison de ces trois hypothèses.

Cependant, le nombre de données analysées ne permet pas de faire une généralisation. Enfin, l'échantillon de type carotte de forage présentant une lithologie sédimentaire (MAL-63b-macrofaciès 6) montre une répétabilité de la mesure de l'or avec un écart type relatif inférieur à 20 %. Cependant, comme il ne s'agit que d'un seul échantillon, il n'est pas possible de faire une généralisation.

MINE LAPA

Au total, 4 carottes et 5 roches de la mine Lapa (**Tableau 6**) ont été analysées avec la technique LIBS. En regardant les résultats obtenus (**Tableau 9**), un écart type relatif relativement faible (inférieur à 70%) est visible sur le matériel de type carotte entre les résultats obtenus avec le LIBS et le LAB 1. Ce résultat est très prometteur pour la suite du projet.

Cependant, les roches analysées au LIBS présentent un plus grand écart type relatif (compris entre 70-600%) avec le LAB 1 et encore plus important avec le LAB ALS (400-1100%).

Pour rappel, le LAB ALS analyse l'ensemble de la roche qui a auparavant été analysée au LIBS, alors que le LAB 1 analyse la moitié d'un sac d'échantillons ayant préalablement été homogénéisée. Il semble donc inattendu que l'écart entre les résultats avec le LIBS et ceux analysés avec le LAB ALS soient plus importants qu'avec ceux avec le LAB 1. Une première explication possible serait que certaines concentrations obtenues avec le LAB ALS sont en dessous de la limite de détection de l'appareil. Une deuxième explication serait la sous-estimation des concentrations les plus élevées (ex. minerai à 10-15 ppm) avec la méthode par pyroanalyse du LAB ALS.

Afin de remédier à cette sous-évaluation, il faudrait refaire ces analyses par une méthode gravimétrique permettant une meilleure justesse de résultats pour des teneurs en or plus élevées.

Une deuxième explication serait le fait que le LIBS fait une analyse surfacique. En effet, les carottes (30 cm de long sur 4 cm de large et 3 cm de haut) ont une surface d'analyse plus grande que les roches (5-6 cm de long sur 4-5 cm de large et 3-4 cm de haut) permettant une analyse de plus de points et donc une homogénéisation de la concentration en or sur cette surface. D'autre part, il est possible de remarquer, sur le **Tableau 9**, que les échantillons utilisant la courbe d'étalonnage riche en soufre et fer (surlignés en orange), présentent la géochimie suivante : $[\text{SiO}_2] < 40\%$ et un $[\text{Mn}] > 1000$ ppm, et inversement pour une utilisation de la courbe d'étalonnage riche en silice (surlignés en vert). Ces observations permettent de faciliter le choix de la courbe d'étalonnage LIBS à utiliser en utilisant ces résultats quantitatifs.

Tableau 9: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Lapa : LIBS, XRF, étude macroscopique.

Caractérisation							
Terme régional				Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux associés à l'or
Province	Zone	Sous-Province	Groupe				
LAP-20	Supérieure	Volcanique Sud	Pontiac	Pontiac	Filonien-lentille biotite et zone tabulaire	5	Volcanique intermédiaire
LAP-9							Quartz, Arsénopyrite, Pyrite
LAP-19							Quartz, Biotite, Arsénopyrite, Pyrrhotite
LAP-24-2							Quartz, Arsénopyrite, Pyrite
LAP-30							Quartz, Arsénopyrite, Biotite, Pyrrhotite, Pyrite
LAP-34	Quartz, Pyrite, Carbonate, Potassium, Soufre						
LAP-5	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Piché	Filonien-lentille biotite et zone tabulaire	6	Quartz, Arsénopyrite, Pyrrhotite
LAP-10							Quartz, Arsénopyrite, Pyrite, Biotite
LAP-12							Quartz, Arsénopyrite, Pyrite, Pyrrhotite

	Teneur (ppm)				Écart type relatif (%)			XRF					
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)		LAB ALS vs LAB 1	LAB1 vs LIBS	ALS VS LIBS	(%)					ppm
	LAB ALS Roche entière ¼ de carotte	LAB part. mine 1 ½ sac ½ carotte	Carotte ¼	Roches entières	Pulpes	Carotte/Roche	Roches	MgO	Al2O3	SiO2	S	Fe2O3	MnO
LAP-20	1,44	4,78		16,5	-69,9	245,3	1045,8	1,27	7,70	59,36	0,11	2,17	276,0
LAP-9		23,9	7,9			-66,9							
LAP-19		5,81		2,97		-48,9		8,73	7,24	32,85	0,06	14,92	1092,7
LAP-24-2	0,5	16,79		2,69	-97,0	-84,0	438,0	11,63	4,10	34,45	0,00	10,77	1123,9
LAP-30	0,6	0,99		6,55	-39,4	561,6	991,7	11,56	4,26	34,09	0,05	11,93	1047,8
LAP-34	1,05	3,9		6,81	-73,1	74,6	548,6	8,29	5,82	29,57	0,31	8,84	1320,2
LAP-5		8,87	6,6			-25,6							
LAP-10		46,1	24,9			-46,0							
LAP-12		21	9			-57,1							
	Calibration Silice		Calibration Ferreuse-Soufre										

MINE GOLDEX

Au total, 1 carotte et 6 roches de la mine Goldex (**Tableau 6**) ont été analysées avec la technique LIBS (**Tableau 10**). Tout comme pour les deux mines précédentes, l'écart type relatif obtenu sur la carotte se trouve dans la même gamme de valeurs que celles obtenues entre les deux laboratoires.

En se concentrant maintenant sur les échantillons rocheux, 3 des 6 roches analysées n'ont pu être étudiées qu'avec la technique LIBS et présentent une concentration proche, voire en dessous, de la limite de détection. Elles ne seront donc pas discutées dans ce mémoire de maîtrise.

Les mêmes remarques sur les résultats obtenus avec la mine Lapa sont également applicables pour la mine Goldex, à savoir la différence de résultats obtenus avec le LIBS est plus importante avec le laboratoire ALS qu'avec le LAB1. Pareillement, les deux notes suivantes pourraient expliquer ces différences dans les résultats :

- Le LIBS permet une analyse surfacique.
- Le LAB ALS a obtenu une concentration en dessous de la limite de détection de l'appareil LIBS sur 2 des 3 roches analysées. Un réplica d'analyse par les laboratoires pourrait permettre de valider le résultat d'une des deux analyses obtenues.

Cependant, il est à noter que la seule roche ayant obtenu une concentration supérieure à la limite de détection du LIBS par les deux laboratoires présente des résultats très prometteurs, à savoir un écart type relatif inférieur à 70%, bien souvent inférieur à l'écart type relatif entre les deux laboratoires utilisant le même protocole expérimental.

Tout comme pour Canadian Malartic, il est difficile de faire une généralisation en raison du nombre d'échantillons analysés.

Tableau 10: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Goldex: LIBS, XRF, étude macroscopique.

				Caractérisation				
Terme Régionale				Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux	
Province	Zone	Sous-Province	Groupe					
GOL-26	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Malartic	Filonien	Volcanique intermédiaire	4	Quartz, Tourmaline, Ankérite, Chlorite, Pyrite, Albite, Hématite
GOL-3								Quartz, Tourmaline, Pyrite, Carbonate Albite
GOL-6								Quartz, Tourmaline, Pyrite, Chlorite, Albite
GOL-17								Quartz, Tourmaline, Pyrite, Albite
GOL-69								Quartz, Tourmaline, Pyrite, Chlorite
GOL-70								Quartz, Tourmaline, Pyrite
GOL-74								Quartz, Tourmaline, Pyrite, Chlorite
Calibration Silice		Calibration Ferreuse-Soufre						

	Teneur (ppm)				Écart type relatif (%)			XRF						
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)		LAB ALS vs LAB 1	LAB1 vs LIBS	ALS VS LIBS	(%)					ppm	
	LAB ALS Roche entière ¼ de carotte	LAB part. mine 1 ½ sac ½ carotte	Carotte ¼	Roches entières	Pulpes	Carotte/Roche	Roches	MgO	Al2O3	SiO2	S	Fe2O3	MnO	
GOL-26		11,95	1,14			-90,5								
GOL-3				0,70										
GOL-6				0,74										
GOL-17				0,80										
GOL-69	0,05	1,21		1,91	-95,9	57,7	3717,4	0,47	11,67	40,78	0,06	4,42	450,1	
GOL-70	0,78	2,35		2,41	-66,8	2,4	208,5	0,61	11,57	44,78	0,28	0,73	192,3	
GOL-74	1,7	1,09		1,80	56,0	65,3	6,0	0,45	9,28	45,36	1,68	1,09	205,6	

MINE LARONDE

La mine LaRonde est celle qui a le plus d'échantillons analysés (**Tableau 6**), avec un total de 19, dont 4 carottes et 9 roches.

Afin de savoir quelle courbe d'étalonnage utiliser, l'analyse géochimique quantitative avec le XRF (**Tableau 11**) montre qu'une combinaison de paramètres est nécessaire :

- Calibration riche en silice : $[\text{SiO}_2] < 40 \%$
- Calibration riche en fer et soufre (Ferreuse-Soufre) : $[\text{S}] < 10 \%$ et $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 20\%$

Tableau 11: Résultats des échantillons de pulpes de la mine LaRonde analysée à la fluorescence X.

	XRF					
	MgO	Al ₂ O ₃	(%) SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	ppm MnO
LAR-29	5,22	14,08	65,92	5,67	15,91	8,7
LAR-30	4,07	14,28	63,67	5,01	15,37	8,4
LAR-33	3,00	13,96	73,01	5,04	11,97	10,7
LAR-2						
LAR-4						
LAR-9						
LAR-10	1,84	8,84	59,76	4,30	14,43	153,5
LAR-14	0,87	15,73	40,52	3,41	11,30	14,1
LAR-15	2,76	14,87	65,19	4,80	12,40	230,2
LAR-37	4,71	12,43	35,81	12,10	32,94	314,3
LAR-24	5,67	11,24	73,12	10,53	21,46	3,8
LAR-19	0,70	12,12	53,06	3,11	9,98	47,8
LAR-45	0,29	12,17	52,49	0,21	1,35	1403,0

D'autre part, la mine LaRonde est d'autant plus intéressante que 3 des 4 carottes analysées avec le LIBS ont également pu être étudiées sous deux autres formes : rejets et pulpes. Elle est actuellement la seule de ce projet où cet exercice a été mis en place. Cela permet de déterminer sous quelle forme l'analyse LIBS est la plus représentative du volume analysé (**Tableau 12**). Il semblerait que ce soit les échantillons sous forme de pulpes qui sont le plus proches de ceux retrouvés par le laboratoire, ce qui est normal dû à une homogénéisation du matériel et une meilleure représentativité.

Cependant, les concentrations en or des carottes et rejets sont relativement proches l'une de l'autre. Ceci laisse supposer qu'une analyse surfacique par une autre technique de la

concentration en or sur ces échantillons aurait pour résultats une concentration proche de celle trouvée avec le LIBS sur cette surface.

En ce qui concerne les échantillons rocheux, les résultats obtenus par le LAB ALS doivent servir de référence, car ils correspondent au même matériel analysé par le LIBS (à l'inverse du LAB 1). Les résultats obtenus avec le LIBS sont très prometteurs avec un écart type relatif inférieur à 90% pour les concentrations en or situées au-dessus de la limite de détection par les deux laboratoires.

Tableau 12: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine LaRonde: LIBS, étude macroscopique.

Caractérisation									
Province	Zone	Terme régional		Formation	Groupe	Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux
LAR-29	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Bousquet	Blake river	VMS	Volcanique intermédiaire	2	Pyrite, Quartz Chalcopyrite
LAR-30									Pyrite, Quartz Chalcopyrite
LAR-33									Pyrite, Quartz Chalcopyrite
LAR-2									Pyrite, Sphalérite, Chalcopyrite, Galène, Pyrrhotite
LAR-4									Pyrite, Chalcopyrite
LAR-9									Pyrite, Chalcopyrite
LAR-10									Pyrite
LAR-14									Pyrite, Chalcopyrite, Sphalérite
LAR-15									Pyrite, Chalcopyrite
LAR-37									Pyrite, Chalcopyrite
LAR-24	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Bousquet	Blake river	VMS	Sulfure	3	Pyrite, Sphalérite, Chalcopyrite, Galène, Pyrrhotite
LAR-19									Pyrite, Sphalérite, Chalcopyrite, Galène
LAR-45									Pyrite, Sphalérite, Chalcopyrite, Galène, Pyrrhotite

	Teneur (ppm)						Écart type relatif (%)					
	Laboratoire extérieur			LIBS (même mat. ALS)			LAB ALS ou 1bis vs LAB 1		LAB1 vs LIBS			ALS VS LIBS
	LAB ALS Roche entière ¼ de carotte	LAB part. mine 1 ½ sac ½ carotte	LAB part. mine 1 bis ¼ de carotte	Carotte ¼	Rejet	Pulpes	Roches entières	Pulpes	Carotte/Roche	Rejet	Pulpes	Roches
LAR-29		1,63	1,85	7,2	7,04	1,61		13,50	341,72	331,90	-1,23	
LAR-30		2,99	4,04	10,1	13,46	1,64		35,12	237,79	350,17	-45,15	
LAR-33		53,61	50,07	21,3	49,54	69,5		-6,60	-60,27	-7,59	29,64	
LAR-2		71,86					74,71		3,97			
LAR-4		6,29					8,70		38,31			
LAR-9		27,31					25,70		-5,90			
LAR-10	2,05	4,49					3,80	-54,34	-15,36			85,37
LAR-14	0,31	2,09					2,61	-85,17	24,88			741,94
LAR-15	20	3,97					22,72	403,78	472,21			13,58
LAR-37	1,7	0,44					2,79	286,36	534,11			64,12
LAR-24		4,83		1,1					-77,23			
LAR-19	5,1	13,68					8,98	-62,72	-34,33			76,16
LAR-45	0,22	2,11					1,18	-89,57	-44,21			435,03
	Calibration Silice		Calibration Ferreuse-Soufre									

MINE WESTWOOD

Tel qu'indiqué précédemment, la mine Westwood est similaire en termes de lithologie et minéralisation à la mine LaRonde. Contrairement à cette dernière, elle n'a pas qu'un seul type de minéralisation, mais bien deux, à savoir : filonien et VMS (**Tableau 13**).

Au total, 13 échantillons ont été analysés avec la technique LIBS : 1 carotte et 12 roches (**Tableau 6**).

De manière générale, les mêmes remarques que celles effectuées pour la mine LaRonde s'appliquent pour cette mine :

- La concentration en or obtenue par le LIBS sur la carotte a également un écart type relatif inférieur à 100 % par rapport à celle obtenue avec le LAB 1.
- Tel qu'indiqué précédemment, les résultats de concentration en or obtenus sur les roches avec le LAB ALS sont plus représentatifs que ceux analysés avec le LAB 1. En effet, ces roches ont d'abord été analysées avec le LIBS avant d'être envoyées à pulvérisation au laboratoire ALS afin de subir une pyroanalyse puis une spectroscopie par absorption atomique ou une gravimétrie. C'est donc le même matériel qui a été analysé. À l'exception de quelques cas, l'écart type relatif entre le LAB ALS et le LIBS est inférieur à 100%. Ceci reste dans la gamme avec laquelle les mines ont l'habitude de traiter (répétabilité des mesures selon les deux laboratoires). Cependant, il est possible de remarquer que l'écart type relatif du LIBS est inférieur à 100% avec l'un ou l'autre des laboratoires externes, quand ce n'est pas avec les deux.
- Les mêmes paramètres géochimiques, utilisés à la mine LaRonde, permettent de connaître quelle courbe d'étalonnages devrait être utilisée :
 - Calibration riche en silice avec $[\text{SiO}_2] < 40 \%$ et
 - Calibration riche en fer et soufre (Ferreuse-Soufre) avec $[\text{S}] < 10 \%$ et $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 20\%$.

De même que pour la mine LaRonde, les exceptions peuvent s'expliquer par le fait que :

- Le matériel analysé par les deux laboratoires n'est pas identique et la minéralisation peut être présente en plus grande majorité dans un des deux sacs d'échantillons.
- La réalité de l'utilisation de la technologie LIBS, à savoir une analyse surfacique.

Tableau 13: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Westwood: LIBS, XRF, étude macroscopique.

	Terme régional					Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux
	Province	Zone	Sous-Province	Formation	Groupe				
West-87	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Bousquet	Blake river	Filonien	Volcanique intermédiaire	1	Pyrite-Quartz-Carbonate, (Andésite) Biotite-Chlorite-Carbonate ± Grenat-Séricite-Amphibole
West-10-1			Abitibi	Bousquet	Blake river				Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite
West-10-3			Abitibi	Bousquet	Blake river				Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite
West-10-4	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Bousquet	Blake river	VMS	Volcanique mafique	2	Pyrite, (Basalte) Amphibole, Chlorite, Séricite
West-10-5									Pyrite, Chalcopyrite
West-10-6									Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite
West-14									Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite
West-15	Supérieure	Volcanique Sud	Abitibi	Bousquet	Blake river	VMS	Sulfure	3	Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite
West-16									Pyrite, Chalcopyrite, Sphalérite
West-19									Pyrite, Chalcopyrite, Sphalérite
West-25-1									Pyrite, Chalcopyrite, Sphalérite
West-25-2									Pyrite, Chalcopyrite, Sphalérite
West-30									Pyrite, Quartz, (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite

	Teneur (ppm)				Écart type relatif (%)			XRF							
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)		LAB ALS vs LAB 1	LAB1 vs LIBS	ALS VS LIBS	(%)					ppm		
	LAB ALS	LAB part. mine 1	Carotte ¼	Roches entières	Pulpes	Carotte/Roche	Roches	MgO	Al2O3	SiO2	S	Fe2O3		MnO	
	Roche entière ¼ de carotte	½ sac ½ carotte													
WEST-87		31,15	11,77			-62,2									
WEST-10-1	1475			687,97			-53,4	1,24	9,55	54,55	1,45	6,04	533,1		
WEST-10-3	6100			1674,40			-72,6	3,68	3,87	43,35	5,45	4,79	1562,9		
WEST-10-4	2,96			3,6			21,6	12,38	7,21	7,35	35,93	41,22	521,3		
WEST-10-5	15,55			2,7			-82,6	11,07	7,05	5,23	32,65	31,42	609,6		
WEST-10-6	52,8			4,6			-91,3	13,34	7,13	14,92	42,87	56,01	522,5		
WEST-14	1,25	4,3		7,30	-70,9	69,8	484,0	1,81	6,70	57,42	0,10	1,27	231,8		
WEST-15	1,58	25		4,2	-93,7	-83,2	165,8	0,99	12,54	49,28	3,19	12,23	96,2		
WEST-16	99,5	4,5		72,6	2111,1	1513,3	-27,0	10,19	10,66	12,98	27,44	38,67	655,8		
WEST-19	1,08	2		1,6	-46,0	-20,0	48,1	0,42	3,19	71,97	0,56	3,52	235,6		
WEST-25-1	127,5	5,65		159,9	2156,6	2730,1	25,4	5,24	11,50	32,19	12,09	30,89	461,6		
WEST-25-2	1,47	5,65		3	-74,0	-46,9	104,1	0,72	2,00	48,55	0,35	2,16	2786,9		
WEST-30	2,56	1,25		4,1	104,8	228,0	60,2	0,31	17,66	35,53	1,80	6,76	16,6		

Calibration Silice
Calibration Ferreuse-Soufre

MINE CASA BERARDI

La mine Casa Berardi est différente des autres mines du projet de par sa localisation (Zone Volcanique Nord). Les lithologies sont donc géochimiquement différentes des autres mines partenaires. Par exemple, la concentration en fer y est beaucoup plus importante.

Au total, 7 échantillons ont été analysés : 2 sous forme de carotte et 5 sous forme de roche (**Tableau 6**). Effectivement, la comparaison entre les concentrations en or obtenues par analyse chimique conventionnelle (**Tableau 14**) par les laboratoires externes vient confirmer l'hétérogénéité du minerai à cette mine : l'écart type relatif est, dans la majorité des cas, supérieur à 100%. La répétabilité des mesures n'est donc pas optimale au sein de cette mine, malgré que les analyses chimiques conventionnelles aient été faites sur des poudres permettant une homogénéisation du matériel et une meilleure représentativité.

Malgré cela, les résultats obtenus avec le LIBS sur les roches et les carottes sont très prometteurs pour la suite avec un écart type relatif inférieur à 100%. Cependant, une généralisation ne peut être faite à partir de ces résultats, car le nombre d'échantillons analysés n'est pas suffisant.

En ce qui concerne les courbes d'étalonnages à utiliser, les paramètres correspondent à une combinaison de tous ceux énoncés précédemment :

- Calibration riche en silice : $[\text{SiO}_2] > 40\%$.
- Calibration riche en fer et soufre (Ferreuse-Soufre) : $[\text{S}] > 10\%$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 20\%$ et $[\text{MnO}] > 1000\text{ppm}$.

Tableau 14: Résultats de l'ensemble des études pour les échantillons de la mine Casa Berardi: LIBS, XRF, étude macroscopique.

Caractérisation						
Terme régional			Gîte	Lithologie	Macrofaciès	Minéraux
Province	Zone	Sous-Province				
CASBER-112	Supérieure	Volcanique Nord (interne)	Abitibi	Filonien	Volcanique mafique	7
CASBER-16						7
CASBER-17						7
CASBER-2						9
CASBER-22						9
CASBER-18-1	Supérieure	Volcanique Nord (interne)	Abitibi	Filonien	Sédimentaire	8
CASBER-18-2						8

	Teneur (ppm)				Écart type relatif (%)			XRF					
	Laboratoire extérieur		LIBS (même mat. ALS)		LAB ALS vs LAB 1	LAB1 vs LIBS	ALS VS LIBS	(%)					ppm
	LAB ALS Roche entière ¼ de carotte	LAB part. mine 1 ½ sac ½ carotte	Carotte ¼	Roches entières	Pulpes	Carotte/Roche	Roches	MgO	Al2O3	SiO2	S	Fe2O3	MnO
CASBER-112		14,86	6,8			-54,2		3,77	10,77	68,71	1,97	9,81	1095,0
CASBER-16	1,48			0,31				9,58	6,59	21,91	16,06	52,70	1069,8
CASBER-17	40,5	5,28		1,03	667,0	-80,5							
CASBER-2		45,64	26,5			-41,9							
CASBER-22	8,39	7,32		1,15	14,6	-84,3	-86,3	5,06	11,42	24,72	5,25	7,20	1514,8
CASBER-18-1	8,54	4,25		0,39	100,9	-90,8	-95,4	5,66	4,09	29,29	1,32	29,09	2314,1
CASBER-18-2	15,75	4,25		2,15	270,6	-49,4	-86,3	4,32	2,59	51,98	1,35	1,53	1940,9
		Calibration Silice	Calibration Ferreuse-Soufre										

SYNTHÈSE ET CONCLUSION DES ANALYSES AVEC LE LIBS

Suite aux résultats obtenus au sein de chaque mine, cette partie du chapitre s'attardera à présenter les récurrences, ou non, sur l'ensemble des mines partenaires. Dans un premier temps, un graphe (**Figure 23A**) rapporte l'écart type relatif par mine en tenant compte de la forme (carottes-pulpes-rejets avec le LAB 1 ; roche avec le LAB ALS) et de l'étalonnage. Par la suite, les **Figure 23B et C** permettent de comparer les résultats obtenus par LIBS versus les autres laboratoires en tenant compte de ces mêmes paramètres. Dans ces figures, les échantillons ayant une concentration en or inférieure à la limite de détection de l'appareil LIBS ($[Au] < 0,7$ ppm) ont été retirés en raison de ce seuil.

Tout d'abord, en se fiant à la **Figure 23A**, il est possible de retrouver une distribution de l'or plus hétérogène dans le minerai des mines Lapa, Westwood et LaRonde, indépendamment de la courbe d'étalonnage utilisée. Contrairement à ce qui a été vu précédemment, il semble que la mine Casa Berardi possède un écart type relatif plus restreint, témoignant d'une répétabilité des résultats. Pour la majorité des échantillons, l'écart type relatif entre les résultats du laboratoire partenaire des mines et du LIBS se trouve dans la même gamme que ceux entre les deux laboratoires utilisant les mêmes analyses chimiques conventionnelles (inférieur à 100 %).

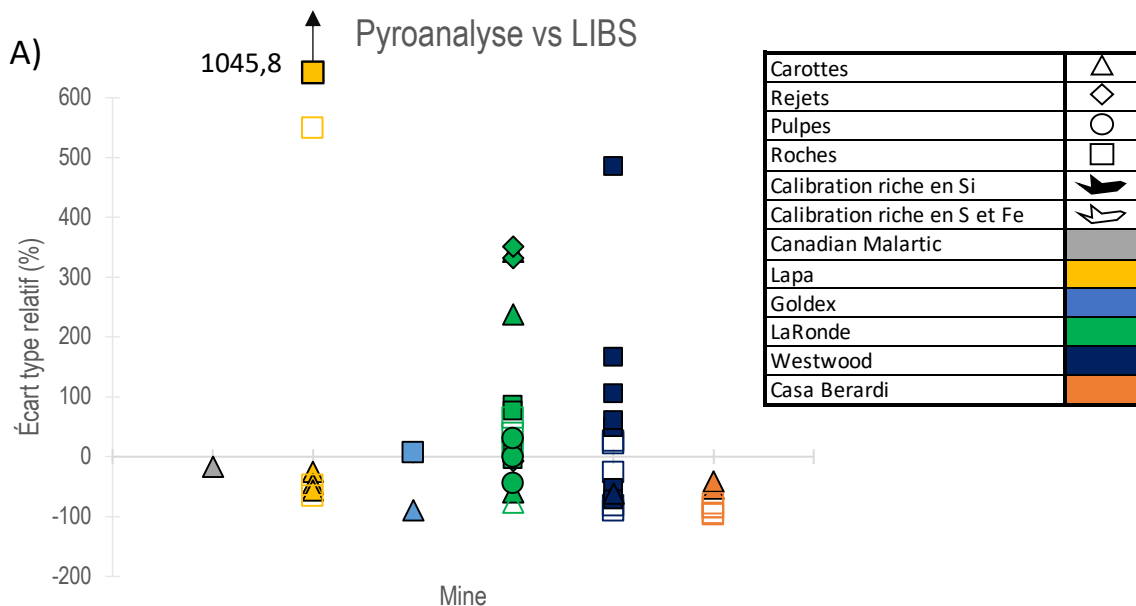
Toutefois, ces résultats peuvent s'expliquer en partie par le caractère hétérogène de la distribution de l'or ou encore par la stratégie d'échantillonnage avec le LIBS. En effet, ce dernier fait une analyse surfacique, laquelle est comparée à une étude volumique menée par les laboratoires. Afin de résoudre les écarts observés, il faut considérer :

- Les contraintes physiques de l'appareil, à savoir la taille du faisceau versus la surface analysée.
- La forme du matériel analysé, à savoir sur roches et carottes en majorité, hétérogène, différente des poudres, apportant le caractère homogène à l'analyse.

La **Figure 23B** permet de comparer la concentration en or obtenue sur les carottes-rejets et pulpes par le LIBS et le LAB 1. Bien que dans l'ensemble, les résultats soient très prometteurs pour la suite du projet, il est possible de remarquer une sous-évaluation des résultats obtenus avec le LIBS par rapport à ceux du LAB 1 (inférieure à la droite 1 :1). La **Figure 23C** permet de comparer la concentration en or obtenue sur les roches par le LIBS

et le LAB ALS selon les mines et l'étalonnage utilisé. Là encore, les résultats sont très prometteurs, situés aux alentours de la droite 1 :1.

Cependant, il est également possible de remarquer une sous-évaluation des teneurs en or obtenues par LIBS par rapport à ceux du LAB ALS sur les échantillons rocheux ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre. Cette dernière pourrait possiblement être palliée en ne prenant pas en compte les concentrations inférieures à la limite de détection de l'appareil lorsque la moyenne de l'ensemble des tirs LIBS sur l'échantillon est faite. L'étude actuelle calcule la moyenne de l'or sur la surface en prenant en compte toutes les valeurs tout en substituant les concentrations inférieures à la limite par des 0. Ceci pourrait expliquer cette sous-évaluation. Bien que cette méthode de substitution arbitraire soit souvent utilisée, les données censurées peuvent entraîner un léger biais dans les statistiques (Beaudoin and Dupuis, 2009; Makvandi, 2015; Verbovšek, 2011). Il serait intéressant pour la suite du projet d'utiliser la méthode du « k-nearest neighbours », c'est-à-dire d'associer aux valeurs censurées (teneur d'or en dessous de la limite de détection de l'appareil), la médiane des données correspondantes des voisins k-non censurés les plus proches, où k est supérieur ou égal à 1. La valeur « k » est déterminée en calculant l'erreur entre les valeurs associées et les valeurs originelles (Makvandi, 2015).



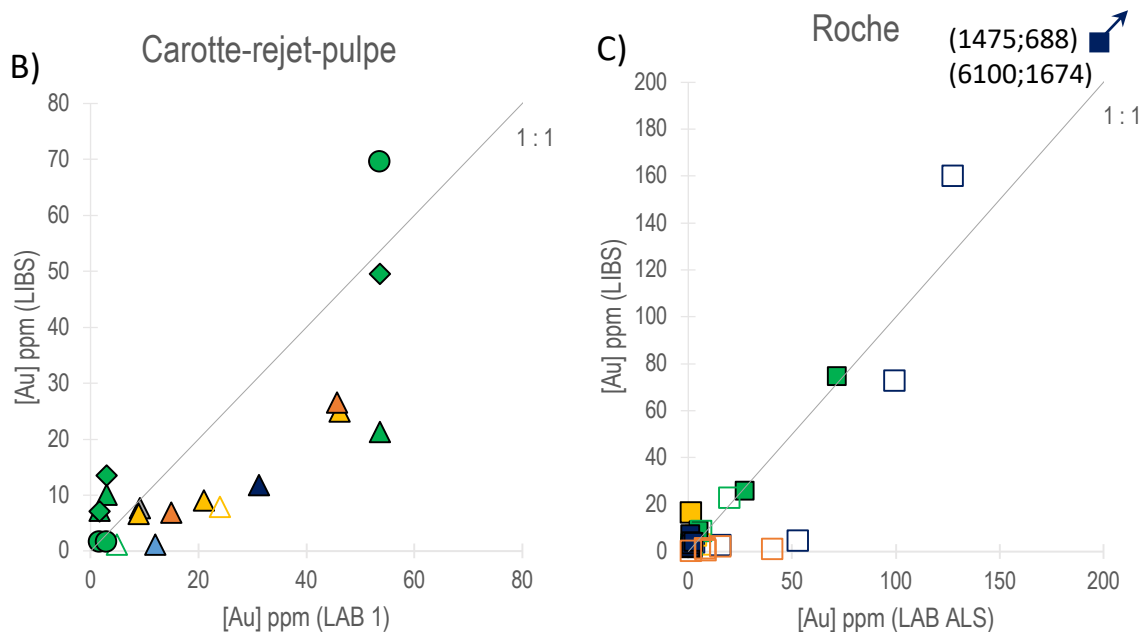


Figure 23: A) Écart type relatif des résultats obtenus avec le LIBS versus ceux du laboratoire partenaire des mines (LAB 1 pour les carottes-rejets-pulpes et LAB ALS pour les roches), selon les matériels et l'étalonnage. B) Concentration en or obtenue avec le LIBS versus celle obtenue avec le LAB 1 sur les carottes-rejets et pulpes selon les mines et l'étalonnage. C) Concentration en or obtenu avec le LIBS versus le LAB ALS sur les roches selon les mines et l'étalonnage utilisés.

Les **Figures 24 A et B** permettent de voir l'évolution de l'écart type relatif avec un accroissement de la concentration en or. Cette figure vient confirmer que le LIBS est une méthode prometteuse pour mesurer la teneur en or. En effet, en comparant avec les résultats obtenus entre les laboratoires (**Figure 22A**), les résultats obtenus avec le LIBS se trouvent bien en dessous de l'intervalle de l'écart type relatif (inférieur à 100 %) déjà utilisé par les mines pour prendre leurs décisions. Il semblerait, cependant, que l'écart type relatif soit plus important pour des gammes de concentration comprises entre 5 et 30 ppm (écart type relatif compris entre 200 et 500 % à une exception près), mais reste toujours compris dans l'intervalle de l'écart type relatif.

Il en est de même pour les trois échantillons ayant été analysés au LIBS sous trois formes différentes : carotte-rejet-pulpes (**Figure 24 B**). Il est possible de remarquer que c'est le matériel étudié sous forme de poudres qui obtient les meilleurs résultats. Cela semble en adéquation avec les précédentes théories :

- La poudre permet une meilleure homogénéité et une meilleure représentativité du matériel.
- C'est sous cette forme que les laboratoires externes font leur analyse. Le caractère surfacique devient donc moins important sous cette forme et la comparaison entre les deux est plus optimale.

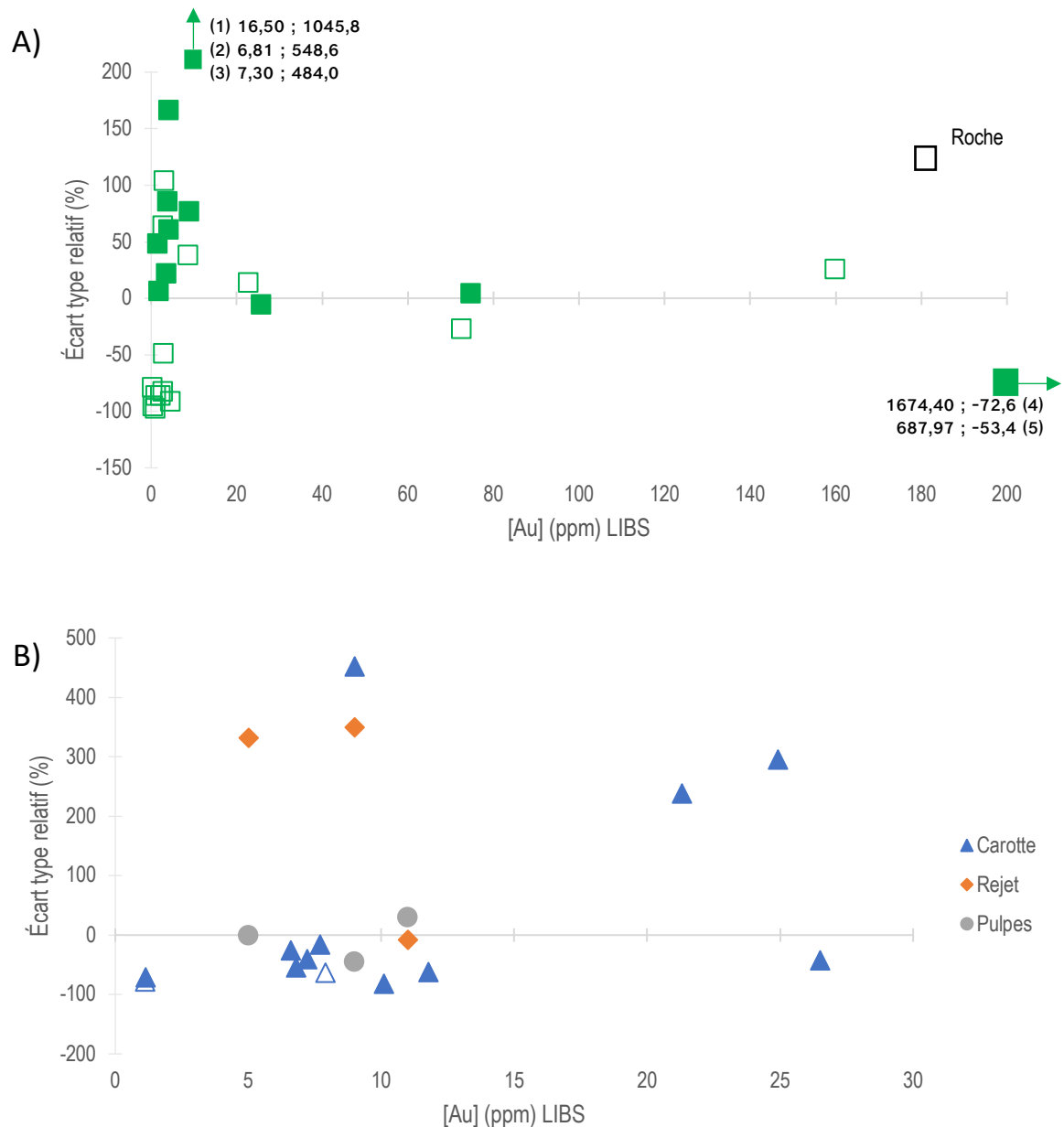


Figure 24: Écart type relatif (%) en fonction de la teneur en or obtenue avec le LIBS A) sur les roches avec les teneurs obtenues par le LAB ALS. B) sur les carottes-rejets et pulpes avec les concentrations obtenues avec le LAB 1.

CONCLUSION

Ce mémoire de maîtrise avait pour objectif d'aider au développement de la technique LIBS en combinant une analyse physique LIBS avec une étude pétrographique et géochimique. Dans un premier temps, la mise en place de deux courbes d'étalonnage a été rendue possible grâce au processus de dopage avec une solution d'or à 1 000 ppm sur des échantillons certifiés de référence (de type poudre) de différentes matrices (riche en silice et riche en fer et soufre) afin d'être représentatives des lithologies rencontrées au sein des mines partenaires. Ces échantillons dopés ont par la suite fait l'objet d'une analyse à l'activation neutronique (AAN). En comparant les résultats obtenus par AAN avec ceux du LIBS, une première comparaison et validation de la technique LIBS a été rendue possible. En effet, l'écart type relatif entre ces deux analyses est, de manière générale, inférieur à 20 %. Toutefois, il devient plus important pour des concentrations faibles se trouvant proches du seuil de détection du LIBS (inférieure à 0,7 ppm).

Dans un second temps, le grand défi rencontré dans ce projet de maîtrise a porté sur l'élaboration d'une nouvelle méthode d'échantillonnage, laquelle n'existait pas encore et qui devait prendre en considération différents paramètres : la lithologie, la minéralogie, l'analyse géochimique par fluorescence X, l'analyse LIBS, la forme du matériel analysé et la courbe d'étalonnage utilisée. À la suite de quoi, les résultats obtenus sont comparés à des analyses géochimiques menées par des laboratoires externes dans le but de valider la technique LIBS.

Suite à l'élaboration et à la mise en place de cette méthodologie, plusieurs informations ont été récoltées et vont être présentées dans les paragraphes suivants.

L'analyse géochimique par fluorescence X a apporté une information géochimique quantitative à l'utilisation des courbes d'étalonnage du LIBS. En effet, lorsque l'échantillon présente une concentration en $[\text{SiO}_2]$ supérieure à 40 %, la courbe d'étalonnage riche en silice est utilisée. Puis lorsqu'un échantillon combine ou possède une concentration en $[\text{S}]$ supérieure à 10 %, en $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ supérieure à 20 % et/ou $[\text{MnO}] > 1000$ ppm, alors la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre (ferreuse-soufre) est utilisée.

Par la suite, il a été possible de comparer les résultats obtenus sur les pulpes minières ayant subi une analyse chimique conventionnelle (pyroanalyse couplée à une spectroscopie par absorption atomique et/ ou gravimétrie) par les deux laboratoires

externes. L'écart type relatif calculé entre ces résultats présente les caractéristiques suivantes :

- Il est inférieur à 100 % pour les échantillons ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en silice du LIBS et cela, quelle que soit la mine.
- Il devient supérieur à 200 % pour les échantillons ayant utilisé la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre pour les mines Casa Berardi, Westwood et LaRonde.

Les géologues et ingénieurs de mines utilisent, pour leur prise de décision, les résultats de concentration en or obtenus par analyse chimique conventionnelle sur les pulpes provenant d'une demi-carotte ou d'un demi-sac d'échantillons. Par exemple, ils utilisent ces résultats pour décider s'ils exploitent ou non le futur chantier (extrapolation à partir des différentes teneurs de tout l'échantillonnage du chantier). Ce projet a analysé la seconde moitié des carottes et des sacs d'échantillons avec le LIBS et le laboratoire ALS (analyse chimique conventionnelle). Les écarts types relatifs, présentés plus haut, sont obtenus sur les teneurs en or mesurées par les deux laboratoires utilisant l'analyse chimique conventionnelle. Bien que certains résultats soient élevés, l'auteur de ce mémoire suppose que les mines prennent leur décision en ayant connaissance de cette disparité de l'or au sein de la minéralisation.

Pour finir, les teneurs en or obtenues avec le LIBS ont été comparées avec les laboratoires externes (carotte-rejets-pulpes avec le laboratoire partenaire des mines, appelé LAB1 ; les roches avec le laboratoire ALS). Les résultats obtenus montrent que la technique LIBS est très prometteuse.

L'écart type relatif est également inférieur à 100 %, indépendamment de la courbe d'étalonnage utilisée, dans la majorité des cas et cela, quelle que soit la forme du matériel analysé, bien qu'il existe quelques exceptions. D'autre part, les 3 pulpes analysées de la mine LaRonde ont un écart type relatif inférieur à 50 %. Ceci laisse supposer que ce type de matériel, permettant une meilleure homogénéisation et donc une meilleure représentativité, permettrait de diminuer l'écart type relatif, d'autant plus que les laboratoires externes travaillent sur ce type de matériel. Cependant, le nombre d'échantillons analysés ne permet pas de faire une généralisation. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en analysant toutes les pulpes provenant des roches ayant été pulvérisées par le laboratoire ALS.

Les résultats obtenus avec le LIBS sur les carottes et les roches présentent une sous-évaluation de la teneur en or par rapport aux résultats obtenus par analyse chimique

conventionnelle. Il semblerait que pour les échantillons rocheux, ce soit les résultats utilisant la courbe d'étalonnage riche en fer et soufre qui présentent cette sous-évaluation. Afin de pallier à ce problème, il serait intéressant d'utiliser la méthode du « k-nearest neighbours » permettant de tenir compte et d'étudier statistiquement les données censurées, c'est-à-dire les teneurs en or situées en dessous de la limite de détection de l'appareil LIBS (Makvandi, 2015).

Il est important de rappeler que le LIBS fait une analyse surfacique de l'échantillon, quelle que soit sa forme. Le résultat obtenu est ensuite comparé avec une analyse volumique menée par les laboratoires externes. Il semble donc normal que l'écart type relatif sur les pulpes soit plus faible et moins variable que pour les roches et les carottes, même si ces derniers sont dans l'intervalle de confiance utilisée actuellement par les mines.

En effet, cet intervalle de confiance (écart type relatif inférieur à 100 %) est dû à la distribution hétérogène de l'or inhérente à chaque mine. Par exemple, la mine Goldex utilise 50 g de matériel pour faire ses analyses géochimiques, en raison d'un effet pépité important au sein de cette dernière, alors que la mine LaRonde n'utilise que 10 g et semble donc plus homogène. Cette différence d'écart entre les mesures LIBS et les laboratoires semble représenter la réalité de l'utilisation de la technologie LIBS. Un futur enjeu à considérer dans ce projet serait de minimiser les écarts entre la réalité de la roche et la mesure LIBS.

Pour finir, il serait intéressant, pour la suite du projet, de réaliser plus de mesures pour valider les tendances observées à ce jour et de comparer les résultats obtenus avec le LIBS avec une autre technique surfacique permettant une autre validation de cette technique déjà prometteuse. La micro-fluorescence X ou micro-XRF est un appareil présent à l'Université Laval et pourrait permettre de faire cette comparaison surfacique. Un autre enjeu à considérer et à résoudre serait de minimiser les écarts entre la réalité de la roche et le mesure LIBS.

BIBLIOGRAPHIE

- Andrew, B.S., Barker, S.L.L., 2018. Determination of carbonate vein chemistry using portable X-ray fluorescence and its application to mineral exploration. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 18, 85–93. doi:10.1144/geochem2016-011
- Battaini, P., Bemporad, E., De Felicis, D., 2013. The fire assay reloaded. *Gold Bull.* 47, 9–20. doi:10.1007/s13404-013-0101-1
- Beaudoin, G., Dupuis, C., 2009. Iron-oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Explor. iron oxide copper-gold Depos. Canada Glob. Analog.* 20, 107–121.
- Belzile, E., Gignac, L.-P., 2011. Update resources and reserves estimates for the Canadian Malartic Project, Malartic, Québec, NI 43-101, Technical report prepared by Belzile Solutions Inc and G Mining Services on behalf of Osisko Mining Corporation.
- Brand, N.W., Brand, C.J., 2014. Performance comparison of portable XRF instruments. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 14, 125–138. doi:10.1144/geochem2012-172
- Chown, E.H., Daigneault, R., Mueller, W., Mortensen, J.K., 1992. Tectonic evolution of the Northern Volcanic Zone, Abitibi belt, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* 29, 2211–2225. doi:10.1139/e92-175
- Constantin, M., 2009. Trace Element Data for Gold, Iridium and Silver in Seventy Geochemical Reference Materials. *Geostand. Geoanalytical Res.* 33, 115–132. doi:10.1111/j.1751-908X.2009.00906.x
- Constantin, M., 2006. Determination of Au, Ir and thirty-two other elements in twelve geochemical reference materials by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 267, 407–414. doi:10.1007/s10967-006-0063-3
- De Souza, S., Dubé, B., McNicoll, V.J., Dupuis, C., Mercier-Langevin, P., Creaser, R.A., Kjarsgaard, I.M., 2015. Geology, hydrothermal alteration, and genesis of the world-class Canadian Malartic stockwork-disseminated Archean gold deposit, Abitibi, Quebec. doi:10.4095/296633
- Fayol, N., Jébrak, M., Harris, L.B., 2016. The magnetic signature of Neoproterozoic alkaline intrusions and their related gold deposits: Significance and exploration implications. *Precambrian Res.* 283, 13–23. doi:10.1016/j.precamres.2016.07.009
- Figueroa-Cisterna, J., Bagur-González, M.G., Morales-Ruano, S., Carrillo-Rosúa, J., Martín-Peinado, F., 2011. The use of a combined portable X ray fluorescence and multivariate statistical methods to assess a validated macroscopic rock samples classification in an ore exploration survey. *Talanta* 85, 2307–2315.
- Fisher, L., 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 Explor. Environ. Anal.* 14, 149–159. doi:10.1144/geochem2012-158
- Gazley, M.F., Duclaux, G., Fisher, L.A., de Beer, S., Smith, P., Taylor, M., Swanson, R., Hough, R.M., Cleverley, J.S., 2011. 3D visualisation of portable X-ray fluorescence data to improve geological understanding and predict metallurgical performance at Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Appl. Earth Sci.* 120, 88–96.
- Gazley, M.F., Duclaux, G., Fisher, L.A., Tutt, C.M., Latham, A.R., Hough, R.M., De Beer, S.J., Taylor, M.D., 2015. A comprehensive approach to understanding ore deposits using portable X-ray fluorescence (pXRF) data at the Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 15, 113–124. doi:10.1144/geochem2014-280
- Gazley, M.F., Tutt, C.M., Brisbout, L.I., Fisher, L.A., Duclaux, G., 2014. Application of portable X-ray fluorescence analysis to characterize dolerite dykes at the Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 14, 223–231.

doi:10.1144/geochem2014-270

- General Aspects of Trace Analytical Methods—IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques, 1979. *Pure Appl. Chem.* 51, 2243. doi:10.1351/pac197951112243
- Genest, R., Lagueux, J.-F., Robichaud, F., Boily, S., 2012. Technical Report on Production of the M and E Zones at Goldex Mine NTS 32C/04, UTM: 286,065 metres East, 5,330,586 metres North.
- Gervais, D., Roy, C., Thibault, A., Pednault, C., Doucet, D., 2014. Technical report on the mineral resource and mineral reserve estimates for the Canadian Malartic property (compliant with National Instrument 43-101 and Form 43-101F1). Val d'or.
- Gosselin, G., 2005. 2005 LaRonde Mineral Resource & Mineral Reserve Estimate Agnico-Eagle Mines Ltd. LaRonde Division.
- Hall, G., Buchar, A., Bonham-Carter, G., 2011. Quality control assessment of portable XRF analysers: development of standard operating procedures, performance on variable media and recommended uses. CAMIRO Proj. 10E01 Phase II., 218.
- Helt, K., 2012. The Canadian Malartic Deposit: An Example of Oxidized, Intrusion-related Gold Mineralization in the Abitibi Greenstone Belt, Québec, Canada. McGill University.
- Hudyma, M.R., Frenette, P., Leslie, I., 2010. Monitoring Open Stope Caving at Goldex Mine*. Caving 2012-Second Int. Symp. Block Sublevel Caving.
- Jébrak, M., Marcoux, É., 2008. Géologie des ressources minérales. Ministère des ressources naturelles et de la faune, [Québec].
- Kaiser, B., Wright, A., 2008. Draft Bruker XRF spectroscopy user guide: spectral interpretation and sources of interference.
- Kryazhov, A., Panova, S., Kolpakova, N., Pshenichkin, A., 2014. Determination of Au, Pb, Ni and Co in Mineral Raw Materials by Atomic Absorption Spectroscopy with Graphite Furnace. *Procedia Chem.* 10, 437–440. doi:10.1016/j.proche.2014.10.073
- Lacroix, S., Sawyer, E.W., 1998. Géométrie structurale et évolution tectonique de la ceinture de roches vertes de l'Abitibi (partie nord-ouest): l'influence des failles à faible pendage. Dr. en ressources minérales. Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi.
- Le Houillier, R., Rhéaume, N., 1984. La Pyroanalyse De L'or Et De L'argent: La Qualite Et La Composition Des Billes. *Can. Metall. Q.* 23, 427–439. doi:10.1179/cm.1984.23.4.427
- Lemarchand, J., 2012. Les minéralisations filoniennes aurifères du pluton de Bourlamaque (Val-d'Or, Abitibi): synthèse structurale et apports de la datation 40AR/39AR. Université du Québec à Montréal, Montréal.
- Makvandi, S., 2015. Indicator mineral exploration methodologies for VMS deposits using geochemistry and physical characteristics of magnetite. Université Laval.
- Marguí, E., Grieken, R. van (René), 2013. X-ray fluorescence spectrometry and related techniques : an introduction. Momentum Press, New York.
- Marshall, B., 2016. Facts and Figures 2016. *Min. Assoc. Canada's Annu. Flagsh.* 124.
- Mercier-Langevin, P., Hannington, M.D., Dubé, B., Bécu, V., 2011. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits. *Miner. Depos.* 46, 509–539. doi:10.1007/s00126-010-0300-0
- Naturelles, M. de l'Énergie et des R., 2017. Statistique minière-par substance-or [WWW Document]. 2014-2016. URL <http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/statistiques/substance/substance-or.jsp>
- Nguegang-Kamwa, B., Laflamme, M., Constantin, M., Sabsabi, M., Blouin, A., Bouchard, P., Vidal, F., Rifai, K., Castello, M., Fytas, K., 2017. Sampling strategy by statistical analyses of LIBS data in the context of a portable gold analyser, in: Tenth

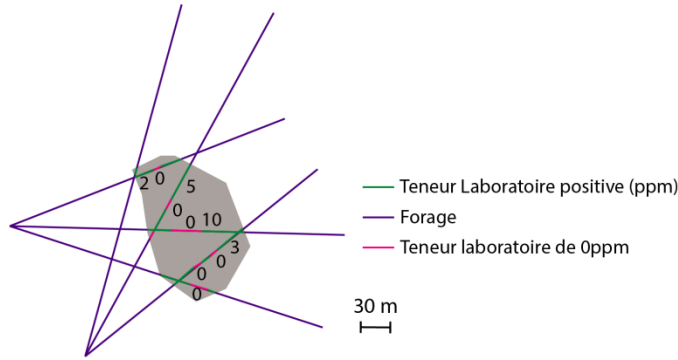
- International Mining Geology Conference. Hobart, Tasmania, p. 081.
- Pilote, P., Guha, J., Daigneault, R., Robert, F., Golightly, J.P., 1990. Contexte structural et minéralisations aurifères des gîtes Casa-Berardi, Abitibi, Québec. *Can. J. Earth Sci.* 27, 1672–1685. doi:10.1139/e90-175
- Rifai, K., 2013. Étude expérimentale des approches pour améliorer la sensibilité de la technique LIBS pour l'analyse des solides et des liquides. Inst. Natl. la Rech. Sci. Université du Québec, Varennes.
- Rifai, K., Laflamme, M., Constantin, M., Sabsabi, M., Blouin, A., Vidal, F., Bouchard, P., 2015. Laser induced breakdown spectroscopy for gold analysis in ore samples, in: *Scix-The Great Scientific Exchange*. Providence, Rhode Island (US).
- Rifai, K., Laflamme, M., Constantin, M., Vidal, F., Sabsabi, M., Blouin, A., Bouchard, P., Fytas, K., Castello, M., Nguengang Kemwa, B., 2017. Analysis of gold in rock samples using laser-induced breakdown spectroscopy: matrix and heterogeneity effects. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 22.
- Rowe, H., Hughes, N., Robinson, K., 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chem. Geol.* 324, 122–131. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.023
- Simard, M., Gaboury, D., Daigneault, R., Mercier-Langevin, P., 2013. Multistage gold mineralization at the Lapa mine, Abitibi Subprovince: insights into auriferous hydrothermal and metasomatic processes in the Cadillac-Larder Lake Fault Zone. *Miner. Depos.* 48, 883–905. doi:10.1007/s00126-013-0466-3
- Smith, E.A., 1913. *The Sampling and Assay of the Precious Metals: comprising Gold, Silver, Platinum, and the Platinum Group Metals in Ores, Bullion, and Products*, Nabu Press. ed. doi:10.1038/093157b0
- Tiekink, E.R.T., Elci, L., Dogan, M., Ahuja, T., Gupta, P.K., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Gold compounds in medicine: Potential anti-tumour agents. *Gold Bull.* 36, 117–124. doi:10.1007/BF03215502
- Vaillant, M. Le, 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. *Soc. Econ. Geol. Inc. Econ. Geol.* 110, 505–530.
- Vaillant, M. Le, Barnes, S.J., Fisher, L.A., Fiorentini, M., Caruso, S., 2014. Use and calibration of portable X-Ray fluorescence analysers: Application to lithochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 14, 199–209.
- Verbovšek, T., 2011. A comparison of parameters below the limit of detection in geochemical analyses by substitution methods = Primerjava ocenitev parametrov pod mejo določljivosti pri geokemičnih analizah z metodo nadomeščanja. *RMZ - Mater. Geoenvironment* 58, 393–404.
- Yergeau, D., Mercier-Langevin, P., Dubé, B., Malo, M., McNicoll, V., Jackson, S.E., Savoie, A., La Rochelle, F., 2015. The Archean Westwood Au deposit, southern Abitibi: telescoped Au-rich VMS and intrusion-related Au systems, in: Dubé, B., Mercier-Langevin, P. (Eds.), *Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the Understanding of Precambrian Lode Gold Deposits and Implications for Exploration*. Commission géologique du Canada, Dossier public 7852, pp. 177–191. doi:10.4095/296638

ANNEXES

Annexe 1: Synthèse permettant de comprendre comment calculer la teneur d'un chantier de mines souterraines : Goldex (à droite avec une approche probabilistique) versus LaRonde (à gauche).

Calcul de la teneur des chantiers

ÉTAPE 1: FORAGES

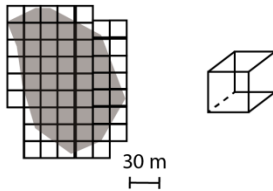


Détermination des ressources en utilisant les données de forage pour créer les enveloppes

ÉTAPE 2: Estimation des réserves

Mine Conventionnelle

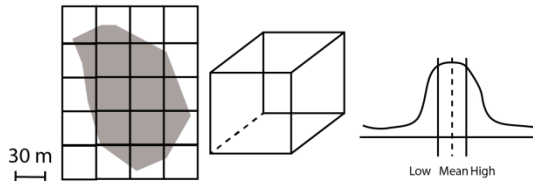
Bloc: 3x3x3 m



Maillage plus serré avec acquisition de donnée pour pouvoir créer un modèle

Mine Goldex

Bloc: 30x30x30 m et Modèle statistique utilisant une loi Normale



Estimer la probabilité d'avoir la teneur de coupure en combinant le modèle avec un variographe:

$$\text{Vol} \times \text{densité} = \text{tonnage du chantier}$$

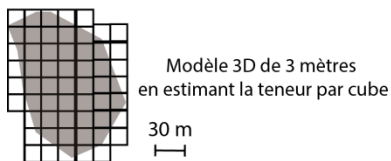
$$30 \times 30 \times 30 \times 2,7 = 73\,000$$

Il faut avoir 100 échantillons pour 27 000 m³ pour avoir une confiance dans la teneur

Donc il faut un 1 échantillon pour 734 tonnes.

ÉTAPE 3: Prise de décision

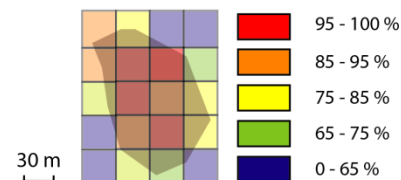
Mine Conventionnelle



Modèle 3D de 3 mètres en estimant la teneur par cube

Mine Goldex

Probabilité que la teneur > teneur de coupure (1,07 g/t)



Un chantier est exploité quand la probabilité dépasse 75 %.

Annexe 2: Protocole expérimental des laboratoires partenaires des mines

De manière générale, les étapes suivantes sont suivies pour obtenir la teneur en or en utilisant une analyse chimique conventionnelle. Le protocole est alors le suivant :

1. Une fois arrivés au laboratoire, les échantillons sont disposés dans des moules métalliques selon un ordre préalablement établi indiqué dans la feuille de rapport d'essai (**Figure 25A**),
2. Ils sont par la suite séchés à 105°C pendant 30 min.
3. Par la suite, les échantillons vont être ensuite broyés et pulvérisés. Avant cela, les carottes de forage subissent une analyse supplémentaire par rapport aux copeaux de forage, roches... : elles sont pesées dans l'eau et dans l'air afin d'obtenir des mesures de gravités. Par la suite, elles vont de nouveau être reséchés à 105°C pendant 30 min.
4. Tous les échantillons entiers sont ensuite écrasés à 70% (Broyage-concassage) passant à une taille de grain de 2mm (**Figure 25B**).
5. Les échantillons broyés sont passés à travers un séparateur de type « Rotary » avec un débit d'alimentation fixe à 8,5 jusqu'à obtenir une masse finale d'environ 250g (**Figure 25C**). Le reste du matériel non utilisé pour l'analyse chimique est appelé « Rejets ».
6. Ces 250g sont par la suite pulvérisée à 85% passant à 75 µm grâce à un anneau pulvérisateur en tungstène (**Figure 25D**). Le matériel obtenu est alors appelé « pulpes » (**Figure 25E**).
7. La pulpe est homogénéisée avec un mélangeur orbital ou en utilisant la méthode manuelle du tapis à 4 coins.

A)



B)



C)



D)



E)



Figure 25: Protocole des laboratoires des mines partenaires. A) Exemple d'entreposage des échantillons sur les pannes en acier inoxydable. B) Instruments permettant de broyer les échantillons. C) Instruments de type Rotary. D) Pulvérisation des échantillons anneau. E) Pulpes obtenues.

8. Après cette homogénéisation, la pulpe peut être étudiée par les différentes analyses chimiques conventionnelles permettant d'obtenir la teneur de l'or. La méthode utilisée est l'extraction par effet feu (pyroanalyse) de 15g de pulpes (**Figure 26A**) et finit par une analyse par spectroscopie par absorption atomique. L'échantillon est mélangé avec un flux de pyroanalyse constitué d'oxyde de plomb, de farine (source de carbone), de borax et d'autres, réactifs (**Figure 26B et C**). Les pulpes vont faire l'objet d'une pyroanalyse (**Figure 26D**) permettant d'obtenir une scorie. En effet, le plomb oxydé va être réduit grâce à une extraction par le feu et en cela va concentrer les métaux précieux avec lui dans le culot (**Figure 26E**). La scorie va par la suite être de nouveau chauffée (**Figure 26F**) entraînant la réoxydation du plomb et la formation d'une bille de métal constitué d'or et d'argent (**Figure 26G**). Par la suite deux méthodes analytiques sont utilisées en fonction de la teneur en or :
 - a. **La spectroscopie à absorption atomique se fait sur tous les échantillons** : 0,5mL d'acide chlorhydrique est ajouté à la perle de métal et transféré dans un tube à essai (**Figure 26H**). Cette dernière est remise dans un bain-marie. Pour finir, une analyse par spectroscopie à absorption atomique (**Figure 26I**) avec un standard s'effectue sur ce mélange pour connaître la teneur en or.
 - b. **Supérieure à 10 ppm, la gravimétrie** : Si la teneur obtenue lors de la première analyse par spectroscopies par absorption atomique est supérieure à 10 ppm, l'étude par gravimétrie est utilisée, en reprenant les différentes étapes de préparation jusqu'à obtenir une nouvelle perle de métal. Cette dernière recuite avec l'acide nitrique est pesée comme de l'or. L'argent, si requis, est déterminé par différence de poids.
9. Afin d'avoir une assurance et un contrôle de la qualité (QAQC), une deuxième étude permet de vérifier les résultats obtenus par le laboratoire. En effet, les duplicatas des échantillons existent sous forme de rejets et pulpes : 100% des pulpes et rejets et 5% des carottes sont réanalysés avec un second laboratoire.

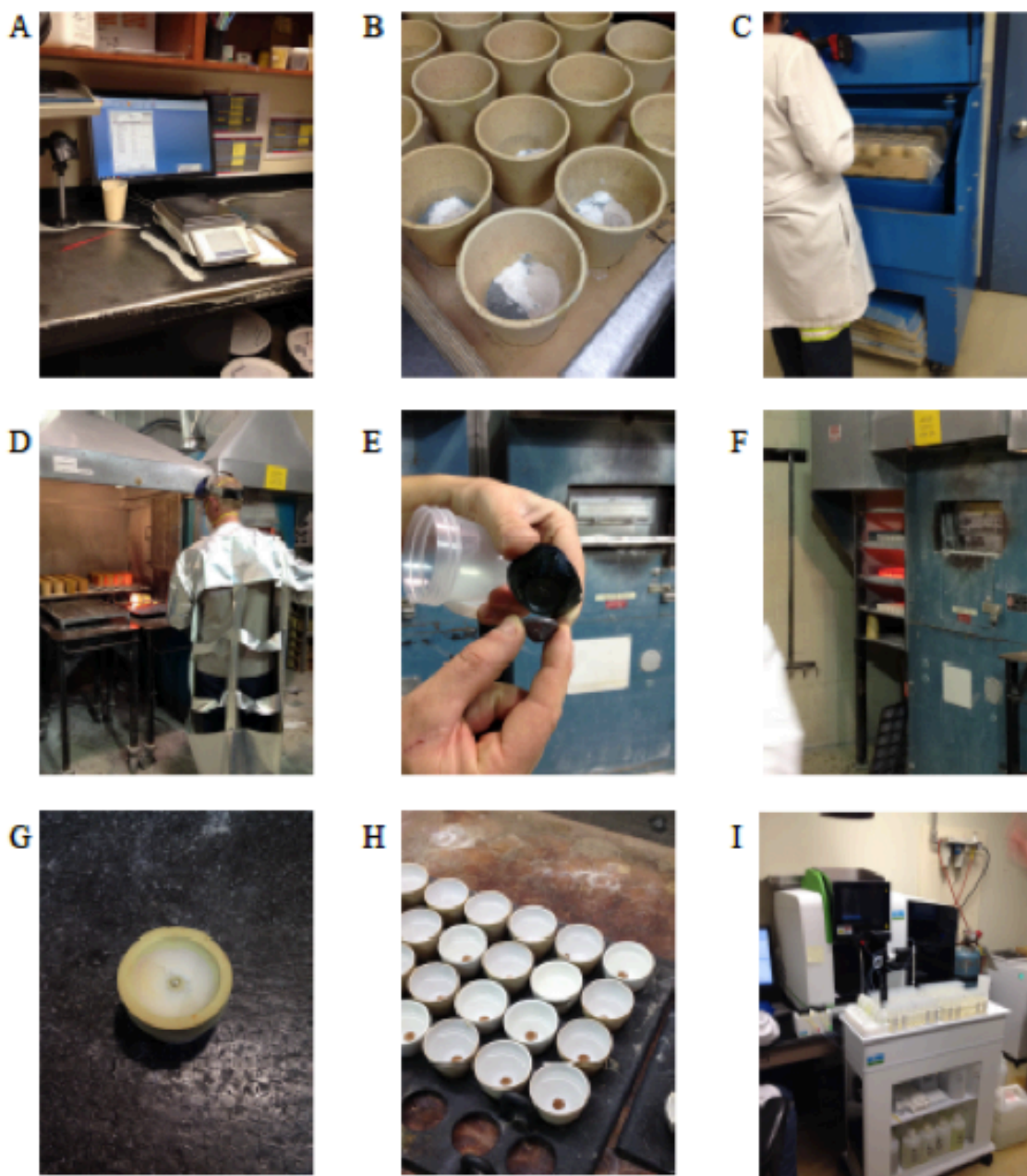
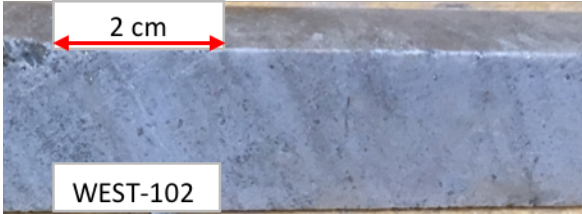

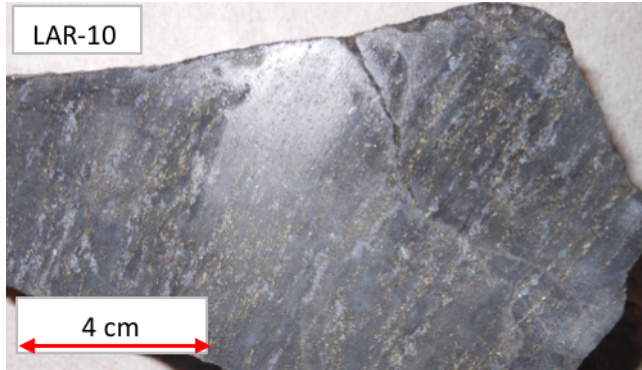
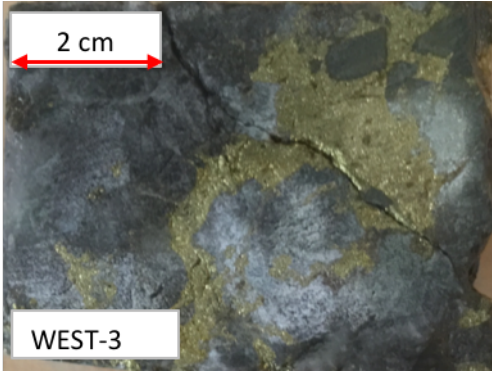
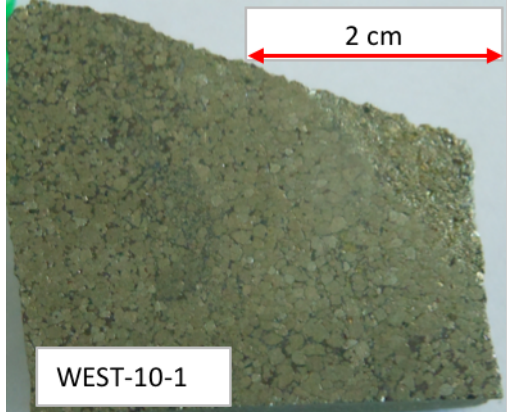
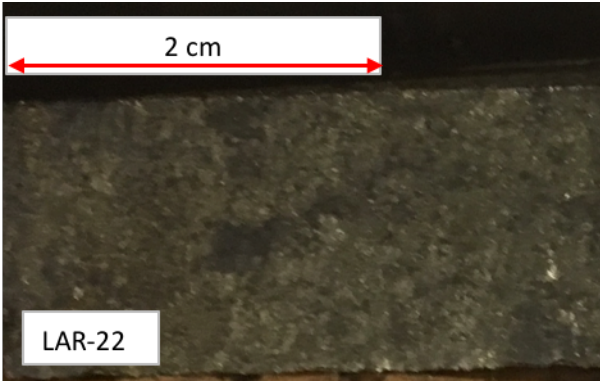


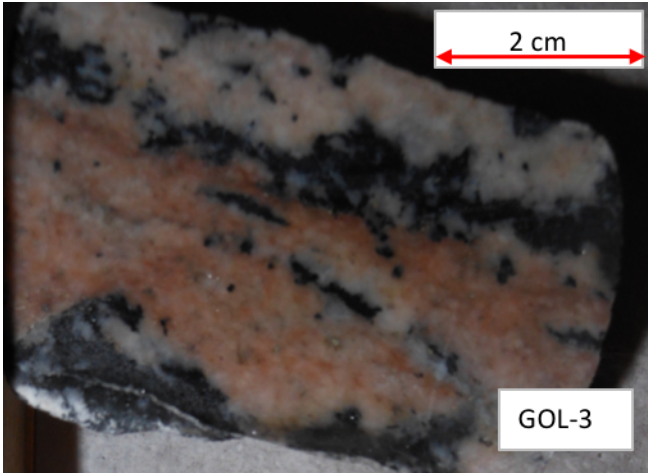
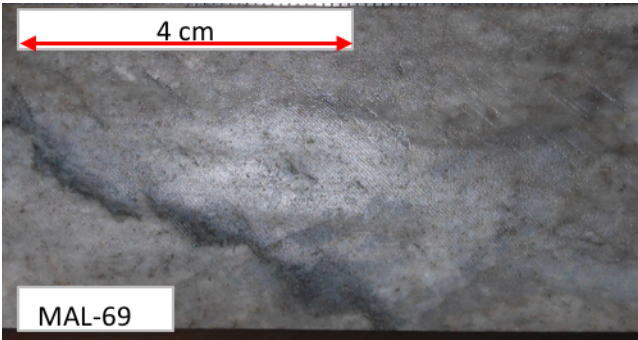
Figure 26: Différentes étapes pour obtenir la teneur d'or à partir de l'analyse à l'absorption atomique. A) Pesée de l'échantillon, B) Ajout d'un flux permettant l'extraction par le feu à l'échantillon pesé, C) Mélangeur permettant d'homogénéiser le mélange, D) Analyse par l'extraction par le feu, E) Concentration des métaux dans le culot appelé « scorie », F) Chauffage de la scorie pour permettant la mise en place de la bille de métal, G) Bille de métal dans un pot en argile H) Ajout d'acide chlorhydrique à la bille de métal, I) Analyse par spectroscopie à absorption atomique.

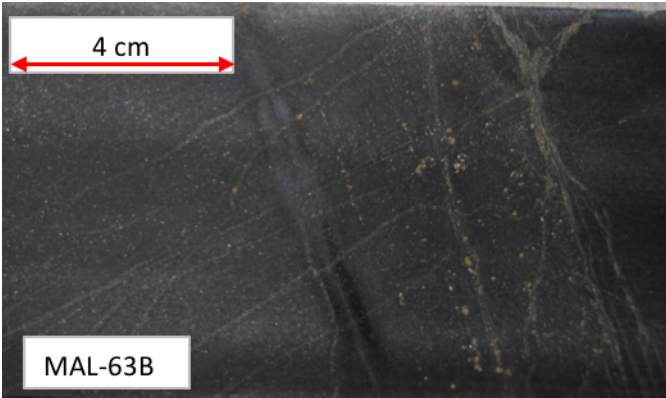
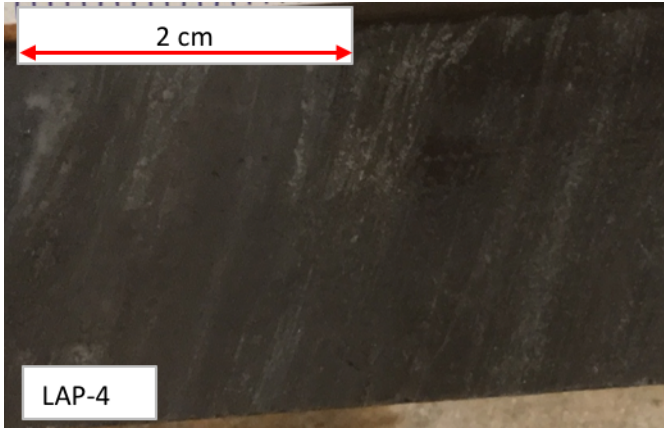
Annexe 3: Macrofaciès établi suite à l'étude macroscopique des échantillons miniers de type carotte et roches.

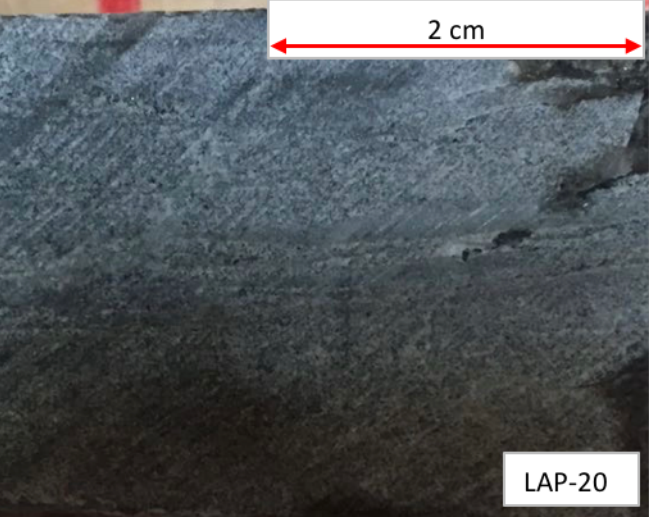
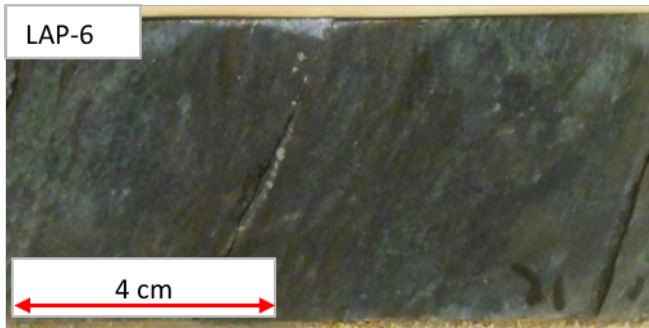
Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
1 : Groupe Blake River, roche volcanique avec minéralisation filonienne veine de quartz et une distribution de l'or hétérogène	Filonien	Hétérogène	Volcanique intermédiaire	Pyrite-Quartz-Carbonate (Andésite) Biotite-Chlorite-Carbonate ± Grenat-Séricite-Amphibole	Fine	 <p>WEST-102</p>
	Filonien	Hétérogène	Volcanique mafique	Pyrite, Quartz, Carbonate, Chalcopryrite, Sphalérite (Basalte) Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite, Grenats	Fine à grossière	 <p>WEST-19</p>

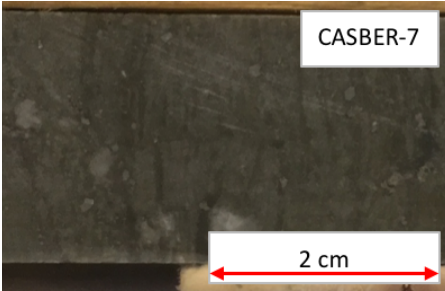

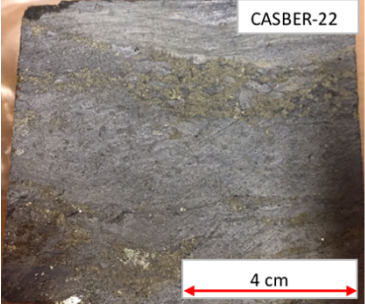
Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
2 : Groupe Blake River, roche volcanique avec minéralisation VMS (sulfure) et une distribution de l'or homogène	VMS	Homogène	Volcanique intermédiaire	Pyrite, Chalcopyrite	Fine à moyenne	 <p>LAR-10</p> <p>4 cm</p>
	VMS	Homogène	Volcanique mafique	Pyrite, Quartz (Basalte), Amphibole, Biotite, Chlorite, Séricite	Fine à moyenne	 <p>2 cm</p> <p>WEST-3</p>

Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
3 : Groupe Blake River, sulfure avec minéralisation VMS (sulfure) et une distribution de l'or homogène	VMS	Homogène	Sulfure	Pyrite, Chalcopyrite	Grossière	
	VMS	Homogène	Sulfure	Pyrite, Sphalérite, Chalcopyrite, Galène, Pyrrhotite, Or visible ou tellure d'argent	Moyenne à grossière	

Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
4 : Groupe Malartic, roche volcanique avec minéralisation filonienne veine de quartz et une distribution de l'or hétérogène	Filonien	Hétérogène	Volcanique intermédiaire	Quartz, Tourmaline, Pyrite, Carbonate Albite	Moyenne à grossière	
5 : Groupe Pontiac, roche volcanique avec minéralisation porphyrique et une distribution de l'or homogène	Porphyre	Homogène	Volcanique intermédiaire	Quartz, Pyrite, Hornblende, Feldspath K	Moyenne à grossière	

Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
6 : Groupe Cadillac, roche sédimentaire avec minéralisation filonienne veine de quartz et une distribution de l'or homogène	Filonien	Homogène	Sédimentaire	Quartz, Pyrite, Calcite	Fine	 <p>MAL-63B</p>
	Filonien	Homogène	Sédimentaire	Quartz, Arsénopyrite, Biotite, Or visible	Fine	 <p>LAP-4</p>

Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
6 : Groupe Cadillac, roche volcanique avec minéralisation de type lentille et une distribution de l'or hétérogène	Lentille biotite et zone tabulaire	Hétérogène	Volcanique intermédiaire	Quartz, Arsénopyrite, Pyrite	Fine à moyenne	
	Lentille biotite et zone tabulaire	Hétérogène	Volcanique mafique	Quartz, Arsénopyrite, Biotite, Pyrrhotite, Pyrite	Fine à moyenne	

Numéro	Gîte	Distribution de l'or	Lithologie	Minéraux	Granulométrie	Photos
7 : Zone volcanique Nord, roche volcanique avec minéralisation filonienne veine de quartz et une distribution de l'or hétérogène	Filonien	Hétérogène	Volcanique mafique	Quartz, Chlorite, Séricite, Pyrite, Arsénopyrite, Pyrrhotite	Fine à grossière	
8 : Zone volcanique Nord, roche sédimentaire avec minéralisation filonienne veine de quartz et une distribution de l'or hétérogène	Filonien	Hétérogène	Sédimentaire	Quartz (chert), Arsénopyrite, Pyrite	Fine à moyenne	
9 : Zone volcanique Nord, roche volcanique avec minéralisation filonienne sulfurée et une distribution de l'or hétérogène	Filonien	Hétérogène	Volcanique mafique	Graphite, Pyrite	Fine à grossière	

Annexe 4: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Canadian Malartic avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Descriptions	Teneur (g/t) Au (g/t)	Grade
MAL-1	Cutting	Sédimentaire Sud est (SE)	-	Poudre/cutting	<0,2	Coupure
MAL-2	Roche	Sédimentaire SE	-	Près de MAL-1	-	-
MAL-3-a	Carotte	Porphyre Nord est (NE)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques quartz-carbonate style stockwerk, pyrite 2% suit les veinules et se retrouve aussi disséminée dans la roche en cristaux xénomorphes et hypidiomorphes, altération en biotite et chlorite .	0,484	MG
MAL-3-b						
MAL-4	Carotte	Porphyre NE	CPO: intrusif porphyrique dioritique moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Intrusif, nature granodioritique, grains < 4mm, trace pyrite disséminée avec amas ponctuels, veinules millimétriques quartz-carbonate, matrice carbonatée, Hornblende et biotite moyen.	0,34	LG
MAL-5	Carotte	Porphyre NE			1,02	MG
MAL-6	Carotte	Porphyre NE			2,84	MG
MAL-7	Carotte	Porphyre NE	SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	Matrice à nature intrusive remplacée presque en totalité par la silice, quartz-carbonate - biotite locale avec variation de la taille des grains jusqu'à 1mm, Pyrite traces à 1% disséminées.	1,465	MG
MAL-8	Carotte	Porphyre NE			4,83	MG
MAL-9	Carotte	Porphyre NE			2,31	MG
MAL-10-a	Carotte	Porphyre Ouest (O)	CPO: intrusif porphyrique dioritique moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Intrusif, nature granodioritique, grains < 3mm, trace pyrite, carbonatisation générale de la roche.	1,817	MG
MAL-10-b						
MAL-10-c						
MAL-11-a	Carotte	Porphyre O	SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	Intrusif, nature granodioritique, quartz en amas, quelques veinules millimétriques quartz, altération biotite-chlorite locale, pyrite 1% disséminée.	0,411	LG
MAL-11-b						
MAL-12-a	Carotte	Porphyre O	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	Sédiments fins, silicification partielle de la matrice, veinules millimétriques quartz-carbonate, biotite-chlorite en bordure des veinules avec pyrite, Biotite en bande brunâtre dans la roche, Pyrite 1%, présences d'autres micas.	0,831	MG
MAL-12-b						
MAL-12-c						
MAL-12-d						
MAL-12-e						

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Descriptions	Teneur (g/t) Au (g/t)	Grade
MAL-13-a	Carotte	Porphyre Ouest (O)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins silicification locale, veinules Quartz Carbonate, Hornblende et feldspath associé aux veinules par endroit, altération en Biotite locale, Pyrite 3%.	0,793	MG
MAL-13-b						
MAL-13-c						
MAL-13-d						
MAL-13-e						
MAL-14-a	Carotte	Sédimentaire Sud (S) (cisaillement)	REMGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, remplacement de la matrice par la silice, Pyrite 1% disséminée, veinules millimétriques Carbonate, aspect bréchique par endroit.	2,748	MG
MAL-14-b						
MAL-15-a	Carotte	Sédimentaire S (cisaillement)	SCH: Schiste à chlorite de nature sédimentaire	Sédiments fins schisteux, bandes Biotite et Chlorite, quelques veinules millimétriques Carbonate, stockwerk lessivage et remplacement par la silice, Carbonate dans fractures, présence possible de grenats, Pyrite 3% en concentration autour des veinules de Carbonate et disséminée dans la roche.	3,665	MG
MAL-15-b						
MAL-16-a	Carotte	Sédimentaire S (cisaillement)	SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	Intrusif, grains 1mm, altération en feldspath-k, remplacement de la matrice par la silice par endroit, amas Quartz Carbonate, Pyrite 2% et jusqu'à 5% localement, Carbonate en remplissage des microfissures, halo d'altération en Biotite autour des veinules Quartz Carbonate.	0,548	MG
MAL-16-b						
MAL-17-a	Carotte	Sédimentaire S (disséminé)	SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	Intrusif, grains 1mm, Pyrite 1-2% et jusqu'à 4% localement, silicification faible de la matrice, veinules millimétriques boudinées, halo d'altération en Biotite autour des fractures.	0,422	MG
MAL-17-b						
MAL-18-a	Carotte	Sédimentaire Sud est (SE) (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, nombreuses veinules millimétriques, remplissage Quartz Carbonate Pyrite PO, la PO est non-magnétique, 3-5% sulfures majoritairement Pyrite.	0,882	MG
MAL-18-b						
MAL-18-c						
MAL-18-d						
MAL-19-a	Carotte	Sédimentaire SE (cisaillement)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, altération en Biotite et Chlorite, réseau de veinules millimétriques Carbonate parallèles et denses, Pyrite 1-2% disséminée, veinule millimétrique hématisée avec possiblement de la sphalérite au centre.	0,983	MG
MAL-19-b						
MAL-19-c						

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Descriptions	Teneur (g/t)		Grade
					Au (g/t)		
MAL-20-a	Carotte	Sédimentaire Sud-est (SE) (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, faible silicification, veinules millimétriques quartz-carbonate avec amas + boudins QZ, répartition homogène et dense des veinules, Pyrite 3% disséminée avec association locale aux veinules.	0,623		MG
MAL-20-b							
MAL-21-a	Carotte	Sédimentaire SE (cisaillement)	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	Sédiments fins, veinules millimétriques Carbonate, silicification locale de la matrice, Bioitite et Chlorite localement, Pyrite 1% disséminée.	0,53		MG
MAL-21-b							
MAL-22	Carotte	Sédimentaire Nord (N) (cisaillement)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, Pyrite en alignement avec veinules millimétriques Carbonate, lessivage local de la roche, Carbonate dans microfissures de la matrice, Pyrite 3% disséminée.	0,276		LG
MAL-23	Carotte				5,55		HG
MAL-24-a	Carotte	Sédimentaire N (cisaillement)	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	Sédiments fins, remplacement partiel de la matrice par la silice, veinules millimétriques Carbonate avec Bioitite en bordure, traces Pyrite et amas local.	0,606		MG
MAL-24-b							
MAL-25	Carotte	Sédimentaire Nord-est (NE) (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques quartz-carbonate, lessivage de l'encaissant par la silice le long des veinules, Pyrite 1% disséminée et associée aux veinules quartz-carbonate, parfois en amas en bordure de celles-ci.	1,04		MG
MAL-26	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)			3,68		MG
MAL-27	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, Pyrite 1-2% disséminé et en veinules avec quartz-carbonate, silicification faible, altération en micas.	1,14		MG
MAL-28	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)			0,477		MG
MAL-29	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques quartz-carbonate, carbonatation de la matrice, Pyrite 1-2% se concentre en amas ponctuels et en bordure des veinules.	0,578		MG
MAL-30	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)			0,64		MG
MAL-31-a	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques Carbonate avec Bioitite et Chlorite en bordure, variation légère de la granulométrie au sein du sédiment (silt, sable fin), Pyrite 2 % associée aux veinules de Carbonate, altération en Bioitite locale.	1,505		MG
MAL-31-b							
MAL-20-a	Carotte	Sédimentaire SE (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, faible silicification, veinules millimétriques quartz-carbonate avec amas + boudins QZ, répartition homogène et dense des veinules, Pyrite 3% disséminée avec association locale aux veinules.	0,623		MG
MAL-20-b							
MAL-21-a	Carotte	Sédimentaire SE (cisaillement)	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	Sédiments fins, veinules millimétriques Carbonate, silicification locale de la matrice, Bioitite et Chlorite localement, Pyrite 1% disséminée.	0,53		MG
MAL-21-b							

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Descriptions	Teneur (g/t) Au (g/t)	Grade
MAL-22	Carotte	Sédimentaire Nord (N) (cisaillement)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, Pyrite en alignement avec veinules millimétriques Carbonate, lessivage local de la roche, Carbonate dans microfissures de la matrice, Pyrite 3% disséminée.	0,276	LG
MAL-23	Carotte				5,55	HG
MAL-24-a	Carotte	Sédimentaire N (cisaillement)	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	Sédiments fins, remplacement partiel de la matrice par la silice, veinules millimétriques Carbonate avec Biotite en bordure, traces Pyrite et amas local.	0,606	MG
MAL-24-b						
MAL-25	Carotte	Sédimentaire Nord- est (NE) (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques quartz-carbonate, lessivage de l'encaissant par la silice le long des veinules, Pyrite 1% disséminée et associée aux veinules quartz-carbonate, parfois en amas en bordure de celles-ci.	1,04	MG
MAL-26	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)			3,68	MG
MAL-27	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, Pyrite 1-2% disséminé et en veinules avec quartz-carbonate, silicification faible, altération en micas.	1,14	MG
MAL-28	Carotte	Sédimentaire NE (disséminé)			0,477	MG
MAL-29	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques quartz-carbonate, carbonatation de la matrice, Pyrite 1-2% se concentre en amas ponctuels et en bordure des veinules.	0,578	MG
MAL-30	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)			0,64	MG
MAL-31-a	Carotte	Sédimentaire N (disséminé)	CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	Sédiments fins, veinules millimétriques Carbonate avec Biotite et Chlorite en bordure, variation légère de la granulométrie au sein du sédiment (silt, sable fin), Pyrite 2 % associée aux veinules de Carbonate, altération en Biotite locale.	1,505	MG
MAL-31-b						
MAL-63-a	Carotte	Disséminée	Sédimentaire E (disséminé)	AGR : greywacke faiblement altéré	0,014	Coupure
MAL-63-b	Carotte	Disséminée		CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	9,05	HG
MAL64-a	Carotte	Disséminée	Sédimentaire E (disséminé)	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	1,215	MG
MAL-64-b	Carotte	Disséminée		CGR: Greywacke moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	0,302	LLG
MAL-65	Carotte	Cisaillement	Sédimentaire S	SGR: Greywacke fortement altéré avec silice secondaire (silicification)	8,44	HG
MAL-66-a	Carotte	Disséminée	Porphyre N	CPO: intrusif porphyrique dioritique moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	0,249	Coupure
MAL-66-b	Carotte	Cisaillement		SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	3,64	MG
MAL-67	Carotte	Cisaillement	Sédimentaire SO (cisaillement)	AGR : greywacke faiblement altéré	2,19	MG

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Descriptions	Teneur (g/t) Au (g/t)	Grade
MAL-68	Carotte	Cisaillement	Porphyre Ouest (O)	CPO: intrusif porphyrique dioritique moyennement altéré avec calcite secondaire (altération en carbonates)	0,394	LG
MAL-69	Carotte	Disséminée	Porphyre Nord (N)	SPO: intrusif porphyrique dioritique fortement altéré avec silice secondaire	23,5	HG
MAL-41	Roche	Disséminée	PorphyreO		<0,25	Coupure
MAL-42	Roche	Disséminée	PorphyreO		0,3	LLG-LG
MAL-43	Roche	Disséminée	PorphyreO		0,86	MG
MAL-47	Pulpe	Cisaillement	Greywacke		0,051	Coupure
MAL-48	Pulpe	Cisaillement	Greywacke		0,396	LLG-LG
MAL-49	Pulpe	Cisaillement	Greywacke		0,649	MG
MAL-50	Pulpe	Cisaillement	Greywacke		4,43	MG
MAL-51	Pulpe	Disséminée	Greywacke		0,236	Coupure
MAL-52	Pulpe	Disséminée	Greywacke		0,364	LLG-LG
MAL-53	Pulpe	Disséminée	Greywacke		1,87	MG
MAL-54	Pulpe	Disséminée	Greywacke		3,61	MG
MAL-55	Pulpe	Disséminée	PorphyreO		0,019	Coupure
MAL-56	Pulpe	Disséminée	PorphyreN		0,224	Coupure
MAL-57	Pulpe	Disséminée	PorphyreO		0,41	LLG-LG
MAL-58	Pulpe	Disséminée	PorphyreN		0,434	LLG-LG
MAL-59	Pulpe	Disséminée	PorphyreO		1,725	MG
MAL-60	Pulpe	Disséminée	PorphyreN		1,295	MG
MAL-61	Pulpe	Disséminée	PorphyreN		7,08	HG
MAL-62	Pulpe	Disséminée	PorphyreN		5,95	HG
MAL-32	Cutting	Cisaillement	Greywacke		0,16	Coupure
MAL-32pu	Pulpes	Cisaillement	Greywacke		0,16	Coupure
MAL-32re	Rejets	Cisaillement	Greywacke		0,16	Coupure

Nom	Forme	Zone	Lithologie	Teneur (g/t)		Grade
				Au (g/t)		
MAL-33	Cutting	Cisaillement	Greywacke	0,34		LLG-LG
MAL-33pu	Pulpes	Cisaillement	Greywacke	0,34		LLG-LG
MAL-33re	Rejets	Cisaillement	Greywacke	0,34		LLG-LG
MAL-34	Cutting	Cisaillement	Greywacke	2,96		MG
MAL-34pu	Pulpes	Cisaillement	Greywacke	2,96		MG
MAL-34re	Rejets	Cisaillement	Greywacke	2,96		MG
MAL-35	Cutting	Disséminé	Greywacke	0,21		Coupure
MAL-35pu	Pulpes	Disséminées	Greywacke	0,21		Coupure
MAL-35re	Rejets	Disséminés	Greywacke	0,21		Coupure
MAL-36	Cutting	Disséminé	Greywacke	0,31		LLG-LG
MAL-36pu	Pulpes	Disséminées	Greywacke	0,31		LLG-LG
MAL-36re	Rejets	Disséminés	Greywacke	0,31		LLG-LG
MAL-37	Cutting	Disséminé	Greywacke	2,76		MG
MAL-37pu	Pulpes	Disséminées	Greywacke	2,76		MG
MAL-37re	Rejets	Disséminés	Greywacke	2,76		MG
MAL-38	Cutting	Disséminé	PorphyreN	0,2		Coupure
MAL-38pu	Pulpes	Disséminées	PorphyreN	0,2		Coupure
MAL-38re	Rejets	Disséminés	PorphyreN	0,2		Coupure
MAL-39	Cutting	Disséminé	PorphyreN	0,28		LLG-LG
MAL-39pu	Pulpes	Disséminées	PorphyreN	0,28		LLG-LG
MAL-39re	Rejets	Disséminés	PorphyreN	0,28		LLG-LG
MAL-40	Cutting	Disséminé	PorphyreN	2,03		MG
MAL-40pu	Pulpes	Disséminées	PorphyreN	2,03		MG
MAL-40re	Rejets	Disséminés	PorphyreN	2,03		MG
MAL-44	Cutting	Cisaillement	Porphyre N	1,04		MG
MAL-44pu	Pulpes	Cisaillement	Porphyre N	1,04		MG
MAL-44re	Rejets	Cisaillement	Porphyre N	1,04		MG
MAL-45	Cutting	Disséminé	Greywacke	0,02		Coupure
MAL-45pu	Pulpes	Disséminées	Greywacke	0,02		Coupure
MAL-45re	Rejets	Disséminés	Greywacke	0,02		Coupure
MAL-46	Cutting	Disséminé	Porphyre O	0,39		LLG-LG
MAL-46pu	Pulpes	Disséminées	Porphyre O	0,39		LLG-LG
MAL-46re	Rejets	Disséminés	Porphyre O	0,39		LLG-LG

Annexe 5: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Lapa mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguengang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Descriptions	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAP-1	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 5-10% fine Arsenopyrite disséminée et aussi quelques amas	7,73
LAP-2	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 3-5% fine Arsenopyrite disséminée, amas et parfois dans la biotite, 3% fine Pyrrhotite disséminée, aussi en petits amas	9,92
LAP-3	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 5% fines Arsenopyrite disséminée et en aiguille, amas // à la schistosité et aussi sur les épontes de veines de quartz et traces de Pyrrhotite disséminées	11,1
LAP-4	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 15-20% fine Arsenopyrite en minces bandes // à la schistosité, aussi disséminée et en amas et 4-5 grains d'or au contact	38
LAP-5	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 5-10% Arsenopyrite fine disséminée, souvent regroupé en mince lit // à la schistosité et aussi sur les épontes des veines, 5% Pyrrhotite disséminée, et aussi en amas, souvent en minces lits // à la schistosité	8,87
LAP-6	Carotte	Volcanique fortement silicifié avec quartz fumé, très fin Arsenopyrite disséminée, localement dans les lits de biotite et aussi en minces bandes // à la schistosité, traces pyrite-Pyrrhotite	28,8
LAP-7	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié avec quelques veines de quartz fumées, 3% très fins Arsenopyrite disséminés souvent dans la biotite, 5-7% Pyrrhotite disséminée, quelques amas, souvent sur les épontes	5,23
LAP-8	Carotte	V3 fortement silicifié, quelques veines de quartz fumé, bandes de biotite, 10-15% très fine Arsenopyrite disséminé et regroupé en minces lits, souvent dans la biotite, 1% Pyrrhotite disséminée et en amas localement	16,5
LAP-9	Carotte	V3 fortement silicifié, bandes de biotite, 20% fine Arsenopyrite disséminée, souvent en minces lits // à la schistosité et associée à la biotite, 1-2% Pyrrhotite disséminée et quelques petits amas	23,9
LAP-10	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié, 10-15% Arsenopyrite finement disséminée et aussi agencé en minces lits // à la schistosité, Pyrite fine disséminée et en amas, parfois avec de la biotite	46,1
LAP-11	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié, volcanique avec biotite, 5% Arsenopyrite finement disséminée, quelques aiguilles, traces Pyrrhotite	16,8
LAP-12	Carotte	Sédimentaire fortement silicifié + V3, 3-5% Arsenopyrite finement disséminée et quelques très minces lits, 7% Pyrrhotite disséminée et en amas	21
LAP-13	Roche/muck	-	-
LAP-14	Roche/muck	-	-
LAP-15	Roche/muck	-	-
LAP-16	Roche/muck	-	-
LAP-17	Roche/muck	OR VISIBLE	-

Nom	Forme	Descriptions	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAP-18	Roche/muck	Roche volcanique mafique: Présence d'arsénopyrite et minéraux d'altération)	-
LAP-19	Roche/muck	Roche volcanique mafique:	5,81
LAP-20	Roche/muck	Dyke felsique : minéralisation, Teneur en Or	5,9/4,778
LAP-21	Roche/muck	Échantillon de Pyrite, Chalcopryrite /litée, Biotitisation,	
LAP-22	Roche/muck	-	
LAP-23	Roche/muck	Veines de Quartz montrant des sulfures Pyrite, Chalcopryrite/veines de Quartz-Carbonate	0,65
LAP-24	Roche/muck	Roche volcanique ultramafique : avec biotite et veines de quartz, Teneur or (petites veines de quartz)	3,2405/8,23
LAP-25	Roche/muck	Roche volcanique mafique	16,795
LAP-26	Roche/muck	Roche volcanique ultramafique : avec biotite et veines de Quartz, Teneur or (petites veines de Quartz)	4,88
LAP-27	Roche/muck	Présences d'un lit d'Arsénopyrite	
LAP-28	Roche/muck	Roche sédimentaire: déterminer si minéralisations dans veines de Quartz (noire) et voir ce que contient Sédimentaire séricitisé (verdâtre)	4,84
LAP-29	Roche/muck	Roche volcanique mafique: vérifier/litée, Chalcopryrite, Pyrite, intrusion de veines de Quartz millimétrique contenant Soufre	0,99/6,6375
LAP-30	Roche/muck	Roche volcanique ultramafique : vérifier/fines veines de Quartz-Carbonate, altération potassique, présence de Soufre, schistée,	
LAP-31	Roche/muck	Déterminer minéralisation dans échantillon	6,943/5,75
LAP-32	Roche/muck	Dyke felsique: marquage face/l1 associé à un Volcanique biotisée; Roche volcanique mafique silicifiée à grain très fin	< 11,44
LAP-33	Roche/muck	Présence de grains d'or visibles (perso)/ veine de quartz, veines de Quartz ou Dyke felsique silicifié présentant à la base du Roche volcanique ultramafique schistée	3,7275
LAP-34	Roche/muck	Déterminer la teneur en or à partir LIBS sachant que la muck entreposer à donner 3,9g/t	3,9
LAP-35	Roche/muck	Échantillons potassiques	11,44
LAP-36	Roche/muck	-	
LAP-37	Roche/muck	Roche volcanique mafique: déterminer teneur en or dans cet échantillon et voir si économique	≤ 6,75
LAP-38	Roche/muck	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique: déterminer teneur en or dans cet échantillon et voir si économique	
LAP-39	Roche/chips		0,8
LAP-40	Roche/chips	Roche volcanique mafique	36,6
LAP-41	Roche/chips	Roche volcanique mafique	16,6
LAP-42	Roche/chips	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	0,5
LAP-43a	Roche/chips	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	2,7
LAP-43b	Roche/chips	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	2,7
LAP-44	Pulpes		13,57
LAP-45	Pulpes	Roche volcanique mafique	0,19

Nom	Forme	Descriptions	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAP-46	Pulpes	Roche sédimentaire	7,35
LAP-47	Pulpes	Roche sédimentaire	16,29
LAP-49	Pulpes	Roche sédimentaire	9,22
LAP-50	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	0,44
LAP-51	Pulpes	Roche volcanique mafique	0,44
LAP-52	Pulpes	Roche volcanique mafique	3,38
LAP-53	Pulpes	Roche volcanique mafique	0,52
LAP-54	Pulpes	Roche volcanique mafique	2,09
LAP-55	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	0,36
LAP-56	Pulpes	Roche volcanique mafique	2,44
LAP-57	Pulpes		39,97
LAP-58	Pulpes	Roche volcanique mafique	0,15
LAP-59	Pulpes		0,92
LAP-60	Pulpes		198,59
LAP-61	Pulpes	Roche volcanique mafique	77,53
LAP-62	Pulpes		1,52
LAP-63	Pulpes		30,38
LAP-64	Pulpes		348,1
LAP-65	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	30,35
LAP-66	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	11,76
LAP-67	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	3,35
LAP-68	Pulpes	Roche volcanique mafique	21,68
LAP-69	Pulpes	Roche sédimentaire	11,46
LAP-70	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	0,09
LAP-71	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	5,02
LAP-72	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	2,77
LAP-73	Pulpes	Roche sédimentaire	0,1
LAP-74	Pulpes	Roche sédimentaire	4,73
LAP-75	Pulpes	Roche sédimentaire	24,06
LAP-76	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	43,24
LAP-77	Pulpes		19,21
LAP-78	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	64,81
LAP-79	Pulpes	Dyke felsique	157,71
LAP-80	Pulpes		8,03
LAP-81	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	29,84
LAP-82	Pulpes	Roche sédimentaire	5,54
LAP-83	Pulpes	Roche volcanique mafique	0,25
LAP-84	Pulpes	Roche sédimentaire	16,23
LAP-85	Pulpes		5,45
LAP-86	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	78,08
LAP-87	Pulpes	Roche sédimentaire	12,93
LAP-88	Pulpes	Roche sédimentaire	25,45
LAP-89	Pulpes	Roche sédimentaire	26,78
LAP-90	Pulpes	Roche volcanique ultramafique	2,88
LAP-91	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	33,83
LAP-92	Pulpes	Roche volcanique ultramafique & volcanique mafique	27,55
LAP-93	Pulpes		35,57
LAP-94	Pulpes	Roche volcanique mafique	2,97

Annexe 6: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Goldex avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Type de Roche	% veines	%minéralisations	Teneur
					[Au] ppm
GOL-1	Roche	Granodiorite	10% veine Quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	2% disséminé dans veines, <0,5% dans épontes	
GOL-2	Roche	Granodiorite	10% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	5% amas pyrite dans veines	
GOL-3	Roche	Granodiorite	15% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	Trace de pyrite cubique en bordure de veines	
GOL-4	Roche	Granodiorite	5% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	Faible pyrite fine, cubique disséminé dans veines + épontes	
GOL-5	Roche	Granodiorite	5% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	Faible pyrite fine, cubique disséminé dans veines + épontes	
GOL-6	Roche	Granodiorite	10% v quartz-tourmaline d'où quartz>tourmaline	10% amas dans veine, 1-2% cubique disséminée dans épontes	
GOL-7	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où quartz>tourmaline	5% disséminé dans veine, 1-2% cubique disséminée dans épontes	
GOL-8	Roche	Granodiorite	10% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	<0,5% pyrite fine, cubique disséminé dans veines +épontes	
GOL-9	Roche	Granodiorite	10% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	4-5% amas dans veine, 0,5% cubique disséminé dans épontes	
GOL-10	Roche	Granodiorite	33% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	0,5% disséminé dans veine, 2-3% cubique disséminée dans épontes	
GOL-11	Roche	Granodiorite	60% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	1% disséminé dans veine, 1-2% cubique disséminée dans épontes	
GOL-12	Roche	Granodiorite	10% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	3-4% disséminé dans veine, 1-2% cubique disséminé dans épontes	
GOL-13	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	1% disséminé dans veines	
GOL-14	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où quartz>tourmaline	0,5% disséminé dans veine, 2-3% cubique disséminée dans épontes	
GOL-15	Roche	Granodiorite	15% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	1% disséminé dans veine, 1-2% cubique disséminée dans épontes	
GOL-16	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où tourmaline=quartz	3-4% amas dans veine, 1% cubique disséminé dans épontes	
GOL-17	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	3-4% amas dans veine, 1% cubique disséminé dans épontes	
GOL-18	Roche	Granodiorite	5% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	10% amas dans veine, 1% cubique disséminé dans épontes	
GOL-19	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	Jusqu'à 1% pyrite cubique disséminée dans veine + épontes	
GOL-20	Roche	Granodiorite	20% v quartz-tourmaline d'où tourmaline>quartz	2-3% disséminé dans veine, 1-2% cubique disséminée dans épontes	
GOL-21	Pulpe			STANDART	0,732
GOL-22	Pulpe			STANDARD	1,79
GOL-23	Pulpe			STANDARD	5,44
GOL-24	Pulpe			STANDART Inconnue : GDx-4 en fait	5,44
GOL-25	Cutting			Gravier	0

Nom	Forme	Type de Roche	Description	Teneur
				[Au] ppm
GOL-26	Carotte	Granodiorite	1D: granodiorite à veine de quartz-tourmaline/couleur gris clair teintée de vert et légère en albite et chlorite/massive/pyrite disséminée 10%/Grosse veine de quartz-tourmaline (pluridécimétrique) avec albitisation au niveau des épontes.	11,95
GOL-27	Carotte	Granodiorite	2T: granodiorite gris clair avec granulométrie moyenne à grossière avec une altération très légère verte et rose (chlorite & albite)/ très fracturé	0,03
GOL-28	Carotte	Granodiorite	Basalte schisteux Volcanique/vert foncé/granulométrie fine/ Contact avec 2TGranodiorite+ grossière à 335m/2-3%pyrite disséminé	0,01
GOL-29	Carotte	Granodiorite	Roche fortement schisteuse-Mylonite	0,22
GOL-30	Carotte	Granodiorite	13/3D: Diabase très noire, fortement magnétique/Contact avec granodiorite avec quelques veines de quartz tourmaline (cm)/très friable & fragile	0,33
GOL-31	Carotte	Granodiorite	1D: granodiorite avec une veine de quartz-tourmaline pluricentimétrique/granulométrie moyenne à grossière avec légère teinte verdâtre et orange (ankérite: altération fer)/ altération légère en chlorite avec 2% de pyrite dissémine dans matrice de granodiorite/ forte albitisation au niveau des épontes de la veine de quartz-tourmaline présentant 10% de pyrite massive/ massive/ légèrement hématisé	17,35
GOL-32	Carotte	Granodiorite	1D:2 pt d'or visible dans veine de quartz-tourmaline-pyrite (dm)/Granodiorite/ altération en albite/veinule de pyrite	2,93
GOL-33	Carotte	Granodiorite	1D: granodiorite dans un premier temps gris clair avec une granulométrie grossière/très légèrement albitisé/ quelques veines de quartz fumé/tourmaline puis passage à une granodiorite plus fine présentant 2 veines de quartz-tourmaline pluricentimétrique comprenant 5% de pyrite massive/ albitisée au niveau des épontes/10 pt d'or visibles	3,745
GOL-34	Carotte	Granodiorite	1D: granodiorite avec une veine de quartz-tourmaline cm/ granulométrie moyenne à grossière/ couleur grise avec une légère altération en chlorite (vert) et albite (rose)/massive	3,7
GOL-35	Carotte	Granodiorite	1D: granodiorite à veine de quartz tourmaline/ granulométrie moyenne à grossière/10%de pyrite disséminée/gris claire/ veine de quartz tourmaline très altérée en albite au niveau des épontes/massive	2,49
GOL-36	Carotte	Granodiorite	2T: Gris moyen légèrement teinté de vert & orange & rose/ Granulométrie moyen à grossière/faiblement hématisé / Veinule millimétrique de tourmaline & quartz fumés / altération légère en albite & chlorite	13,525
GOL-37	Carotte	Granodiorite	Diorite avec enclave de basaltes verts (épidote) chloritisés (Volcanique)/ carotte pleine/Granulométrie moyenne à grossière/ légère albitisation/ veine de quartz fumé centimétrique	0
GOL-67	Roche	Granodiorite	Granodiorite à veine de quartz-tourmaline faiblement altérer à pas altérer/stérile	0,275
GOL-68	Roche	Granodiorite	Granodiorite à veine de quartz-tourmaline faiblement altérer à pas altérer/stérile/dernier volet de muck	0,5475
GOL-69	Roche	Granodiorite	Granodiorite à veine de quartz-tourmaline faiblement altérer à pas altérer/minéralisé	1,21
GOL-70	Roche	Granodiorite	Granodiorite à veine de quartz-tourmaline faiblement altérer à pas altérer/minéralisé	2,35
GOL-71	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/PS/entre 0.08 et 3.11 ppm/1d et 2t	1,054
GOL-72	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/GF	1,175
GOL-73	Roche	Granodiorite	Prise dans le godet	0,75
GOL-74	Roche	Granodiorite	Prise dans le godet	1,09
GOL-75	Chips	Granodiorite	Prise tous les 30cms sur 1m/CH	0,602
GOL-76	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/GF	1,195
GOL-77	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/GF	0,956
GOL-78	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/GF	0,8975
GOL-79	Chips	Granodiorite	Prise tous les mètres sur 5-6m/GF	1,645
GOL-80	Chips	Granodiorite	Prise dans le godet	0,897

Nom	Forme	Type de Roche	Teneur
			[Au] ppm
GOL-38pu	Pulpes	Granodiorite	1,29
GOL-39pu	Pulpes	Granodiorite	0,005
GOL-40pu	Pulpes	Granodiorite	0,24
GOL-40re	Rejets	Granodiorite	0,24
GOL-41pu	Pulpes	Granodiorite	0,59
GOL-41re	Rejets	Granodiorite	0,59
GOL-42pu	Pulpes	Granodiorite	0,06
GOL-42re	Rejets	Granodiorite	0,06
GOL-43pu	Pulpes	Granodiorite	7
GOL-43re	Rejets	Granodiorite	7
GOL-44pu	Pulpes	Granodiorite	13,65
GOL-45pu	Pulpes	Granodiorite	6,89
GOL-45re	Rejets	Granodiorite	6,89
GOL-46pu	Pulpes	Granodiorite	1,62
GOL-47pu	Pulpes	Granodiorite	0,69
GOL-48pu	Pulpes	Granodiorite	0,01
GOL-49pu	Pulpes	Granodiorite	3,65
GOL-49re	Rejets	Granodiorite	3,65
GOL-50pu	Pulpes	Granodiorite	2,94
GOL-50re	Rejets	Granodiorite	2,94
GOL-51pu	Pulpes	Granodiorite	1,19
GOL-51re	Rejets	Granodiorite	1,19
GOL-52pu	Pulpes	Granodiorite	1,95
GOL-52re	Rejets	Granodiorite	1,95
GOL-53pu	Pulpes	Granodiorite	2,26
GOL-53re	Rejets	Granodiorite	2,26
GOL-54pu	Pulpes	Granodiorite	0,61
GOL-54re	Rejets	Granodiorite	0,61
GOL-55pu	Pulpes	Granodiorite	1,78
GOL-55re	Rejets	Granodiorite	1,78
GOL-56pu	Pulpes	Granodiorite	3,33
GOL-56re	Rejets	Granodiorite	3,33
GOL-57pu	Pulpes	Granodiorite	32,4
GOL-57re	Rejets	Granodiorite	32,4
GOL-58pu	Pulpes	Granodiorite	0,02
GOL-58re	Rejets	Granodiorite	0,02
GOL-59pu	Pulpes	Granodiorite	1,16
GOL-59re	Rejets	Granodiorite	1,16
GOL-60pu	Pulpes	Granodiorite	0,83
GOL-61pu	Pulpes	Granodiorite	0,005
GOL-62pu	Pulpes	Granodiorite	1,49
GOL-62re	Rejets	Granodiorite	1,49

Nom	Forme	Type de Roche	Teneur
			[Au] ppm
GOL-63pu	Pulpes	Granodiorite	0,01
GOL-63re	Rejets	Granodiorite	0,01
GOL-64pu	Pulpes	Granodiorite	17,35
GOL-64re	Rejets	Granodiorite	17,35
GOL-65pu	Pulpes	Granodiorite	0,66
GOL-66pu	Pulpes	Granodiorite	6,58
GOL-66re	Rejets	Granodiorite	6,58
GOL-81	Cutting	Granodiorite	1,14
GOL-82	Cutting	Granodiorite	0,362
GOL-83	Cutting	Granodiorite	6,29
GOL-84	Cutting	Granodiorite	3,94
GOL-85	Cutting	Granodiorite	3,71
GOL-86	Cutting	Granodiorite	4,6

Annexe 7: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine LaRonde avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Litho	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAR-1	Roche	-	8,13
LAR-2	Roche	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Pyrite (Py)>>Chalcopyrite (Cp) (unité felsique)	71,86
LAR-3	Roche	-	7,17
LAR-4	Roche	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Pyrite (Py)>>Chalcopyrite (Cp) (unité felsique)	6,29
LAR-5	Roche	-	4,47
LAR-6	Roche	-	14,33
LAR-7	Roche	-	36,55
LAR-8	Roche	-	25,88
LAR-9	Roche	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Pyrite (Py)>>Chalcopyrite (Cp) (unité felsique)	27,31
LAR-10	Roche	-	4,49
LAR-11ro	Chips	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Pyrite (Py)>>Chalcopyrite (Cp) (unité felsique)	3,39
LAR-11pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	3,39
LAR-12ro	Chips	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	0,71
LAR-12pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	0,71
LAR-12re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp	0,71
LAR-13ro	Chips	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	2,39
LAR-13pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	2,39
LAR-13re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés , Py>>Cp (unité felsique)	2,39
LAR-14ro	Roche	V9aSZ (5-30%), sulfures en stringers et disséminés , Py<<Cp (unité felsique), et Szm (95% de pyrite massive), présence de sphalérite	2,09
LAR-14pu	Pulpes	V9aSZ (5-30%), sulfures en stringers et disséminés , Py<<Cp (unité felsique), et Szm (95% de pyrite massive), présence de sphalérite	2,09
LAR-14re	Rejet	V9aSZ (5-30%), sulfures en stringers et disséminés , Py<<Cp (unité felsique), et Szm (95% de pyrite massive), présence de sphalérite	2,09
LAR-15ro	Roche	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	3,97
LAR-15pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	3,97
LAR-15re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	3,97
LAR-16	Pulpes	-	1,76
LAR-17	Pulpes	-	4,99
LAR-18	Pulpes	-	10,63
LAR-19ro	Roche	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sphalérite (Sp)>Cp-Galène (Ga)	13,68
LAR-19pu	Pulpes	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sphalérite (Sp)>Cp-Galène (Ga)	13,68
LAR-19re	Rejet	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sphalérite (Sp)>Cp-Galène (Ga)	13,68
LAR-20ca	Carotte	V9a; unité felsique lessivée <3%de Pyrite disséminée avec veine de quartz et présence de chalcopyrite	0,73
LAR-20pu	Pulpes	V9a; unité felsique lessivée <3%de Pyrite disséminée avec veine de quartz et présence de chalcopyrite	0,73
LAR-20re	Rejet	V9a; unité felsique lessivée <3%de Pyrite disséminée avec veine de quartz et présence de chalcopyrite	0,73

Nom	Forme	Litho	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAR-21ca	Carotte	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	3,56
LAR-21pu	Pulpes	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	3,56
LAR-21re	Rejet	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	3,56
LAR-22ca	Carotte	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Peut être or visible ou tellure d'argent	2,76
LAR-22pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Peut être or visible ou tellure d'argent	2,76
LAR-22re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Peut être or visible ou tellure d'argent	2,76
LAR-23ca	Carotte	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Typique	5,37
LAR-23pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Typique	5,37
LAR-23re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Typique	5,37
LAR-24ca	Carotte	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Avec chalcopryrite	4,83
LAR-24pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Avec chalcopryrite	4,83
LAR-24re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Avec chalcopryrite	4,83
LAR-25ca	Carotte	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Pouvant ressembler à stringer	< 0.03
LAR-25pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Pouvant ressembler à stringer	< 0.03
LAR-25re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga) Pouvant ressembler à stringer	< 0.03
LAR-26ca	Carotte	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp Typique	< 0.03
LAR-26pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp Typique	< 0.03
LAR-26re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp Typique	< 0.03
LAR-27ca	Carotte	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	0,01
LAR-28ca	Carotte	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	0,09
LAR-29ca	Carotte	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	1,63
LAR-29pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	1,63
LAR-29re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	1,63
LAR-30ca	Carotte	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	2,99
LAR-30pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	2,99
LAR-30re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	2,99
LAR-31ca	Carotte	V9i; Tuf intermédiaire	0,46
LAR-31pu	Pulpes	V9i; Tuf intermédiaire	0,46
LAR-31re	Rejet	V9i; Tuf intermédiaire	0,46
LAR-32ca	Carotte	V6: Andésite	0,16
LAR-32pu	Pulpes	V6: Andésite	0,16
LAR-32re	Rejet	V6: Andésite	0,16
LAR-33ca	Carotte	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	53,61
LAR-33pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	53,61
LAR-33re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	53,61
LAR-34ca	Carotte	V9a; Tuf felsique	0,44
LAR-34pu	Pulpes	V9a; Tuf felsique	0,44
LAR-34re	Rejet	V9a; Tuf felsique	0,44
LAR-35ro	Roche	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	13,37
LAR-35pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	13,17
LAR-35re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	13,37
LAR-36ro	Roche	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	15,54
LAR-36pu	Pulpes	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	15,54
LAR-36re	Rejet	Szm: zone de sulfures massifs 70-100% de sulfures Pyrite avec Sp>Cp-Ga Typique	15,54

Nom	Forme	Litho	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
LAR-37ro	Roche	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,44

LAR-37pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,44
LAR-37re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,44
LAR-38re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	3,11
LAR-39re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	11,00
LAR-40re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	6,03
LAR-41re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	2,61
LAR-42re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	6,66
LAR-43re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	4,43
LAR-44re	Rejet	V6: Andésite	0,05
LAR-45ro	Roche	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	2,11
LAR-45pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	2,11
LAR-45re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	2,11
LAR-46re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	6,00
LAR-47re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	12,95
LAR-48re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	1,53
LAR-49re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	1,11
LAR-50re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	1,11
LAR-51re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	149,50
LAR-52re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	3,31
LAR-53re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	5,80
LAR-54re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	3,71
LAR-55re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	1,03
LAR-56re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,14
LAR-57re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,11
LAR-58pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	2,43 ou 0,18
LAR-58re	Rejet	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	2,43 ou 0,18
LAR-59pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	13,18 ou 8,80
LAR-59re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	13,18 ou 8,80
LAR-60pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	7,06 ou 0,93
LAR-60re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	7,06 ou 0,93
LAR-61pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	1,31 ou 0,81
LAR-61re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	1,31 ou 0,81
LAR-62pu	Pulpes	Blanc	0 ou 0,17
LAR-62re	Rejet	Blanc LR2 ou V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0 ou 0,17
LAR-63pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	6,8 ou 4,33
LAR-63re	Rejet	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	6,8 ou 4,33
LAR-64re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,45
LAR-65re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	11,98
LAR-66re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	1,29
LAR-67re	Rejet	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,16
LAR-68pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	0,18 ou 0,47
LAR-69pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	8,88 ou 12,45
LAR-70pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	0,93 ou 0,43
LAR-71pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	0,81 ou 0,98
LAR-72pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,17 ou 2,43
LAR-73pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	4,33 ou 1,79
LAR-74pu	Pulpes	V9Sz: unité felsique 7-30% de sulfures en stringers et disséminés, Py>>Cp	0,375 ou 9,12
LAR-75pu	Pulpes	V9aSz; Tuf felsique avec zone de sulfures	0,47 ou 6,56
LAR-76pu	Pulpes	Sz: zone de sulfure semi-massif 30-70% de sulfures (Py<Sp>Cp+Ga)	9,12 ou 13,18
LAR-77ro	Roche	V9i: unité felsique intermédiaire non minéralisée	0,10
LAR-77pu	Pulpes	V9i: unité felsique intermédiaire non minéralisée	0,10
LAR-77re	Rejet	V9i: unité felsique intermédiaire non minéralisée	0,10
LAR-78pu	Pulpes	-	-
LAR-78re	Rejet	-	-
LAR-79pu	Pulpes	-	-
LAR-79re	Rejet	-	-

Annexe 8: Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Westwood mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguegang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Litho	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
West-1	Carotte	Veine de 2 cm de pyrite-quartz-carbonate-(chalcopyrite-sphalérite) dans un basalte à amphibole-biotite-chlorite fortement lessivé et séricitiser avec grenats	3,014
West-2	Carotte	Sulfures massifs composés à 95% de pyrite avec du quartz interstitiel (± sphalérite)	0,567
West-3	Carotte	Veine de 18 cm de quartz-séricite-chlorite-pyrite-(chalcopyrite) dans un basalte à amphibole-biotite modérément séricitisé	2,022
West-4	Carotte	Veine de 1 cm de pyrite-quartz-carbonate dans un basalte à amphibole-biotite modérément séricitisé	2,492
West-5	Carotte	Veines 10 de 13 cm de pyrite-séricite-quartz-(sphalérite) et 2) de 40 cm de pyrite-quartz-(sphalérite-chalcopyrite-galène) dans une andésite altérée partiellement en séricite-grenat	0,199
West-6	Carotte	Concentration de pyrite (40%) sur 12 cm dans un basalte à chlorite lessivé et altéré en séricite	9,543
West-7	Carotte	Veine de 4 cm de pyrite-quartz-carbonate dans une andésite rubanée à biotite-chlorite-carbonate ± grenat séricite-amphibole	0,259
West-8	Carotte	Veine de 13 cm de pyrite-quartz-chalcopyrite dans un niveau séricitisé à l'intérieur d'un tuf à lapilli et blocs de composition basaltique	1,796
West-9	Roche	Unité 5A/Westwood 17 RECUPERER LE 28/10/2015	-
West-10	Roche	Sulfure massif RECUPERER LE 28/10/2015	-
West-11	Roche	Unité 5A/Westwood 25 RECUPERER LE 28/10/2015	-
West-12	Roche	Unité 5A/Westwood 17 RECUPERER LE 28/10/2015	-
West-13	Roche	V7 et V7 lessivé	~ 0,7
West-14	Roche	Veines de Quartz(2e) /changement par west 30	4,3/18,6
West-15	Roche	[Sulfures] avec des veinules de Quartz en alternances	25
West-16	Roche	Sulfures (Py) avec des veinules de qz	~< 4,5
West-17	Roche	V7 epi + R1 Quartz+ Calcite orangée	
West-18	Roche	V7 avec R1 quartz	
West-19	Roche	Veines de sulfures avec Quartz à l'int.	2 (11,7)
West-20	Roche	Volcanique RBK/V9LBL	-
West-21	Roche	Mineralisation Volcanique	13,08
West-22	Roche	V7	-
West-23	Chips	V7	0,05
West-24	Chips	115QSPE	0,15
West-25	Chips	V7LP15	5,65
West-26	Chips	V7	0,5
West-27	Chips	V7L	7,1
West-28	Chips	5[PC]20	1,1
West-29	Chips	V7LPQ	1,8
West-30	Chips	V7LQ	1,25
West-87	Carotte	.5QPC*	31,15
West-88	Carotte	20[CZP*]20,15,25	87,42
West-89	Carotte	80[PZCG*]85,13,2 / TROP MAUVAIS ETAT	158,68
West-90	Carotte	1Z*(P)	2709,9
West-91	Carotte	12PQZ(E)*	28,21
West-92	Carotte	4QPC*	79,74
West-93	Carotte	9QCZP*	61,11
West-94	Carotte	9QCZP*	61,11
West-95	Carotte	5#1QP(CZT)*1	110,07
West-96	Carotte	30[PC(ZX)*]15	670,46
West-97	Carotte	3QJP*C	372,58
West-98	Carotte	38[25QPC*(G)]	68,29
West-99	Carotte	50[35PQ*]1	80,76

Nom	Forme	Litho	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
West-100	Carotte	30[12QP*]1	400,65
West-101	Carotte	30[12QP*]1	
West-102	Carotte	40[30PQ(C)]*1	158,73
West-103	Carotte	40[30PQ(C)]*1	
West-104	Carotte	10PQ*(Z)	1763,5
West-105	Carotte	30Q(CT)*	763,66
West-106	Carotte	30Q(CT)*	763,66

Nom	Forme	Teneur (g/t)	Nom	Forme	Teneur (g/t)	Nom	Forme	Teneur (g/t)
		Au (g/t)			Au (g/t)			Au (g/t)
West-31	Pulpes M	59,54	West-74	Rejet M	38,38	West-137	Pulpes M	29,46
West-32	Pulpes M	15,29	West-75	Rejet M	13,53	West-138	Pulpes M	24,66
West-33	Pulpes M	5,18	West-76	Rejet M	24,02	West-139	Pulpes M	0,92
West-34	Pulpes M	1,99	West-77	Rejet M	16,87	West-140	Pulpes M	7,55
West-35	Pulpes M	29,5	West-78	Rejet M	7,55	West-141	Pulpes M	38,38
West-36	Pulpes M	8,01	West-79	Rejet M	32,49	West-142	Pulpes M	13,53
West-37	Pulpes M	20,28	West-80	Rejet M	12,02	West-143	Pulpes M	24,02
West-38	Pulpes M	7,5	West-81	Rejet M	6,91	West-144	Pulpes M	16,87
West-39	Pulpes M	4,54	West-82	Rejet C	25,52	West-145	Pulpes M	7,55
West-40	Pulpes M	49,56	West-83	Rejet C	9,38	West-146	Pulpes M	32,49
West-41	Pulpes M	9,54	West-84	Rejet C	36,21	West-147	Pulpes M	12,02
West-42	Pulpes M	2,65	West-85	Rejet C	11,66	West-148	Pulpes M	6,91
West-43	Pulpes M	1,73	West-86	Rejet C	50,28	West-149	Pulpes C	3,22
West-44	Pulpes M	10,19	West-107	Pulpes M	61,14	West-150	Pulpes C	9,26
West-45	Pulpes M	4,9	West-108	Pulpes M	13,41	West-151	Pulpes C	0,33
West-46	Pulpes M	14,56	West-109	Pulpes M	9,76	West-152	Pulpes C	14,81
West-47	Pulpes M	22,23	West-110	Pulpes M	1,58	West-153	Pulpes C	6,61
West-48	Pulpes M	8,48	West-111	Pulpes M	53,59	West-154	Pulpes C	421,52
West-49	Pulpes M	8,81	West-112	Pulpes M	13,46	West-155	Pulpes C	463,41
West-50	Pulpes M	2,73	West-113	Pulpes M	14,12	West-156	Pulpes C	8,22
West-51	Pulpes M	16,15	West-114	Pulpes M	7,51	West-157	Pulpes C	180,88
West-52	Pulpes M	50,14	West-115	Pulpes M	5,19	West-158	Pulpes C	4,16
West-53	Pulpes M	33,64	West-116	Pulpes M	28,4	West-159	Pulpes C	7,85
West-54	Pulpes M	9,03	West-117	Pulpes M	46,81	West-160	Pulpes C	23,45
West-55	Pulpes M	12,88	West-118	Pulpes M	24,61	West-161	Pulpes C	36,34
West-56	Pulpes M	68,75	West-119	Pulpes M	15,48	West-162	Pulpes C	0,37
West-57	Pulpes M	56,21	West-120	Pulpes M	64,74	West-163	Pulpes C	113,66
West-58	Pulpes M	1,15	West-121	Pulpes M	3,62	West-164	Pulpes C	22,16
West-59	Pulpes M	132,04	West-122	Pulpes M	20,33	West-165	Pulpes C	82,19
West-60	Pulpes M	15,15	West-123	Pulpes M	10,65	West-166	Pulpes C	5,63
West-61	Pulpes M	36,66	West-124	Pulpes M	122,53	West-167	Pulpes C	31,99
West-62	Pulpes M	9,66	West-125	Pulpes M	8,61	West-168	Pulpes C	16,23
West-63	Pulpes M	25,74	West-126	Pulpes M	94,05	West-169	Pulpes C	21,36
West-64	Pulpes M	13,7	West-127	Pulpes M	11,08	West-170	Pulpes C	61,65
West-65	Pulpes M	31,84	West-128	Pulpes M	15,74	West-171	Pulpes C	5,65
West-66	Rejet M	69,12	West-129	Pulpes M	3,37	West-172	Pulpes C	6,4
West-67	Rejet M	16,34	West-130	Pulpes M	43,26	West-173	Pulpes C	26,05
West-68	Rejet M	14,16	West-131	Pulpes M	5,86	West-174	Pulpes C	2,36
West-69	Rejet M	2,89	West-132	Pulpes M	29,95	West-175	Pulpes C	25,52
West-70	Rejet M	29,46	West-133	Pulpes M	69,12	West-176	Pulpes C	9,38
West-71	Rejet M	24,66	West-134	Pulpes M	16,34	West-177	Pulpes C	36,21
West-72	Rejet M	0,92	West-135	Pulpes M	14,16	West-178	Pulpes C	11,66
West-73	Rejet M	7,55	West-136	Pulpes M	2,89	West-179	Pulpes C	50,28

Annexe 9 : Échantillons récupérés lors du stage en entreprise à la mine Casa Berardi mené par l'étudiante à la maîtrise Blandine Nguegang Kamwa avec une description provenant d'une étude macroscopique.

Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
CASBER-1	Carotte	Veine de Quartz (QZ) gris fumé fortement déformée, associée à 5% à 10% des lambeaux de graphite et de mudrock, minéralisée par 1% à 2% de Pyrite (Py) et d'Arsénopyrite (Arsénopyrite) fine à grossière et disséminée.	9,92
CASBER-2	Carotte	Veine de QZ gris fumé, fortement déformée et démembrée, associée à 10% à 15% de lambeaux de graphite, minéralisée par 3% de Pyrite amorphe ainsi que par des traces d'Arsénopyrite et de Sphalérite fines et disséminées.	45,64
CASBER-3	Carotte	Unité de chert gris foncé entrecoupée par 40% de veines de QZ grisâtres plmm à plcm et démembré, avec au début de l'intervalle un lambeau plcm de volcanique chloritisée, minéralisée par 2%-3% de Pyrite fine à grossière automorphe et traces d'AS moyennes à grossières.	8,32
CASBER-4	Carotte	Volcanite à passées cherteuses avec 25% de veines de QZ dans une zone à 10% d'Arsénopyrite fine à grossière et 2% à 3% de Pyrite fine.	31,42
CASBER-5	Carotte	Sédiment fin et schisteux, entrecoupé par 5% de veinules de QZ minéralisées aux épontes par des traces d'Arsénopyrite fines et localement par des traces de Sphalérite.	12,34
CASBER-6	Carotte	Sédiment fin et schisteux, entrecoupé par 5% de veinules de QZ minéralisées aux épontes par des traces d'Arsénopyrite fine et localement par des traces de Sphalérite.	4,82
CASBER-7	Carotte	30% de veine de QZ plmm à plcm, blanchâtre à gris clair, disloquant une roche verte fortement chloritisée et séricitisée avec 5% à 10% de Pyrite fine à grossière disséminée, 1-2% d'Arsénopyrite et de Pyrrhotite fine.	23,66
CASBER-8	Carotte	Passée conglomératique intensément séricitisée, à grains fortement aplatis, entrecoupés par 5% de veinules de QZ démembrées, minéralisés par 1% d'Arsénopyrite grossière et disséminée et 1% de Pyrite moyenne automorphe.	11,26
CASBER-9	Carotte	Conglomérat séricitisé, entrecoupé par 3%-5% de veinules de QZ gris fumé avec des traces d'Arsénopyrite fines aux épontes et 3% d'Arsénopyrite fine à grossier associé à 1% de Pyrite disséminée sur le reste de l'intervalle.	10,88
CASBER-10	Carotte	Conglomérat, à grains fins à moyens fortement séricitisés, fortement schisteux et recoupé par 3% à 5% de veinules démembrées, minéralisé par 5% à 10% d'Arsénopyrite fine à grossière disséminée et des traces à 1%-2% de Pyrite en filonnets.	28,12
CASBER-11	Carotte	Chert gris foncé à noirâtre, massif, entrecoupé par 5%-8% de veinules concordantes de QZ grisâtre, minéralisé par 1%-2% d'AS en amas aux épontes, en plus, 5%-10% de Pyrite en bandes plcm et 1% à 2% de Pyrrhotite.	15,08
CASBER-12	Carotte	Chert gris, rubané, fortement minéralisé par 20% à 30% de Pyrite généralement sous forme de filonnets parallèles au rubanement, recoupé par 5% à 10% de veines de QZ boudinée blanchâtres, minéralisées aux épontes par 1% d'Arsénopyrite moyenne avec traces de Pyrrhotite.	11,34
CASBER-13	Carotte	Veine de QZ gris-blanc, fortement déformée et démembrée, comportant 5% de lambeaux et de joints stylolithiques chloriteux et minéralisés par des 1% d'Arsénopyrite et de Pyrite fine, automorphe et disséminée et traces de Sphalérite.	33,76
CASBER-14	Carotte	60% de lambeaux de quartz recoupant une volcanite mafique, déformée, localement plissée, minéralisée par des traces d'Arsénopyrite en agrégats ou disséminées et de 5% de Pyrite amorphe et remobilisée.	13,4
CASBER-109	Carotte	Sédimentaire WACKE grès finement grenus ; sédiment gris clair, lég teint verdâtre, loc passage dm de teint beige/olivâtre présentant 3-5% d'yeux de quartz pl mm vitreux, gr fin à my, def moy à forte locm schisto fin erratique 60° AC, alt en Sr my à forte, Py en veinule cm semi-mass et vacuolaires, Arsénopyrite fine et gross en tr diss, proche ctc inf schisto se couche à 45 ° AC après zone de def intense, ctc sur quartz très irrégulier et ondulant 70° +/- 10	4,82
CASBER-110	Carotte	V (pyrrhotite Po 20%, loc pass cm de Po semi-mass)	4,9
CASBER-110pu	Pulpes	V (pyrrhotite Po 20%, loc pass cm de Po semi-mass)	4,9
CASBER-111	Carotte	R1QZ60 (50% de quartz en intrusion dans V, Vqz blanc vitreux partiellement fract puis cimenté tardivement par Qtz fumé noir (aspect rogogneux), 1% Po+py majo au ctc Qtz/litho principal, tr d'A, ctc inf très irrégulier 40° AC +/- 10°, VG vers 77 m	8,28

Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
CASBER-111pu	Pulpes	R1QZ60 (50% de quartz en intrusion dans V, Vqz blanc vitreux partiellement fract puis cimenté tardivement par Qtz fumé noir (aspect rogneux), 1% Po+py majo au ctc Qtz/litho principal, tr d'A, ctc inf très irrégulier 40°AC +/- 10°, VG vers 77 m	8,28
CASBER-112	Carotte	R1QZ60	14,86
CASBER-112pu	Pulpes	R1QZ60	14,86
CASBER-15	Roche	Laves (V), mur est entre 32 et 33 m	0,02
CASBER-16	Roche	F1 (sulfures massifs), mur est entre 20 et 21 m	Teneur de 11.16 entre 20-21 m pour du S10Pyrite selon base
CASBER-17	Roche	Veines de Quartz(R1quartz), 21-22	5,28
CASBER-18	Roche	Chert (s10), 26-27	4,25
CASBER-19	Roche	F1 (sulfures massifs)	
CASBER-20	Roche	Sed graphiteux avec ArsénopyritePy	
CASBER-21	Roche	R1quartzPy	
CASBER-22	Roche	Graphite à or avec laves minéralisé, mucks au sol après sautage	5.86-7.32-10.10
CASBER-23	Roche	R1quartzPy+STERILE (GP, S), mucks au sol après sautage	0,38/2,38
CASBER-24	Roche	R1quartz, mucks au sol après sautage	0,9/1,7
CASBER-25	Roche	R1quartz, mucks au sol en plein muckage (vers la fin de ce dernier)	

Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)	Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)
			Au (g/t)				Au (g/t)
CASBER-26	Pulpe-rainure	V	0,36	CASBER-52	Pulpe-rainure	QZ	11,92
CASBER-27	Pulpe-rainure	R1quartz	6,78	CASBER-53	Pulpe-rainure	QZ	13,02
CASBER-28	Pulpe-rainure	V	3,18	CASBER-54	Pulpe-rainure	QZ	16,52
CASBER-29	Pulpe-rainure	SédimentaireS6	4,04	CASBER-55	Pulpe-rainure	R1QZ	8,02
CASBER-30	Pulpe-rainure	R1quartz	1,68	CASBER-56	Pulpe-rainure	QZ 20%	4,6
CASBER-31	Pulpe-rainure	S4	7	CASBER-57	Pulpe-rainure		
CASBER-32	Pulpe-rainure	S4	23,34	CASBER-58	Pulpe-rainure	F1 50%	0,68
CASBER-33	Pulpe-rainure	Sédimentaire	0,24	CASBER-59	Pulpe-rainure	QZ	1,12
CASBER-34	Pulpe-rainure	R1QZ	0,26	CASBER-60	Pulpe-rainure	QZ	24,5
CASBER-35	Pulpe-rainure	SédimentaireS6 40%RQZ	0,36	CASBER-61	Pulpe-rainure	V 10%QZ	3,94
CASBER-36	Pulpe-rainure	V	0,22	CASBER-62	Pulpe-rainure	V 10%QZ	4,34
CASBER-37	Pulpe-rainure	R1QZ	50,08	CASBER-63	Pulpe-rainure	R1QZ	5,58
CASBER-38	Pulpe-rainure	R1QZ	31,38	CASBER-64	Pulpe-rainure	T1GB	0,24
CASBER-39	Pulpe-rainure	R1QZ	12,38	CASBER-65	Pulpe-rainure	SédimentaireS6 10%QZ	0,66
CASBER-40	Pulpe-rainure	SédimentaireS6	0,28	CASBER-66	Pulpe-rainure	V	7,96
CASBER-41	Pulpe-rainure	T1GP	0,24	CASBER-67	Pulpe-rainure	S10Pyrite	0,48
CASBER-42	Pulpe-rainure	50%QZ	0,6	CASBER-68	Pulpe-rainure	F1	1,38
CASBER-43	Pulpe-rainure	R1QZ	2,17	CASBER-69	Pulpe-rainure	S10	0,02
CASBER-44	Pulpe-rainure	Sédimentaire	0,2	CASBER-70	Pulpe-rainure	F1	5,66
CASBER-45	Pulpe-rainure	S6P	0,08	CASBER-71	Pulpe-rainure	V+20%QZ	8,88
CASBER-46	Pulpe-rainure	SGP	38,18	CASBER-72	Pulpe-rainure	V	7,74
CASBER-47	Pulpe-rainure	SGP	0,72	CASBER-73	Pulpe-rainure	V	10,34
CASBER-48	Pulpe-rainure	QZ	0,8	CASBER-74	Pulpe-rainure	R1QZ	10,66
CASBER-49	Pulpe-rainure	R1QZ	9,28	CASBER-75	Pulpe-rainure	R1QZ	6,22
CASBER-50	Pulpe-rainure	F1 50%	0,18	CASBER-76	Pulpe-rainure	R1QZ	138,6
CASBER-51	Pulpe-rainure	QZ	5,12	CASBER-77	Rejet-rainure	F1 50%	0,18

Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
CASBER-78	Rejet-rainure	QZ	5,12
CASBER-79	Rejet-rainure	QZ	11,92
CASBER-80	Rejet-rainure	QZ	13,02
CASBER-81	Rejet-rainure	QZ	16,52
CASBER-82	Rejet-rainure	R1QZ	8,02
CASBER-83	Rejet-rainure	QZ 20%	4,6
CASBER-84	Rejet-rainure	F1 50%	0,68
CASBER-85	Rejet-rainure	QZ	1,12
CASBER-86	Rejet-rainure	QZ	24,5
CASBER-87	Rejet-rainure	V 10%QZ	3,94
CASBER-88	Rejet-rainure	V 10%QZ	4,34
CASBER-89	Rejet-rainure	R1QZ	5,58
CASBER-90	Rejet-rainure		
CASBER-91	Rejet-rainure	T1GB	0,24
CASBER-92	Rejet-rainure	SédimentaireS6 10%QZ	0,66
CASBER-93	Rejet-rainure	V	7,96
CASBER-94	Rejet-rainure	S10Pyrite	0,48
CASBER-95	Rejet-rainure	F1	1,38
CASBER-96	Rejet-rainure		
CASBER-97	Rejet-rainure	S10	0,02
CASBER-98	Rejet-rainure	F1	5,66
CASBER-99	Rejet-rainure	V+20%QZ	8,88
CASBER-100	Rejet-rainure	V	7,74
CASBER-101	Rejet-rainure	V	10,34
CASBER-102	Rejet-rainure	R1QZ	10,66
CASBER-103	Rejet-rainure	R1QZ	6,22
CASBER-104	Rejet-rainure		
CASBER-105	Rejet-rainure		
CASBER-106	Rejet-rainure		
CASBER-107	Rejet-rainure		
CASBER-108	Rejet-rainure		
CASBER-113	Pulpe-muck		18,4
CASBER-114	Pulpe-muck		5,6
CASBER-115	Pulpe-muck		16,68
CASBER-116	Pulpe-muck		6,78
CASBER-117	Pulpe-muck		6,78
CASBER-118	Pulpe-muck		2,58
CASBER-119	Pulpe-muck		9,66
CASBER-120	Pulpe-muck		6,28
CASBER-121	Pulpe-muck		0,44
CASBER-122	Pulpe-muck		8,7
CASBER-123	Pulpe-muck		36,66
CASBER-124	Pulpe-muck		1,56
CASBER-125	Pulpe-muck		1,56
CASBER-126	Pulpe-muck		2,86
CASBER-127	Pulpe-muck		14,9
CASBER-128	Pulpe-muck		5,78

Nom	Forme	Lithologies	Teneur (g/t)
			Au (g/t)
CASBER-129	Rejet-muck		10,1
CASBER-130	Rejet-muck		18,4
CASBER-131	Rejet-muck		5,6
CASBER-132	Rejet-muck		1
CASBER-133	Rejet-muck		16,68
CASBER-134	Rejet-muck		6,78
CASBER-135	Rejet-muck		2,58
CASBER-136	Rejet-muck		9,66
CASBER-137	Rejet-muck		6,28
CASBER-138	Rejet-muck		0,44
CASBER-139	Rejet-muck		6,06
CASBER-140	Rejet-muck		8,7
CASBER-141	Rejet-muck		36,66
CASBER-142	Rejet-muck		0,98
CASBER-143	Rejet-muck		9,56
CASBER-144	Rejet-muck		2,36
CASBER-145	Rejet-muck		2,86
CASBER-146	Rejet-muck		14,9
CASBER-147	Rejet-muck		5,78