

Ressources naturelles Natural Resources Canada Canada

# COMMISSION GÉOLOGIQUE DU CANADA DOSSIER PUBLIC 7729

# Échantillonnage des gaz de sol dans la région de St. Édouard, sud du Québec, Canada

J.C. Aznar M. Malo

2014





# COMMISSION GÉOLOGIQUE DU CANADA DOSSIER PUBLIC 7729

# Échantillonnage des gaz de sol dans la région de St. Édouard, sud du Québec, Canada

# J.C. Aznar et M. Malo

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec

# 2014

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le ministre de Ressources naturelles Canada, 2014

doi:10.4095/295539

On peut télécharger cette publication gratuitement à partir de GEOSCAN (http://geoscan.rncan.gc.ca/).

#### Notation bibliographique conseillée

Aznar, J.C. et Malo, M., 2014. Échantillonnage des gaz de sol dans la région de St. Édouard, sud du Québec, Canada; Commission géologique du Canada, Dossier public 7729, 69 pages. doi:10.4095/295539

Les publications de cette série ne sont pas révisées; elles sont publiées telles que soumises par l'auteur.

# Résumé

Introduction
<u>Contexte</u>
Gaz carbonique et méthane
Éthane, propane et butane
<u>Radon</u> 6
Complémentarité des espèces10
<u>Méthodes</u> 12
Planification de l'échantillonnage12
Spécificité des données de gaz12
Dispositif d'échantillonnage15
Données de sismique et de forages disponibles17
Couverture géologique19
Prélèvement des gaz de sol
Méthode d'acquisition des mesures de radon
Traitement préliminaire des mesures effectués au compteur de scintillations25
Mesure des concentrations en gaz majeurs
Variables secondaires
Intérêt des variables secondaires
<u>Texture des sols</u>

Occupation du sol
<u>Température et humidité</u>
Distance entre les sites et les routes
Effet temps
Recherche de gradients spatiaux
<u>Résultats</u>
Données de gaz recueillies
Nombre de sites échantillonnés
Période d'échantillonnage
Effets des variables secondaires
Statistiques descriptives des gaz recueillis
Corrélations inter-gaz
<u>Radon</u> 45
Relation avec les discontinuités géologiques45
Relations avec la géologie superficielle
<u>Approche multicritères</u>
Projection sur transect
Cartographie
Discussion
Effets des variables secondaires

Complémentarité des différents gaz	53
Discontinuités géologiques - failles de Yamaska et de chevauchement	54
Formation de Nicolet	55
Origine des gaz	55
Recommandations	56
Identifier l'origine des gaz	56
Densifier et diversifier l'échantillonnage	58
Obtenir une information sur la probabilité de présence de failles en surface	58
Remerciements	59
Références	60

#### Résumé

Au cours de l'automne 2013, les concentrations en gaz majeurs (CO<sub>2</sub>, méthane, éthane, propane, butane) et les rapports isotopiques  ${}^{13}C/{}^{12}C$  du CO2 ont été mesurés sur 247 sites. Un gaz rare (le radon (Rn)) a été échantillonné sur 155 sites. Les sites étaient disposés en transects, le long des routes. Ce dispositif a permis une approche exploratoire des patrons spatiaux de la concentration des gaz de sol dans la région de Saint-Édouard, dans la région de Lotbinière, au Québec.

Les résultats obtenus révèlent que des valeurs anomaliques (au seuil du  $95^{\text{ème}}$  percentile) sont localisées dans des secteurs particuliers, ce qui exclut l'hypothèse d'une présence aléatoire des anomalies. Quantitativement, les concentrations en gaz majeurs restent faibles (< 1 ppm), excepté pour le CO<sub>2</sub> et le méthane. Le méthane atteint même localement des taux très importants (concentration maximale supérieure à 31%) supérieurs au seuil d'inflammabilité.

Les analyses de facteurs confondants révèlent que la distribution des anomalies ne peut pas être expliquée par les variabilités de texture des sols, d'occupation du sol, de température et d'humidité des sols, de la distance entre les sites d'échantillonnage et les routes ou par la période d'échantillonnage. Par conséquent, deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'origine des gaz observés dans les sols : une origine superficielle, reliée aux formations géologiques situées près de la surface, et une origine profonde, reliée à la présence de failles et de fractures.

L'observation visuelle des cartes de la présence des anomalies pour les différentes espèces de gaz semblent confirmer la seconde hypothèse. Les secteurs les plus anomaliques se retrouveraient à proximité de la faille de Yamaska et des écailles de chevauchement plus au sud. Les gaz rencontrés dans les sols auraient alors une origine profonde et seraient plus abondants à l'aplomb des discontinuités géologiques.

Ce travail, largement exploratoire ne permet pas de trancher avec certitude cependant. Des résultats (données de gaz complémentaires, localisation des discontinuités avec des données sismiques de surface) et analyses complémentaires seront pour cela nécessaires.

# Introduction

#### Contexte

La Commission géologique du Canada, en collaboration avec les services géologiques et les ministères de l'environnement du Québec, du Nouveau-Brunswick, et de la Nouvelle-Écosse, a initié un projet de recherche de quatre ans visant à cerner une des problématiques scientifiques importantes entourant le débat sur l'exploration et l'éventuelle exploitation du gaz de shale. Le projet vise à évaluer le degré d'imperméabilité géologique des successions rocheuses entre les aquifères superficiels et les shales cibles localisés plus en profondeur.

La première phase du projet initiée en novembre 2011 a synthétisé les connaissances géologiques et hydrogéologiques profondes à peu profondes et a fait ressortir des manques de connaissances thématiques pour certaines régions. En particulier, on a noté une absence totale de données mesurées en surface, dans les sols et l'atmosphère. Les travaux présentés dans ce rapport contribueront à mettre en valeur l'approche scientifique visant à acquérir des données de gaz de sol et à combler pour une région précise, ce manque de connaissance.

Un des sujets de préoccupation concernant l'exploitation du gaz de shale est la libération dans les eaux souterraines, dans les sols et dans l'atmosphère, de fortes quantités d'éléments et/ou de composés chimiques jusque-là accumulés dans des unités géologiques ou des réservoirs profonds. La migration en surface des éléments existe naturellement. Elle est souvent associée à la présence de voies préférentielles de migration, comme les réseaux de failles et de fractures. Un scénario envisageable est que la fracturation hydraulique des roches réservoirs pourrait potentiellement renforcer ou initier ce phénomène. Il est légitime également de se demander si les concentrations observées pour certains composés ne pourraient pas atteindre des seuils posant des problèmes de toxicité. Pour juger des effets potentiels des activités de mise en valeur des ressources naturelles, un

prérequis est donc de réaliser une évaluation environnementale des régions concernées, de documenter la présence de fractures et de failles et de juger de leur imperméabilité. L'acquisition de données environnementales est bénéfique pour tous les acteurs : pouvoirs publics, industriels, acteurs concernés par l'environnement. Ces données préliminaires sont indispensables pour juger des modifications des milieux. Elles peuvent permettre aux industriels de réfuter les allégations de contamination de l'environnement à partir de données réellement mesurées. Dans tous les cas, l'acquisition de données permet de rationaliser les débats en cas de problème et de trouver des solutions adaptées.

Les considérations environnementales se cantonnent parfois à un seul compartiment jugé plus important (l'eau et les nappes phréatiques superficielles). La mesure des concentrations en éléments dans les aquifères est certes indispensable mais les efforts doivent aussi porter sur les milieux occupés par les populations humaines; c'est-à-dire en surface et en particulier au niveau des sols.

En complément aux travaux menés dans d'autres champs disciplinaires (hydrogéologie, géophysique, géochimie de roches et de l'eau, géomécanique; Lavoie et al., 2013), ce projet a permis de documenter la présence naturelle de gaz majeurs et traces dans les gaz de sol d'une région cible où de nombreuses données sont déjà compilées. Il s'agissait ici, de dresser un premier portrait géochimique local. Les données mesurées étaient des concentrations en gaz majeurs ( $CO_2$ , hydrocarbures gazeux), les rapports isotopiques du carbone dans le  $CO_2$  (delta <sup>13</sup>C) et les concentrations d'un gaz rare facilement détectable et qui fait l'objet d'attentions sanitaires: le radon (Rn). Le suivi des gaz rares offre par ailleurs un outil puissant de détection des migrations de gaz vers la surface. La migration de ces gaz est en effet plus rapide que celle des gaz majeurs du fait notamment de l'absence d'interaction avec les matrices traversées. Leur détection en surface en concentrations plus importantes ou dans des rapports moléculaires différents permettrait donc

d'anticiper d'éventuelles fuites de gaz importantes en surface ou d'anticiper une contamination des nappes phréatiques superficielles.

#### Gaz carbonique et méthane

Pour les besoins de cette étude, des concentrations en gaz majeurs et en gaz rare ont été échantillonnés. Les gaz majeurs étaient le gaz carbonique ( $CO_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), et trois hydrocarbures gazeux (l'éthane, le propane et le butane). Le gaz rare choisi était le radon. Le  $CH_4$  et le  $CO_2$  sont des espèces abondantes dans les gaz de sol. Le  $CH_4$  fait l'objet d'enjeux concernant les travaux d'exploitation gazière et une libération de  $CH_4$  thermogénique est parfois invoquée pour expliquer les concentrations observées dans les sols ou les aquifères superficiels. Cependant, la présence de ces gaz est fortement influencée par les processus biologiques de respiration et de décomposition de la matière organique. Par conséquent, le  $CO_2$  et le  $CH_4$  sont des indicateurs moins robustes que d'autres gaz de remontées de gaz profonds puisque leur origine peut être également superficielle.

Aux mesures de concentrations se sont ajoutées des mesures de rapports isotopiques du carbone du  $CO_2$  (delta  ${}^{13}C/{}^{12}C$ ). Ces mesures pourraient permettent potentiellement d'identifier des sites présentant des signatures isotopiques différentes des autres sites. L'observation dans des échantillons de gaz de sol de rapports isotopiques  ${}^{13}C/{}^{12}C$  anomaliques peut traduire la présence de sources de  $CO_2$  différentes (par exemple des sources profondes), mais peut aussi provenir de mécanismes de fractionnement localisés en surface (bactéries).

# Éthane, propane et butane

Les concentrations en hydrocarbures gazeux (éthane, propane et butane) sont des gaz qui ne sont généralement pas produits par des mécanismes biologiques superficiels (biogéniques). Cette affirmation serait toutefois à nuancer car la dégradation de chaînes carbonées plus longues pourrait produire ces gaz comme sous-produits. Ceci est observé dans le cas des déversements de produits pétroliers et du suivi ultérieur de l'état de l'environnement. Des hydrocarbures légers (éthane, butane, propane) peuvent être générés par raccourcissement des chaînes de n-alcanes, après oxydations successives, ou encore provenir de la rupture de chaînes de composés aromatiques. Cependant, en l'absence de déversements connus de produits pétroliers, il est communément admis que les concentrations en hydrocarbures gazeux permettent de définir avec plus de robustesse des zones de remontées de gaz géogéniques (d'origine géologique) car elles sont moins affectées par les processus biologiques en surface.

Deux isomères du butane ont été mesurées : le n-butane ou «butane normal» de formule moléculaire CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> et son isomère le i-butane de formule CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La première molécule correspond à un arrangement linéaire des groupements des atomes de carbone alors que pour l'i-butane, trois atomes de carbone sont attachés sur un atome de carbone central. En pratique, cette distinction chimique n'apporte pas d'information supplémentaire pour des objectifs de prospection des zones de libération d'hydrocarbures gazeux, car les concentrations en n-butane sont souvent reliées avec celles de l'i-butane. Des résultats sont rapportés pour les deux isomères pour pouvoir effectuer d'éventuelles comparaisons futures.

## Radon

Finalement, le radon (Rn) vient compléter la population de gaz mesurés. Le Rn est un gaz radioactif qui est généré naturellement durant trois séries de désintégration : (i) la série de l'U (parent <sup>238</sup>U), (ii) la série du thorium (parent <sup>232</sup>Th) et (iii) la série de l'actinium (<sup>227</sup>Ac). Une quatrième série, celle du neptunium (<sup>239</sup>Np), a déjà existé mais a maintenant disparu. Le Rn produit par la décomposition du <sup>232</sup>Th et de l'<sup>227</sup>Ac a une courte demi-vie de 55.6 et 3.92 secondes respectivement. Au contraire, le <sup>222</sup>Rn produit par la décomposition radioactive de l'<sup>238</sup>U a une demi-vie de 4 jours.

Par conséquent, le <sup>222</sup>Rn est le principal isotope du Rn rencontré naturellement dans les gaz de sol et l'atmosphère. Il est à noter également que les concentrations en U et en Rn sont directement reliées. La décroissance radioactive du <sup>222</sup>Rn produit des atomes non gazeux qui se déposent sur les surfaces (comme le <sup>218</sup>Po le <sup>214</sup>Po). Certains détecteurs utilisés pour contrôler les niveaux de Rn dans les maisons utilisent cette particularité.

Le Rn est un gaz rare. Il n'entre pas dans les réactions chimiques avec d'autres éléments. Il est transporté par advection avec les autres gaz. Plus lourd que l'air, il peut être accumulé dans les sous-sols mal ventilés des maisons ou dans les phases gazeuses des sols. Le Rn peut aussi être rencontré sous forme dissoute dans l'eau et donc dans les nappes phréatiques.

La mobilité du Rn dans les roches et les sédiments est limitée par son temps de demi-vie. Dans une roche à faible porosité sa capacité de migration a été évaluée à quelques mètres. Par conséquent, le Rn mesuré dans les gaz de sol ne peut pas provenir de formations géologiques profondes sauf si des failles et des fractures facilitent sa migration vers la surface ou si on a des accumulations de parents comme l'<sup>238</sup>U et le <sup>226</sup>Ra dans les failles, les sols ou les aquifères (Gascoyne et Barber, 1992; Gainon et al., 2007; Koike et al., 2009).

Il est couramment admis que les fortes concentrations de Rn mesurées en surface sont généralement observées lorsqu'il existe : (i) des sources profondes ou superficielles (comme des formations géologiques uranifères, des dépôts ou des fortes concentrations d'uranium), (ii) des sols très perméables et des couloirs de migration des gaz pour les sources profondes et (iii) qu'à l'opposé, des dépôts superficiels (par exemple d'argile) forment une barrière contre la dispersion du Rn. L'ajout d'une couche argileuse est d'ailleurs parfois une intervention proposée comme une remédiation (en plus de la ventilation) à l'accumulation du Rn dans le sous-sol des maisons. Par conséquent, une prédiction est que les concentrations de Rn dans les gaz de sol devraient être plus fortes dans les sols de plus fortes perméabilités (sableux).

Comme souligné précédemment, le Rn est transporté par le dégazage naturel de la terre qui produit un flux permanent de  $CO_2$ , d'azote et en moindre proportion d'hélium ou de méthane (Allard et al., 1998). Ces dégazages sont naturellement observés dans des contextes de volcans actifs et de sources thermales. Dans le cas des projets de stockage géologique du carbone, si des flux massifs de  $CO_2$  étaient libérés, il est probable que les concentrations de Rn en surface augmenteraient également.

Les discontinuités fragmentant la croûte terrestre constituent les lieux préférentiels de ces circulations de gaz qui entraînent au passage le Rn (Lelsch et al., 2010). Dans ces conditions, les vitesses de transport associées à ces processus peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres par heure. C'est pourquoi des quantités importantes de Rn sont observées au niveau des failles actives et dans les champs géothermiques. Une bonne illustration du rôle des failles dans un contexte naturel est illustrée par les concentrations de Rn élevées observées en surface dans des massifs calcaires très pauvres en U et Ra. Elles s'expliquent par la présence d'un réseau de fractures karstique favorisant le processus d'advection depuis un socle granitique plus riche en U (Peano et al., 2011).

Le modèle courant est donc que le Rn trouve sa source dans certaines formations géologiques riches en U. Les roches ignées ultramafiques comme les dunites, les serpentines, les éclogites sont celles qui contiennent le moins d'U. À l'opposé, les roches plus riches en silice comme les granites et les rhyolites, sont celles où les plus fortes teneurs en U sont rencontrées. Cependant des mécanismes comme le métamorphisme et les flux hydrothermaux entraîne une redistribution de l'U. Par oxydation des substrats, des eaux en mouvement vont se charger de métaux et en particulier d'U. Celui-ci va précipiter dans un environnement réducteur comme des horizons sédimentaires riches en sulfures ou des failles et des fractures. Les shales noirs, présents superficiellement dans la zone d'étude pourraient aussi être riches en uranium. Leur formation en milieu réducteur (environnement marin) aurait pu favoriser la précipitation de l'uranium piégée initialement dans la matière organique et les argiles.

Dans notre zone d'étude, on ne note pas de présence de gites d'U qui pourraient favoriser l'observation de fortes concentrations en Rn dans les gaz de sol (Figure 1).



Figure 1. Présence d'U au Québec. Gouvernement du Québec, MRNF, 2011 (http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/publications/publications-cartes.jsp#geologie). Les teneurs en ppm proviennent des analyses d'échantillons de sédiments, de till et de sol (d'après Daniel Lamothe et Jean-Yves Labbé, Gouvernement du Québec, 2009). Les chiffres de 15 à 21 indiquent les principaux dépôts d'U.

Au moment d'expliquer la présence de plus fortes concentrations en Rn dans les sols, il faut également envisager la présence potentielle d'U dans des formations superficielles d'origines sédimentaires.

#### **Complémentarité des espèces**

Pris séparément, les enrichissements observés localement en gaz pourraient tous être expliqués par des phénomènes superficiels, naturels ou liés à des évènements accidentels. Par exemple, les fortes concentrations de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> pourraient être le résultat de la décomposition de la matière organique et de l'activité biologique et microbienne en particulier. L'observation d'hydrocarbures gazeux (éthane, propane et butane) dans les sols pourrait provenir de la décomposition de produits pétroliers plus lourds déversés et enfouis. Le Rn pourrait provenir de formations superficielles uranifères (comme certaines argiles).

Une interprétation conservatrice et plus rigoureuse des données consiste donc à éviter de se focaliser sur une espèce et un site. Au contraire, on s'intéressera à la distribution des anomalies sur l'ensemble du territoire étudié et leurs relations spatiales avec des structures connues (comme les discontinuités géologiques, et la nature du sous-bassement rocheux par exemple). Il sera prudent de considérer l'ensemble des espèces de gaz. Il est en effet peu probable qu'un mécanisme superficiel génère sur un même site et à un même moment de fortes concentrations de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub>, d'hydrocarbures gazeux et de Rn. La dégradation de matériaux organiques présents superficiellement pourrait produire des composés carbonés divers mais la présence de Rn en fortes concentrations implique nécessairement que de l'U ou du Ra soit présent.

Identifier des secteurs anomaliques sur la base des différentes espèces est donc une priorité. Il est peu probable qu'un site présente des anomalies pour tous les gaz échantillonnés en raison de la nature des données. Les concentrations volumiques de chaque espèce de gaz ne sont pas nécessairement des variables indépendantes les unes des autres. Ce phénomène est observé dans le cas des évents. Le sol est un compartiment ouvert et des flux importants d'un composé (par exemple du CO<sub>2</sub> peut ventiler le compartiment sol et lessiver les autres composés gazeux). Un autre exemple concerne les processus du compartiment sol lui-même. La dégradation biologique des hydrocarbures gazeux peut produire de fortes concentrations en CO<sub>2</sub>. De plus, la faible répétabilité temporelle des mesures (cf. section « Spécificité des données de gaz ») diminue les chances d'observer au même moment sur un même site des anomalies en différents gaz, sauf si la présence des différentes espèces est fortement corrélée. Par conséquent, un point important à considérer au moment du traitement des données est que les anomalies ne seront pas nécessairement colocalisées au niveau du site. Il s'agit de rechercher des secteurs (un ensemble de sites contigus) anomaliques.

L'objectif de ce document est de présenter les méthodes utilisées sur le terrain et au laboratoire ainsi que les données recueillies. Des pistes d'analyses sont parfois suggérées sachant que bien d'autres approches pourraient être développées.

# Méthodes

# Planification de l'échantillonnage

# Spécificité des données de gaz

Les études menées depuis quatre ans dans la région de Bécancour (Aznar et al., 2013) et en particulier les résultats obtenus sur des stations permanentes ou à partir de mesures répétées, ont démontré que les concentrations de gaz dans les sols et les valeurs des rapports isotopiques mesurés sur les composés varient constamment au cours du temps sur un même site (Figures 2 et 3)



Figure 2. Variabilité temporelle des concentrations de  $CH_4$  et de  $CO_2$  mesurées sur un site d'une autre zone d'étude (Bécancour) au cours d'une période d'échantillonnage de 90 jours (Aznar et al., 2013). L'humidité et la température du sol au moment de l'échantillonnage sont aussi présentées. Les lignes noires horizontales représentent les valeurs seuils à partir desquelles une concentration est jugée anomalique au seuil du 95<sup>ème</sup> percentile.



Figure 3. Variation entre une première mesure (cercles noirs) et une seconde mesure répétée (cercles rouges) d'hydrocarbures gazeux sur 16 sites (abscisse) situés dans la région de Bécancour (Aznar et al., 2013). Les lignes noires horizontales représentent les valeurs seuils à partir desquelles une concentration est jugée anomalique au seuil du 95<sup>ème</sup> percentile.

Un modèle conceptuel largement répandu pour expliquer ces variations est celui de remontées

intermittentes de bulles de gaz. Cette caractéristique fondamentale des données détermine en amont

les dispositifs d'échantillonnage utilisés et en aval leur traitement. En particulier, la probabilité de détection des anomalies, inférieure à 1, invite à considérer que seules les présences sont significatives (données de présences seules). Autrement dit, si une anomalie en gaz est observée généralement sur un site particulier, l'observateur ne la détectera pas forcément. Au moment où l'échantillon est prélevé, il est possible que les fortes concentrations en gaz présentes à d'autres moments soient absentes. Les absences ne sont donc pas significatives. Ces jeux de données, dit de présence seules (*presence only data*) sont fréquents en science.

La probabilité de détection inférieure à 1 des concentrations plus fortes interdit toute interpolation de type krigeage ordinaire des données de concentrations car on considère faussement que les faibles et les fortes concentrations ont le même poids statistique. L'approche la plus simple et la plus robuste pour représenter les résultats consiste à ne considérer que les valeurs anomaliques, c'est-à-dire celles qui dépassent un certain seuil statistique (95<sup>ème</sup> percentile). Ce seuil est couramment utilisé pour définir des anomalies en gaz (ex.. Ciotoli et al. 1998). Les absences, non-significatives, ne sont pas représentées. On pourra représenter les sites échantillonnés pour pouvoir considérer visuellement la densité d'échantillonnage (la probabilité de détection des anomalies est plus forte lorsque la densité spatiale des sites augmente).

#### Dispositif d'échantillonnage

La probabilité de détection de fortes concentrations (anomaliques) dépend donc de l'effort d'échantillonnage, soit dans le temps, du nombre de répétitions des mesures sur un même site ou, dans l'espace, de la densité de sites échantillonnés. Pour obtenir une intensité d'échantillonnage globalement équivalente dans tout l'espace. La solution la plus simple est de disposer les sites sur une grille régulière (Figure 4).



Figure 4. Dispositif d'échantillonnage utilisé dans la région de Bécancour (Aznar et al., 2013). Deux grilles régulières (points gris et noirs) avec des sites distants de 300 mètres sont disposées en quinconce pour séparer les effets temps des effets sites.

Idéalement, les sites contigus ne doivent pas être échantillonnés au même moment pour séparer les effets temps des effets sites (le temps et l'espace). Dans le cas contraire, la présence d'anomalies dans un secteur pourrait être expliquée par une période de temps propice aux remontés de gaz.

Dans cette étude préliminaire, l'effort d'échantillonnage ne permettait pas de déployer un dispositif de grille régulière. Les sites ont donc été positionnés à intervalle réguliers sur des transects prédéfinis, correspondant à des profils de sismique réflexion préalablement réalisés (voir cidessous), afin de tester l'influence de variables spécifiques et de rapprocher les résultats obtenus dans cette étude en géochimie de ceux obtenus avec d'autres approches (sismique, forage, échantillonnage des aquifères, ...) (Figure 5).



Figure 5. Plan d'échantillonnage. Les sites (points noirs) sont organisés en transects. Ils sont régulièrement espacés et cherchent à capturer l'ensemble des variabilités naturelles observées dans la région (géologie, pédologie, occupation du sol...).

La majorité de ces sites sont situés dans les Basses-Terres du St-Laurent, mais ceux au sud sont localisés dans le piémont appalachien. L'ensemble des sites situés dans le coin Sud-Est de la carte joue le rôle de sites témoins.

# Données de sismique et de forages



Figure 6. Les sites échantillonnés pour les gaz de sol (points gris foncés) peuvent être rapprochés des données sismiques (lignes brisées rouges) et des données de puits de forage (étoile noire).

Le but du projet supporté par la Commission géologique du Canada était de pouvoir combiner l'information recueillie concernant la géochimie des gaz de sol avec des données existantes et en particulier: la géochimie de l'eau souterraine, l'information de sismique réflexion profonde et l'information disponible pour le puits gazier (Figure 6). La figure 6 montre la relation spatiale existante entre les sites d'échantillonnage des gaz de sol, des lignes sismiques effectuées dans les années 1970 par Shell et les deux puits gaziers (un vertical et un horizontal) pour lesquels des données sont disponibles. Cette approche multidisciplinaire est particulièrement pertinente car l'information recueillie par les différents champs de recherche peut être combinée, augmentant la robustesse des conclusions finales. Il est à noter que de nouvelles acquisitions sismiques de haute résolution ont été réalisées en 2013 et 2014 dans le secteur pour imager l'architecture rocheuse à faible profondeur.

A l'est de la zone d'étude, un groupe de points ne se superpose pas exactement au transect sismique. Ceci est dû à des contraintes de terrain (absence d'autorisation d'échantillonner). Cependant, étant donné le faible décalage (600 à 1500 mètres) entre les sites géochimiques et le transect sismique, il est possible de considérer en première approche une pseudo-superposition.

Pour faciliter le traitement des données, une variable « transect » a été documentée pour chaque site (cf. section Données recueillies, variables secondaires, recherche de gradients spatiaux).

### **Couverture géologique**

L'information géologique associée aux données de gaz de sol provient de travaux déjà anciens (Clark, 1964; Clark et Globensky, 1973; Clark et Globensky, 1976; Globensky, 1987). Ces levés géologiques ont été validés récemment dans la région de Bécancour.

Les transects géochimiques orientés NO-SE recoupent les discontinuités géologiques (Figure 7).



Figure 7. Les sites échantillonnés sont en partie alignés sur un transect NO-SE qui recoupe les unités géologiques et les failles perpendiculairement (carte géologique de Globensky, 1987).

De la même façon, le dispositif d'échantillonnage recoupe perpendiculairement les failles

identifiées par la sismique dans le socle grenvillien en profondeur (Soquip, 1984) (Figure 8).



Figure 8. Relation entre le dispositif d'échantillonnage et la présence des failles dans le socle grenvillien en profondeur (Soquip, 1984). La figure montre la projection en surface des failles normales identifiées par la sismique dans le socle grenvillien sous la séquence sédimentaire des Basses-Terres du Saint-Laurent (traits rouges). L'extension de ces failles de socle à la surface n'est pas supportée par les données de sismique profonde (Castonguay et al., 2010). Les traits jaunes sont des failles de chevauchement en surface.

Des sites témoins situés au SE de la zone d'étude ont été échantillonnés. Ils sont situés dans un autre contexte géologique (les Appalaches) et permettent, par contraste, de juger des différences reliées à la lithologie/structuration superficielle.

# Prélèvement des gaz de sol

Sur chaque site des échantillons de gaz de sol ont été prélevés avec des sondes développées pour la prospection gazière (Geofrontiers; http://www.geofrontiers.com/). Les échantillons recueillis ont été

placés dans des vials en verre munis de septum pour être analysés par la suite sur des chromatographes en phase gazeuse (Figure 9). Un vide partiel de 10 millitorr ( à peu près 0.01 mm Hg) avait été effectué dans les vials au laboratoire. Des tubes témoins ont permis de vérifier que le vide se maintenait dans les vials non utilisés tout au long de la campagne d'échantillonnage.



Figure 9. Échantillonnage des gaz de sol. Une sonde (tube métallique avec en son centre un fin capillaire) est enfoncée dans le sol à une profondeur de 50 cm. Après la purge du système, un volume de gaz est prélevé à la seringue et injecté dans des contenants en verre munis de septum.

La profondeur de prélèvement des gaz a été fixée à 50 cm. Cette profondeur a été choisie car elle place le prélèvement en dessous des horizons organiques et permettait d'effectuer le prélèvement avec un effort acceptable pour les opérateurs. Dans une étude précédente, il a été montré que la profondeur d'échantillonnage influençait les concentrations en gaz mesurées et que la profondeur de 50 cm fournissait un bon compromis entre la concentration des gaz recueillies et l'effort physique nécessaire pour échantillonner (Aznar et al., 2013). Quelques prélèvements ont été effectués à des profondeurs supérieures mais ont été éliminés au moment de l'analyse des données.

Une fois la sonde en place, un prélèvement de 20 cm<sup>3</sup> a été effectué avec une seringue pour purger le système (volume mort dans le capillaire). Les gaz recueillis ensuite étaient envoyés dans des contenants différents en fonction de la méthode d'analyse prévue (Tableau 1).

Gaz mesurés	Méthode	Volume	Contenant
	d'analyse	recueilli	
Concentration en	Chromatographe	30 cm <sup>3</sup>	Vial en verre maintenu sous
CO₂ et CH₄ et en hydrocarbures gazeux	en phase gazeuse		vide
ngunooanoon gazoak			
Rapport isotopique	Spectromètre	30 cm <sup>3</sup>	Vial en verre maintenu sous
$^{13}$ C/ $^{12}$ C du CO $_2$	laser		vide
Concentration en radon	Compteur à	10 x 30 cm <sup>3</sup>	Cellule de Lucas
	scintillation		

Tableau 1. Relation entre la méthode d'analyse et la méthode d'échantillonnage des gaz.

### Méthode d'acquisition des mesures de radon

Les mesures de concentration en Rn dans les sols ont été obtenues avec une instrumentation développée par la compagnie Pylon Electronic (http://www.pylonelectronics.com). Pour notre étude, le dispositif proposé (kit de prélèvement dans les sols) ne permettait pas d'échantillonner les gaz de sol de manière satisfaisante et un dispositif spécifique a été adapté. Le dispositif proposé supposait de creuser en premier un trou dans le sol et d'y insérer une tige creuse permettant de récupérer les gaz de sol. Ce dispositif est sans doute adapté à l'acquisition de mesures pendant un long temps d'acquisition, car les gaz de sol ont le temps de se rééquilibrer, mais dans notre cas, il aurait induit trop de contamination des gaz de sol. Le prélèvement est en effet effectué immédiatement lors de l'arrivée sur le site. La figure suivante résume les différentes étapes de prélèvement et d'analyse des concentrations en Rn (Figure 10). L' avantage de cette approche est que les gaz de sol sont prélevés avec la sonde Geofrontiers qui ne permet pas de contamination depuis la surface et qui est rapide à installer.





Figure 10. Séquence d'acquisition des mesures de radon dans les gaz de sol.

### Traitement préliminaire des mesures effectués au compteur de scintillations

Une estimation de la quantité de Rn dans le sol peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$^{222} \text{Rn (Bq/L)} = \frac{CPM_{mesure} - CPM_{bkgnd}}{Eff \cdot 60 \cdot n \cdot V}$$

où CPM<sub>mesuré</sub>: Moyenne des comptes de la mesure de 12 minutes en CPM (coups par minute)

CPM<sub>bkgnd</sub> : Moyenne des comptes de la mesure de bruit de fond pendant 5 minutes en CPM

Eff : Efficacité du compteur (0.747)

60: conversion des DPM en Bq

n: Nombre approximatif d'émetteurs alpha (2)

V: volume de gaz échantillonné (0.257L)

Si on veut le résultat en pCi/L, on doit multiplier les Bq/L par 27.027

#### Mesure des concentrations en gaz majeurs

Le  $CH_4$  et le  $CO_2$  ont été analysés à l'INRS sur un chromatographe Varian 3800 selon la méthode standard utilisée au laboratoire. La courbe de calibration utilisée s'étalait de 0 à 50000 ppm pour le  $CO_2$  et de 0 à 500 ppm pour le  $CH_4$ . Les limites de détection étaient inférieures à 50 ppm pour le  $CO_2$  et 10 ppm pour le  $CH_4$ .

Les hydrocarbures gazeux ont été analysés par les laboratoires de la compagnie Geofrontiers. L'INRS ne possédait pas au moment de cette étude de moyens analytiques pour mesurer les hydrocarbures gazeux. La compagnie Geofrontiers est spécialisée dans la fabrication du matériel de prélèvement et d'analyse des hydrocarbures gazeux pour l'exploration pétrolière. Les limites de détection pour l'éthane, le propane, le i-butane et le n-butane étaient de 10, 14, 26 et 34 ppm respectivement. Des dilutions ont été effectuées lorsque les concentrations étaient trop fortes.

# Variables secondaires

#### Intérêt des variables secondaires

Les variables de contrôle cherchent à quantifier des effets confondants qui pourraient influencer, même partiellement, les résultats obtenues. Ces variables correspondent aux conditions de prélèvement. Elles peuvent être reliées directement à la disponibilité des gaz dans les sols (température, humidité, texture, saison) ou indirectement (occupation du sol). Ce sont aussi des variables qui n'ont aucune relation avec les variables mesurées mais dont on veut s'assurer qu'elles n'influencent pas les résultats (distance entre les sites et les routes).

Ces variables secondaires ont été mesurées sur le terrain et sont présentées ci-dessous.

## **Texture des sols**

Les textures des sols ont été définies visuellement par l'observation de carottes de 30 cm prélevées avec une mini-tarière au moment de l'échantillonnage (Figure 11).



Figure 11. Tarière utilisée pour prélever une carotte de sol sur une profondeur de 30 cm et procéder à une caractérisation rapide de la texture des sols. Les gaz sont échantillonnés avec une autre sonde.

Compte tenu du faible temps de présence sur chaque site, seules deux classes de textures ont été définies : texture plus grossières (sableux à sablo-limomeux) et textures plus fines (argileux à argilo-limoneux) (Figure 12, Tableau 2). Sur certains sites forestiers mal drainés, les accumulations importantes de matière organique n'ont pas permis de procéder à un carottage efficace et donc à une caractérisation des textures. Ces sites, en nombre limité, sont situés au centre de la carte présentée ci-dessous (points verts).



Figure 12. Texture des sols sur les sites échantillonnés. La texture des sols contrôle la porosité et donc potentiellement la libération et la détection des gaz de sols au moment de l'échantillonnage.

Classe d'occupation du sol	Nombre de sites
A_AL	148
0	33
S SL	67

Tableau 2. Variable décrivant la texture des sols (Pedo).

 $A_AL = argileux à argilo-limoneux ; O = sols organiques ; S_SL = sableux à sablo-limoneux.$ 

La classification dichotomique des textures cherche à illustrer leur capacité à libérer ou retenir les gaz dans les sols. Les sols sableux et sablo-limoneux se drainent généralement plus facilement que les sols argileux.

Lors de l'étude statistique de l'influence de cette variable sur les concentrations, les rapports isotopiques ou les présences d'anomalies des gaz de sol, il est recommandé de ne pas tenir compte des sites caractérisés comme organiques dans cette étude.

### **Occupation du sol**

Dans les paysages agraires, l'occupation du sol est souvent reliée à des caractéristiques pédologiques qui eux-mêmes déterminent la rétention ou les flux des gaz dans les sols. Les zones forestières (boisées) sont souvent localisées sur des terrains qui ne présentaient pas des caractéristiques favorables aux activités agricoles (faible épaisseur du sol, mauvais drainage). Une étude menée à Bécancour a montré que les zones propices à l'augmentation des concentrations en gaz de sol pouvaient être prédites par l'occupation du sol, dérivée d'une information satellitaire multispectrale (Paucar et al., 2013).

Une variable qualitative décrivant l'occupation du sol a été ajoutée pour chaque site (Figure 13).



Figure 13. Occupation du sol. Les points verts et jaunes correspondent à deux classes d'occupation du sol: « forêt » et « végétation basse agricole et non-agricole » respectivement.

Deux catégories ont été retenues : forêt (F) et végétation basse (VB) (Tableau 3).

Classe d'occupation du sol	Nombre de sites
F	102
VB	147
	1

Tableau 3. Variable occupation du sol (Lancover).

F = forêt; VB = végétation basse.

Les forêts comprennent toutes les zones boisées. Les zones de végétation basses sont des zones agricoles de grandes cultures (mais, soja) ou des prairies. Cette dichotomie peut être intéressante à considérer lors de l'analyse des données car le travail du sol, très différent dans les deux cas

pourrait potentiellement influencer les résultats. Dans le cadre de cette étude, vu le faible nombre de sites (247), il a été considéré qu'il serait plus robuste de s'en tenir à deux classes d'occupation du sol uniquement. Cependant, il serait toujours possible d'agréger cette information aux données *a posteriori* à partir d'images de télédétection.

#### Température et humidité

La mobilité et la disponibilité des gaz dans les sols sont contrôlées par les conditions d'humidité (qui fait varier le pourcentage du volume des pores qui peut être occupé par le gaz) et la température des sols. Ces facteurs devraient donc déterminer en partie les résultats obtenus. Cependant, le protocole d'échantillonnage utilisé visait à s'affranchir des effets de ces variables. En minimisant leur variabilité, on minimise du même coup leur incidence (part de variabilité) sur les variables à expliquer. Pour cela, des limites pour les conditions de prélèvement ont été imposées (température minimum de 10 degrés et relativement faible humidité des sols). L'humidité des sols était appréciée sur le terrain visuellement. Aucun échantillonnage n'a été effectué les jours de froid et de pluie (et les jours suivants les jours de pluie). Les opérations de terrain ont été interrompues pendant une semaine au milieu de septembre pour cette raison. Les conditions météorologiques étaient similaires et propices sur le reste de la période d'échantillonnage.

Aucune mesure d'humidité du sol n'est associée aux mesures de concentration en gaz majeurs (hydrocarbures et  $CO_2$ ) ou de rapport isotopique du carbone du  $CO_2$ . Le temps passé sur chaque site était trop court. Des mesures de température et d'humidité du sol ont par contre été effectuées au moment où le Rn était mesuré car le temps passé sur chaque site était plus important. Il serait donc tentant à partir des données d'humidité et de température mesurées réellement de calculer des valeurs probabilistes qui seraient associées aux concentrations de gaz majeurs et de rapport isotopique du carbone du  $CO_2$ . Cependant, il n'existe pas forcément de relations simples entre l'humidité et la température car les sites échantillonnés ne présentent pas les mêmes caractéristiques (pédologique, d'occupation du sol...). Une approche pour contourner ce problème serait de modéliser une distribution de probabilité des températures au site d'échantillonnage de gaz majeurs en fonction des températures observées la même journée pour les sites Rn (e.g. avec un kernel 2d).

#### Distance entre les sites et les routes

Les sites étaient facilement accessibles car tous situés le long de routes ou de chemins (Figure 14).



Figure 14. Les sites échantillonnés sont distants des routes de 50 mètres au minimum. Cette distance peut atteindre 150 mètres.

La distance minimum entre les routes, les zones d'habitation et les sites échantillonnés est de 50 mètres et peut atteindre 150 mètres. On peut considérer que la distance entre les sites et les routes

variait de manière aléatoire car elle dépendait du parcours de l'opérateur. Il serait donc possible de chercher si la présence d'anomalie en gaz de sol peut être expliquée par la distance aux routes. Toutefois l'influence potentielle de la proximité des routes sur la présence d'anomalies en gaz de sol a été testée dans la région de Bécancour (Aznar et al., 2013). Cette variable ne semblait pas influencer les résultats obtenus.

#### **Effet temps**

La concentration ou la nature des gaz pourrait varier au cours du temps, sous l'effet des variations climatiques par exemple. Bien que la période d'échantillonnage soit courte (un mois), un effet « temps » est potentiellement envisageable. Une approche courante est de se déplacer de manière linéaire sur des transects et d'échantillonner les points les uns après les autres. Si les points contigus sont échantillonnés au même moment, il devient impossible de séparer l'espace et le temps. Par exemple, si les sites échantillonnés lors de la deuxième semaine de septembre montrent des concentrations particulièrement importantes, cela pourrait être attribué soit à des conditions climatiques particulières (effet temps) soit à une zone entière où les concentrations sont plus importantes (effet site). Au moment de l'échantillonnage des précautions ont été prises pour séparer les effets temps des effets sites. Les points contigus n'ont pas été échantillonnés à la même période. Cette stratégie plus coûteuse en termes d'effort d'échantillonnage simplifie beaucoup par la suite les analyses. Dans le cadre de cette étude, du fait du temps limité, un échantillonnage en quinconce, comme celui réalisé à Bécancour (Aznar et al., 2013), n'était pas possible. Une stratégie de groupes de points non contigus a donc été adoptée (Figure 15).



Figure 15. Période d'échantillonnage des sites pour les mesures de radon. Au cours d'une période de 5 jours, les points ne sont pas contigus. Ce dispositif aide à différencier les effets temps des effets sites.

Ce dispositif ne permet pas de juger de l'interaction temps et site (effet combiné temps\*site dans les modèles statistiques) mais il sera toujours possible de tester si au cours d'une même période les valeurs étaient significativement plus hautes dans les deux groupes de points distincts.

## **Recherche de gradients spatiaux**

En plus des relations avec les autres variables, l'échantillonnage en transects permet de saisir des gradients spatiaux (Figure 16).



Figure 16. Identification des transects. Dans la base de données, une variable « transect » indique avec une valeur alphanumérique le transect auquel chaque site appartient.

Par exemple, on pourrait s'attendre à des changements importants dans l'axe NO-SE reliés au fait que plusieurs formations et deux provinces géologiques sont traversées. Ce transect correspond aussi globalement à une ligne d'écoulement d'eau souterraine. Pour faciliter ces analyses, une variable « Transect » a été définie. Elle permettra de sélectionner dans l'ensemble des données, les points situés sur un transect particulier. Ceci peut servir par exemple à représenter des variations des variables dans l'axe NO-SE ou pour des représentations XZ, Z étant la profondeur et X la distance sur le transect (combinaison avec les données sismiques).

# Résultats

# Données de gaz recueillies

#### Nombre de sites échantillonnés

La planification des travaux prévoyait d'échantillonner et d'analyser les concentrations en gaz majeurs (CO<sub>2</sub>, rapport isotopique  ${}^{13}$ C/ ${}^{12}$ C du CO<sub>2</sub>, méthane, éthane, propane, butane) dans les sols sur 250 sites et les concentrations en un gaz rare (le Rn) sur 80 sites. Cet objectif a été atteint pour les gaz majeurs (247 sites) et même dépassé pour le gaz rare puisque les concentrations en Rn ont été mesurées sur 155 sites. Le nombre de sites échantillonnés permet une première approche exploratoire des patrons spatiaux de concentration des gaz de sol.

#### Période d'échantillonnage

L'échantillonnage s'est étalé sur l'ensemble du mois de septembre 2013 (Figure 17).



Figure 17. Campagne d'échantillonnage des gaz de sol dans la région de Saint-Édouard en septembre 2013. Les journées de fortes pluies (graphiques du milieu) ont conduit à interrompre les opérations de terrain (graphique du bas). La température était relativement constante sur l'ensemble de la période. Les données présentées proviennent de l'aéroport Jean Lesage de Québec, situé à environ 65 km au nord-est de la région à l'étude.

Une semaine pluvieuse et froide a provoqué l'interruption des échantillonnages. Les travaux de

terrain ont également été interrompus certaines autres journées ne respectant pas les critères

météorologiques fixés (trop froides, sols saturés d'eau). Il n'est pas possible d'échantillonner les gaz lorsque les sols sont saturés d'eau.

### Effets des variables secondaires

Une batterie d'analyses (test non paramétriques, régressions temporelles, tests de rééchantillonnage) a été effectuée pour vérifier si les variables secondaires mesurées pouvaient expliquer la variabilité spatiale et temporelle des concentrations et des rapports isotopiques de gaz obtenus (Aznar et al., 2013).

Les variables secondaires qui ont été testées étaient :

texture des sols,

occupation du sol,

température et humidité des sols,

période d'échantillonnage (effet temps),

distance entre les sites d'échantillonnage et les routes.

Dans ces analyses exploratoires, aucune de ces variables seule ou ensemble (analyses conjointes) ne pouvait expliquer la distribution des gaz recueillis. Par conséquent, ces variables n'ont pas été considérées dans la suite des analyses et pour l'interprétation des résultats. Les analyses ne sont pas présentées ici pour ne pas alourdir le document.

#### Statistiques descriptives des gaz recueillis

Le tableau ci-dessous présente les statistiques descriptives des différentes variables obtenues à partir de l'analyse des gaz recueillis (Tableau 4). Le 95<sup>ème</sup> percentile est particulièrement important

à considérer car il définit le seuil statistique à partir duquel une valeur peut être considérée comme anomalique. Cette valeur est arbitraire mais en l'absence de normes, critères ou autres valeurs de référence, il est nécessaire de fixer un critère statistique.

Tableau 4. Statistiques descriptives. Le nombre de données (N) varie car certaines valeurs aberrantes ont été éliminées. L'unité de concentration est indiquée pour chaque variable entre parenthèse. Les concentrations en % sont obtenues en divisant par 10000 les concentrations en ppm.

Variable	Ν	Moyenne	Écart type	Médiane	Minimum	Maximum	95 <sup>ème</sup> percentile
		arithmétique					
CO <sub>2</sub> (%)	247	2.4	3.3	1.42	0.03	31.2	6
Delta <sup>13</sup> C	225	-26.18	2.6	-26	-32.7	-16.76	*
Méthane (%)	247	164	1549	0.21	0.03	17287**	3
Éthane (ppb)	247	251	434	105.5	19	3412	769
Éthylène (ppb)	247	97.9	253	58	0	3660	217
Propane (ppb)	247	129	218	60	6	1734	460
Propylène (ppb)	247	53.6	54.6	42.5	8	430	114
i-Butane (ppb)	247	24.8	38.5	12	0	351	76
n-Butane (ppb)	247	32.6	61.1	12	0	504	118
Rn (Bqm³)	155	227	165	109.4	13	1153***	575

\* Pour les rapports isotopiques du  $CO_2$ , les valeurs extrêmes ne sont pas définies sur la base des percentiles (voir en dessous).

\*\* Les plus fortes valeurs, sont à interpréter comme des valeurs semi quantitatives (limite instrumentale)

\*\*\* les concentrations en Rn ont été mesurées dans les sols, elles ne doivent pas être comparées à des mesures de Rn dans l'air généralement présentée dans la littérature.

Les seuils à partir desquels une valeur de rapport isotopique du  $CO_2$  peut être considérée comme anomalique doivent être définis avec attention. L'observation de la distribution des valeurs sur un graphique ratio-concentration permet de saisir les éventuelles relations entre la concentration du composé et le rapport isotopique mesuré (Figure 18). Si une relation globale est observée entre les concentrations et les rapports isotopiques, il est nécessaire de procéder à des ajustements (les seuils sont variables en fonction de la concentration). Dans notre cas, il n'était pas nécessaire de procéder à des ajustements pour compenser cette relation. Les seuils pour les rapports isotopiques étaient les mêmes quelle que soit la concentration en  $CO_2$  (lignes rouges horizontales).



Figure 18. Distribution des valeurs de rapport isotopique du carbone du  $CO_2$  sur un graphique rapport isotopique-concentration. Les points ayant une concentration d'environ 500 ppm et un delta 13C compris entre -11 et -16 correspondent au gaz de référence utilisé pour vérifier le bon fonctionnement du spectromètre.

La concentration moyenne de méthane présent dans l'air ambiant est de 1,7 ppm. De très fortes valeurs, au-dessus des seuils d'inflammabilité (entre 5 et 15% dans l'air), ont été mesurées. Ces données extrêmes sont à considérer avec précaution, en particulier quantitativement, car elles se situent dans une gamme de valeurs (0 - 1%) où les méthodes de mesures utilisées n'était plus performantes. Il est donc plus prudent de noter la présence de très fortes valeurs sur certains sites sans interpréter les valeurs mesurées (mesures semi-quantitatives).

Le Rn est un gaz aux effets cancérigènes reconnus. Au Canada, il n'existe pas de valeurs de référence officielles (critères ou concentrations acceptables) pour les concentrations de Rn dans les sols. En Suède, ces valeurs existent (Swedish Building Code, 1980) et des risques relatifs aux concentrations pour les sols ont été définis comme :

Zone à haut risque: concentrations en  $Rn > 50\ 000\ Bq/m3$ 

Zone de risque « normal » : concentrations comprises entre 10 000 et 50 000 Bq/m3

Zone à faible risque : concentrations inférieures à 10 000 Bq/m3

Hormis pour le  $CO_2$  et le méthane, les concentrations moyennes des différents composés sont plutôt faibles pour envisager des analyses de rapports isotopiques.

#### **Corrélations inter-gaz**

L'analyse des corrélations inter-variables est présentée dans le tableau suivant (Tableau 5).

Tableau 5. Corrélations inter-variables. Les coefficients dont les valeurs sont élevées (> 0.85) ont été mis en évidence (caractères gras).

	CO <sub>2</sub>	Delta CO <sub>2</sub>	Méthane	Éthane	Propane	i-Butane	n-Butane
CO <sub>2</sub>							
Delta CO <sub>2</sub>	-0.11						
Méthane	0.68	-0.17					
Éthane	0.28	-0.04	0.42				
Propane	0.31	-0.1	0.46	0.97			
i-Butane	0.08	-0.11	0.16	0.86	0.89		
n-Butane	0.16	-0.1	0.24	0.87	0.93	0.93	
Radon	0.21	0.17	0.05	-0.04	-0.07	-0.11	-0.12

Il n'existe pas de relation linéaire nette entre l'ensemble des variables. Elles sont donc complémentaires. Au contraire, l'éthane, le propane et le butane semblent apporter la même information au vue des corrélations linéaires effectuées (Pearson). Cependant, même dans le cas d'une forte relation linéaire, des sites peuvent diverger comme illustré sur la figure suivante (Figure 19, sites entourés). Si on accepte qu'il existe une relation linéaire entre l'éthane et le propane, ces 3 sites possèdent des concentrations en propane plus fortes que celles attendues ou à l'inverse des concentrations en éthane plus faibles.



Figure 19. Relation entre les concentrations d'éthane et de propane. Malgré une forte relation linéaire globale, des sites particuliers peuvent diverger (cercles noirs).

Pour illustrer ces singularités, on utilise parfois des figures présentant des relations entre des rapports de concentrations. Par exemple, les figures présentant les rapports méthane / (éthane+propane) versus éthane / (propane + butane) sont parfois utilisés pour déterminer l'origine des gaz (biogéniques versus géogéniques).

Les valeurs de méthane sont faiblement corrélées à celles des autres hydrocarbures gazeux. Ceci peut suggérer qu'une certaine portion du méthane échantillonné pourrait être biogénique (tel que confirmé par les analyses isotopiques actuellement disponibles pour le méthane de cette région).

Dans la première partie de cette section, le Rn fait lui l'objet d'une analyse séparée avant d'être mis en relation avec les autres composés. Dans une seconde partie, l'analyse de la distribution spatiale des valeurs anomaliques a été réalisée de manière conjointe pour tous les composés. Deux hypothèses concurrentes peuvent être avancées pour expliquer la présence des anomalies en Rn: origine superficielle (incidence de la géologie) et origine profonde (rôle des discontinuités).

# Radon

# Relation avec les discontinuités géologiques

La valeur à partir de laquelle une concentration en Rn peut être jugée comme anomalique dans cette région (seuil du 95<sup>ème</sup> percentile) est de 575.6 Bq/m<sup>3</sup>. Ces fortes valeurs sont bien visibles sur le transect NO-SE, malgré l'échelle logarithmique des ordonnées (Figure 20).



Figure 20. Concentrations en radon (en  $Bq/m^3$ ) sur le transect NO-SE. La position géographique des sites est représentée sur le graphique du dessus. Les valeurs de concentrations en radon sont présentées en fonction de la latitude sur le graphique du bas. Les cercles rouges entourent des sites présentant de fortes valeurs. Ceux de gauche, présentent des concentrations anomaliques (au seuil du  $95^{eme}$  percentile). Ceux de droite montre que localement les concentrations sont plus fortes même si les concentrations détectées ne font pas partie du  $95^{eme}$  percentile. Les trois sites témoins situés plus au sud semblent présenter des valeurs plus basses que les autres sites.

La figure 20 montre que les sites présentant des plus fortes valeurs en radon ne sont pas distribués

spatialement de manière aléatoire, mais au contraire regroupées en deux zones distinctes

ponctuelles. Il n'existe pas de tendance dans les données, la valeur moyenne (trait noir) est constante dans la partie nord. Ces patrons (absence de tendance dans les concentrations ainsi que le caractère ponctuel de la localisation des anomalies) seraient mieux expliqués par la présence d'évents caractéristiques de migration de gaz que par des modifications graduelles de la lithologie de surface (présence de shales noirs uranifères). On serait tenté de proposer, en première approche, une relation spatiale avec les failles même si on ne note pas de superposition directe (Figure 21). Les chemins de migration des gaz vers la surface peuvent être complexes et les anomalies observées en surface ne sont pas nécessairement superposés verticalement aux sources.



Figure 21. Superposition des discontinuités géologiques (carte géologique régionale) et des anomalies en radon. Les points noirs sont des valeurs de concentrations anomaliques au seuil du

95<sup>ème</sup> percentile (575 Bq/m3). Traits rouges : failles normales dans le socle; traits jaunes : failles de chevauchement en surface.

Des relations plus robustes avec les discontinuités sont à rechercher en combinant les anomalies des autres espèces.

# Relations avec la géologie superficielle

L'hypothèse testée est que les concentrations en Rn observées sont influencées par les formations géologiques sous-jacentes. Les résultats des tests non-paramétriques montrent que les scores sont significativement différents pour la Formations de Bourret (Figure 22 ; test bilatéral, P > abs(Z) < 0.001).



Figure 22. Test de la différence entre les distributions de concentrations en radon de l'ensemble des sites en fonction des formations géologiques sous-jacentes

Au vu des tests statistiques, la variabilité des concentrations en Rn dans les gaz de sol semble reliée à la géologie superficielle. Les anomalies sont moins fréquentes pour la Formation de Bourret. Cependant, le test effectué est basé sur la fréquence des anomalies rencontrées dans chaque unité géologique et, dans notre cas, la Formation de Bourret a été largement sous-échantillonnée par rapport à la Formation de Nicolet.

### **Approche multicritères**

#### **Projection sur transect**

L'intérêt d'échantillonner plusieurs gaz ou plusieurs propriétés (concentration et ratio) est de pouvoir les combiner par la suite pour identifier des sites anomaliques avec plus de certitude. Les anomalies de concentration ou de rapport isotopique peuvent être projetées sur des cartes ou sur des transects (Figure 23). Sur cette figure, deux zones d'augmentation des concentrations sont visibles (encadrés A et B). Le fait de disposer de plusieurs espèces rend plus robustes les interprétations. Par exemple, on pourrait tenter d'expliquer l'observation d'anomalies en hydrocarbures gazeux par la présence de contaminants superficiels dans les sols ou d'autres biais. La mesure de plusieurs espèces indépendantes dans leur genèse permet de lever ces doutes. Ici, la présence dans la même zone de plus fortes concentrations en Rn rend extrêmement peu probable les hypothèses d'une contamination superficielle. La probabilité de rencontrer un contaminant capable de générer tout à la fois des anomalies en gaz majeurs et en Rn est faible. L'explication la plus probable est celle d'une migration préférentielle de gaz depuis des horizons géologiques dont l'origine reste à déterminer.



Figure 23. Concentrations et rapports isotopiques des différents composés projetés sur le transect principal d'orientation SE-NW.

# Cartographie

La carte présentée ci-dessous présente les zones d'anomalies en gaz superposées au fond

géologique régional et aux failles dans le socle grenvillien (Figure 24).



Figure 24. Cartes des zones d'anomalies multicritères. Les zones où des concentrations anomaliques au seuil du  $95^{\circ me}$  percentile (cf section statistiques descriptives) ont été rencontrées pour au moins 3 composés sont représentées par des ellipses rouges. Les composés anomaliques pour chaque zone sont indiqués en encadré. Les rapports isotopiques du carbone du CO<sub>2</sub> anomaliques sont ceux qui sont en dessous de la valeur de -301 . La géologie et les failles de chevauchement en surface (traits oranges) proviennent des travaux de Globensky (1987). Les failles normales dans le socle grenvillien en profondeur (lignes rouges) sont de Soquip (1984).

Des anomalies en gaz, pour chaque composé, ont été rencontrées un peu partout sur les transects. La répartition spatiale des anomalies pourrait donc sembler aléatoire à première vue. Cependant, la faiblesse de cette interprétation est qu'elle repose sur l'équivalence des espèces de gaz et une interprétation séparée des espèces.

A l'opposé, si l'on donne moins de poids aux espèces potentiellement biogéniques (comme le  $CO_2$  et le méthane) et que l'on considère la présence conjointes des espèces de gaz (analyse des communautés), les zones les plus anomaliques (ellipses rouges sur la figure 25) sont en nombre restreint (3).

La présence de ces zones d'anomalies ne semble pas être déterminée par les contrastes de lithologies interprétés sur la carte géologiques de cette région. Cependant, la géologie de surface est mal connue à cause de la faible quantité d'affleurements. Les forages récents (2013 et 2014) dans la région d'étude permettront éventuellement de mieux contraindre le critère géologie de surface. Un lien possible entre la géologie/lithologie de surface et les secteurs anomaliques pour les gas de sol ne peut être exclu pour l'instant.

La distribution des zones les plus anomaliques pourrait supporter l'hypothèse alternative de la remontée de gaz le long des failles et des fractures. Les zones en rouge sur la carte semblent associées spatialement à la proximité des discontinuités, comme au nord, la faille de Yamaska. Cependant, à cette étape, cette interprétation doit être envisagée plutôt comme une hypothèse de travail que comme une conclusion. Visuellement, l'œil a toujours tendance à rapprocher des entités géométriques entre elles pour rechercher des combinaisons. Des tests de statistiques spatiales pourraient être effectués pour tester cette relation, mais il serait plus judicieux de combiner des données géochimiques sur l'eau souterraine et de géophysique pour tenter de faire un recoupement d'informations. La localisation des failles géologiques enracinées dans le socle près de la surface serait particulièrement nécessaire. En effet, rien ne permet d'affirmer que ces discontinuités observées en profondeur sont prolongées en surface.

# Discussion

#### Effets des variables secondaires

L'influence d'effets confondants peut toujours être avancée pour expliquer la présence d'anomalies. Des analyses ont été conduites pour vérifier l'effet de divers facteurs sur les données de concentrations ou de rapports isotopiques mais aucune ne permet de montrer une quelconque influence sur les variabilités observées dans les données.

Il peut sembler étonnant que des variables qui rentrent dans les équations de diffusion des gaz dans les sols (température, porosité, humidité) n'influencent pas les données. Cependant, il faut considérer que les analyses ont porté sur la présence locale de valeurs extrêmes (anomalies définies au seuil du 95<sup>ème</sup> percentile) et non pas sur les gradients de concentration ou les concentrations elles-mêmes. Ces valeurs extrêmes sont certainement moins influencées par les conditions des milieux échantillonnés que par des flux.

La profondeur des prélèvements des gaz dans les sols a été fixée à 50 cm pour tous les sites. Cette profondeur peut sembler relativement faible mais elle permet de pouvoir être respectée pour l'ensemble des sites et en particulier, ceux où la roche est proche de la surface. De plus, des études de variabilité des concentrations et des rapports isotopiques en fonction de la profondeur sur un même site ont montré que passé 50 cm, les mesures restaient relativement constantes par rapport à la gamme de variabilité recherchée dans la zone d'étude.

#### Complémentarité des différents gaz

Individuellement, les gaz pourraient tous potentiellement provenir de la dégradation de divers matériaux superficiels enfouis récemment (comme de la matière organique, des hydrocarbures, des composés riches en U, …). Cependant, il serait beaucoup plus difficile d'expliquer de cette manière la présence conjointe, dans certaines zones, d'anomalies en Rn, en butane, en éthane, en méthane et en CO<sub>2</sub>. Les anomalies rencontrées pour différentes espèces de gaz (par exemple : Rn, butane, éthane et CO<sub>2</sub>), sur des sites contigus (zones anomaliques), suggèrent plutôt la présence de flux plus ou moins profonds.

L'identification de secteurs anomaliques provient du fait qu'au niveau de chaque site, on ne rencontrera pas forcément une accumulation des différents gaz. Les concentrations sont des mesures relatives. Elles décrivent quelle est la proportion d'un gaz par rapport à un volume total. Si par exemple, à un moment donné, des flux de  $CO_2$  importants percolent dans les sols, la concentration des autres espèces de gaz s'en trouvera diminuée par rapport à une situation précédente ou on n'avait pas d'apports massifs de  $CO_2$ .

L'approche multi-espèces est pertinente si différentes anomalies observées ne sont pas redondantes mais complémentaires. Dans notre cas, la variété des gaz mesurés a permis d'atteindre cet objectif.

#### Discontinuités géologiques - failles de Yamaska et de chevauchement

Sur la carte (Figure 24), les zones de présence d'anomalies semblent « proches » de la faille normale de Yamaska et de de la faille de chevauchement d'Aston, plus au sud. Une première interprétation de ces résultats consisterait à avancer que les discontinuités géologiques permettent la migration en surface des gaz profonds. Les géogaz ont été utilisés avec succès pour préciser la position de failles actives (ex. Achanta et al., 2012; Damen et al., 2006; Shipton et al., 2005). Dans ce contexte, les failles et les fractures sont des couloirs de migration des géogaz vers la surface (ex. Michel-Le Pierres et al., 2010). Il faut considérer toutefois que dans notre zone d'étude, en l'absence de mouvements tectoniques, les failles sont inactives. L'analyse d'analogues naturels a permis de montrer que le  $CO_2$  accumulé en profondeur migrait vers la surface le long des failles, des fractures ou des puits de forages (compilation de travaux: Lewicki et al., 2007; Rich et al., 1995). La présence des failles et des fractures a aussi été jugée comme un élément de vulnérabilité pour la rétention du CO<sub>2</sub> dans les formations géologiques cibles (IPCC, 2007). Même si la faille de Yamaska n'est pas affleurante (c'est-à-dire, qu'elle ne se prolonge pas en surface), une hypothèse est que des réseaux de fractures superficielles pourraient permettre une continuité avec la surface.

#### **Formation de Nicolet**

La Formation de Nicolet appartient au Groupe de Lorraine. Elle est reconnue pour contenir de la matière organique en quantité non négligeable et sa teneur en carbone organique total (COT) a été évaluée à plus de 0.5% (Thériault, 2012 a et b). On considère qu'une roche dont le COT est supérieur à 0.5% possède un potentiel pour le gaz. Par conséquent, on pourrait expliquer la présence d'anomalies en gaz majeurs dans les sols par la transformation de la matière organique contenue dans cette formation. La cartographie des lithologies en surface peut également souffrir de certaines imprécisions. Les puits forés par les hydrogéologues de la CGC en 2013 juste au nord des deux puits de Talisman ont permis de montrer que seul du shale noir était présent dans cette zone (et non les formations de Sainte-Sabine et les Fonds). Des précisions concernant les lithologies de surface seraient donc nécessaires.

#### **Origine des gaz**

Un point important à considérer est que l'observation d'anomalies en gaz ne traduit pas leur origine. En particulier, les gaz mesurés en surface ne proviennent pas nécessairement de la faille de Yamaska ou des shales ciblés par l'industrie (Utica) ou de la roche couverture (Lorraine). Des fortes concentrations de gaz peuvent par exemple être localisées dans d'autres formations géologiques plus superficielles (Ministère des Ressources naturelles et de la Faune, DQ28.1, 2010;DQ35.1, 2011). Le Rn peut provenir d'un enrichissement en U ou en Ra des shales noirs que l'on trouve en surface, dans notre zone d'étude. Leur formation en milieu très réducteur (environnement marin) aurait pu favoriser la précipitation de l'uranium piégée initialement dans la matière organique et les argiles. Des concrétions résultant du métabolisme bactérien en milieu très réducteur (concrétions à septarias) traduisant ce phénomène ont été observées dans cette zone (Denis Lavoie, communication personnelle).

Cette hypothèse, valable pour notre zone d'étude, souligne qu'il existe des mécanismes alternatifs à la remontée de gaz profonds pour expliquer la présence de fortes concentrations de Rn dans les gaz des sols. La littérature fait mention de cas où le Rn observé en surface peut provenir de la décomposition de l'U contenu dans les sols eux-mêmes. Le Ra et l'U (parents du Rn) peuvent être accumulés dans les argiles et autres sédiments par des mécanismes naturels (Girault et al., 2010). L'U peut aussi être adsorbé sur les oxy-hydroxydes et sur les minéraux argileux par des mécanismes de lessivage en surface et d'accumulation dans des horizons plus profonds (Buccianti et al., 2009). Des formations géologiques peuvent aussi accumuler de l'U par circulation de fluides hydrothermaux (Pereira et al., 2010). Les accumulations observées dans les sols peuvent aussi avoir des origines anthropiques : aérosols en provenance des mines d'U, dépôts de déchets contenant des radionucléides, fertilisants, etc. (Takeda et al., 2006; Borylo et al., 2012; Neves et al., 2012).

## **Recommandations**

#### Identifier l'origine des gaz

Les travaux réalisés montrent que de fortes concentrations en  $CO_2$  et en méthane peuvent être observées dans la région d'étude. Même s'il peut paraître tentant de relier ces anomalies à une

migration de gaz profonds reliée à la faille de Yamaska ou à la présence des failles d'Aston et de Logan, d'autres hypothèses peuvent être envisagées, comme celle de la présence de ces gaz dans les formations superficielles elles-mêmes. L'origine des gaz sera davantage étudiée en combinant des données géochimiques (issues d'eau souterraine et de carottes de roche) et géophysiques. De même, des travaux ultérieurs sur les gaz du sol sont ici recommandés.

Des analyses isotopiques devraient être envisagées pour le méthane mais aussi pour les hydrocarbures gazeux dont l'origine est géogénique. Ceci nécessiterait la collecte de nouveaux échantillons de gaz de sol. Ces méthodes sont utilisées en exploration gazière et en environnement pour caractériser les sources (Clayton, 1991; Rich et al., 1995; Baldassare et Laughrey, 1997; Rowe et Muehlenbachs, 1999; Fusetti et al., 2009).

Le méthane est rencontré en concentrations suffisantes mais son origine peut être biogénique. Un gaz comme l'éthane est un meilleur candidat, car les micro-organismes peuvent difficilement produire cet élément dans les sols, mais les concentrations mesurées restent relativement faibles pour envisager des analyses isotopiques. Pour obtenir de meilleures analyses, des échantillons plus concentrés pourraient peut-être être prélevés dans des puits non saturés d'eau, à des profondeurs plus importantes que dans les sols? Au moment des analyses, la répétition des mesures sur un même échantillon pourrait aussi peut-être améliorer les résultats finaux? Il serait également important de s'assurer que des phénomènes de fractionnement isotopique ne viennent modifier les rapports isotopiques (Kinnaman et al., 2007).

Ces quelques interrogations soulignent qu'une méthode complète (depuis la prise d'échantillons de gaz jusqu'aux analyses de laboratoire) serait à développer. Avant toute prise d'échantillons, un partenariat étroit entre le laboratoire et les équipes de terrain semble indispensable car les

concentrations observées sont généralement trop faibles pour obtenir une bonne précision des mesures des rapports isotopiques  ${}^{13}C/{}^{12}C$  ou  ${}^{14}C/{}^{12}C$  dans les hydrocarbures gazeux.

### Densifier et diversifier l'échantillonnage

Dans le cadre de ce projet exploratoire, un effort limité a été consenti en termes d'échantillonnage. Les bons résultats obtenus engagent à poursuivre l'effort initié.

La forte variabilité dans le temps des concentrations observées impose dans le futur des suivis sur plusieurs stations permanentes et/ou des mesures répétées sur chaque site. Les variabilités dans le temps permettraient de mieux apprécier le comportement des gaz dans les sols.

Densifier l'échantillonnage serait important pour répondre aux questions posées par ces premiers résultats. Il serait nécessaire de compléter cet échantillonnage largement exploratoire en procédant à la mesure des gaz de sol sur d'autres sites. Un dispositif d'échantillonnage en grille régulière serait plus pertinent que le long de transect (Aznar et al., 2013).

Des mesures complémentaires pourraient être envisagées mais aussi des levés aéroportés de  $CO_2$  et de méthane à haute définition. Enfin, les données de gaz de sol recueillies dans la région de Bécancour (Aznar et al., 2013) devraient être combinées avec celles de Saint-Édouard (présent rapport) pour obtenir un nombre de sites plus importants et améliorer la robustesse des interprétations. Finalement, les concentrations sont des données importantes, mais les flux (mesurables avec une instrumentation dédiée) et les rapports isotopiques sont également des données essentielles pour préciser les quantités émises ainsi que l'origine des gaz.

#### Obtenir une information sur la probabilité de présence de failles en surface

Pour l'instant, la présence de fractures en surface ou leur continuité ne peut pas être établie simplement et de manière binaire (présence-absence) avec un niveau de confiance suffisant

(Nicolas Pinet, communication personnelle). Une approche alternative possible serait peut-être, dans un premier temps, de dériver de l'information sismique disponible la probabilité de présence de fractures en surface sur les transects. Dans un second temps, il serait possible de vérifier statistiquement si les anomalies en gaz rencontrées ajustent ce modèle de probabilité.

# Remerciements

L'équipe de recherche tient à remercier les personnels de l'INRS et en particulier MM Sébastien Duval et Stéfane Prémont pour leur collaboration durant les phases de travaux au laboratoire. Sur le terrain, Mme Hilda Paucar s'est chargée de l'échantillonnage du Rn et de la description pédologique des sites visités. MM. Luis Males et Fabian Cabascango ont collecté les échantillons de gaz majeurs. Nous les remercions ici pour ce travail. Nous remercions également la Chaire de recherche sur la séquestration géologique du CO<sub>2</sub> de Québec qui a prêté l'instrumentation nécessaire à la réalisation de ce projet. Cette étude a été financé par le programme PERD et la CGC. Nous tenons à remercier en particulier M. Denis Lavoie pour son implication à toutes les étapes du projet et Mme Christine Rivard pour les fructueuses discussions. Ces deux derniers ont révisé le présent manuscrit.

# Références

Achanta, D. S., R. Balch, et R. Grigg. 2012. Simulation of Leakage Scenarios for CO2 Storage at Gordon Creek, Utah. In: Carbon Management Technology Conference.

Allard, P., G. Hammouya, et F. Parello. 1998. Diffuse magmatic soil degassing at Soufriere of Guadeloupe, Antilles. Comptes Rendus De L'Académie Des Sciences Série ii, Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planètes 327: 315-318.

Aznar, J.-C., M. Malo, et H. Paucar. 2013. Séquestration géologique du carbone. Mesures préliminaires des gaz de sols de la région de Bécancour. Établissement de valeurs de référence. Identification des zones de surveillance. Rapport INRSCO2-2013-V2.16. Institut national de la recherche scientifique, Québec, R-1435, 96 p.

Baldassare, F. et C. Laughrey. 1997. Identifying the sources of stray methane by using geochemical and isotopic fingerprinting. Environmental Geosciences 4: 85-94.

Borylo, A., B. Skwarzec, et G. Olszewski. 2012. The radiochemical contamination (Po-210 and U-238) of zone around phosphogypsum waste heap in Wislinka (northern Poland). J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 47: 675-687.

Buccianti, A., C. Apollaro, A. Bloise, R. De Rosa, G. Falcone, F. Scarciglia, A. Tallarico, et G. Vecchio. 2009. Natural radioactivity levels (K, Th, U and Rn) in the Cecita Lake area (Sila Massif, Calabria, Southern Italy): An attempt to discover correlations with soil features on a statistical base. Geoderma 152: 145-156.

Castonguay, S., D. Lavoie, J. Dietrich, et J.-Y. Laliberté. 2010. Structure and petroleum plays in the St. Lawrence Platform and Appalachians in southern Québec : insight from interpretation of MRNQ seismic reflection data. Bulletin of Canadian Petroleum Geology 58: 219-234.

Ciotoli, G., Guerra, M., Lombardi, S., et E. Vittori. 1998. Soil gas survey for tracing seismogenic faults: a case study in the Fucino basin, Central Italy. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 103(B10), 23781-23794.

Clark, T.H. 1964. Rapport géologique - Région de Yamaska-Aston. Ministère des richesses naturelles - Direction générale des mines, Québec. RG-102. 208 pages.

Clark, T.H. et Y. Globensky. 1973. Portneuf et partie de Saint-Raymond et de Lyster. Comtés de Portneuf et Lotbinière. Ministère des richesses naturelles - Direction générale des mines, Québec. Rapport géologique RG-148. 110 pages.

Clark, T.H. et Y. Globensky. 1976. Rapport géologique - Région de Bécancour. Ministère des richesses naturelles - Direction générale des mines, Québec. RG-165. 66 pages. Clayton, C. 1991. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. Marine and Petroleum Geology 8: 232-240.

Damen, K., A. Faaij, et W. Turkenburg. 2006. Health, Safety and Environmental Risks of Underground CO2 Storage an Overview of Mechanisms and Current Knowledge. Climatic Change 74: 289-318.

Fusetti, L., F. Behar, et F. Lorant. 2009. Method for determining the compositional origin of a gas emitted from a thermal breakdown of carbonaceous matter. EP Patent 1,988,393.

Gainon, F., N. Goldscheider, et H. Surbeck. 2007. Conceptual model for the origin of high radon levels in spring waters - the example of the St. Placidus spring, Grisons, Swiss Alps. Swiss Journal of Geoscience 100: 251-262.

Gascoyne, M. et J.H. Barber. 1992. The mobility of U, Ra and Rn in a granitic batholith on the Canadian shield. Radiochimica Acta 58-9: 281-284.

Girault, F., A.P. Gajurel, F. Perrier, B.N. Upreti, et P. Richon. 2010. Radon emanation of heterogeneous basin deposits in Kathmandu Valley, Nepal. Journal of Asian Earth Sciences 40: 595-610.

Globensky, Y. 1987. Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec. MM 85-02. 63 pages.

IPCC. 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland.

Kinnaman, F. S., D. L. Valentine, et S. C. Tyler. 2007. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane. Geochimica et Cosmochimica Acta 71: 271-283.

Koike, K., T. Yoshinaga, et H. Asaue. 2009. Radon concentrations in soil gas, considering radioactive equilibrium conditions with application to estimating fault-zone geometry. Environmental Geology 56: 1533-1549.

Lelsch, G., M.E. Cushing, P. Combes, et M. Cuney. 2010. Mapping of the geogenic radon potential in France to improve radon risk management: methodology and first application to region Bourgogne. Journal of Environmental Radioactivity 101: 813-820.

Lewicki, J., J. Birkholzer, et C.-F. Tsang. 2007. Natural and industrial analogues for leakage of CO2 from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. Environmental Geology 52: 457-467.

Michel-le-Pierres, K., Gal, F., Brach, M., Guignat, S. 2010. Radon, helium and CO2 measurements in soils overlying a former exploited oil field, Pechelbronn district, Bas-Rhin, France. Journal of Environmental Radioactivity 101: 835-846.

Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (2011), Réponses aux questions du document DQ35, Rapport DQ35.1 13 janvier, Développement durable de l'industrie des gaz de schiste au Québec.

Neves, M.O., V.R. Figueiredo, et M.M. Abreu. 2012. Transfer of U, Al and Mn in the water-soilplant (*Solanum tuberosum L.*) system near a former uranium mining area (Cunha Baixa, Portugal) and implications to human health. Sci. Total Environ. 416: 156-163.

Paucar, H., J.-C. Aznar, et M. Malo. 2013. Caractérisation des territoires de la région de Bécancour. Établissement d'un modèle d'occupation du sol et optimisation de l'échantillonnage des hydrocarbures gazeux dans les sols grâce aux images de télédétection. Rapport INRSCO2-2013-V2.15. Institut national de la recherche scientifique, Québec, R-1431, 69 p.

Peano, G., B. Vigna, E. Villavecchia, et G. Agnesod, G. 2011. Radon exchange dynamics in a karst system investigated by radon continuous measurements in water: first resulats. Radiat. Prot. Dosim. 145, 173-177.

Pereira, A., M.M. Godinho, et L. Neves. 2010. On the influence of faulting on small-scale soil-gas radon variability: a case study in the Iberian Uranium Province. Journal of Environmental Radioactivity 101: 875-882.

Rich, K., K. Muehlenbachs, K. Uhrich, et G. Greenwood. 1995. Carbon isotope characterization of migrating gas in the heavy oil fields of Alberta, Canada.in SPE International Heavy Oil Symposium.

Rowe, D. et K. Muehlenbachs. 1999. Isotopic fingerprints of shallow gases in the Western Canadian sedimentary basin: tools for remediation of leaking heavy oil wells. Organic Geochemistry 30: 861-871.

Shipton, Z.K., J.P. Evans, B. Dockrill, J. Heath, A. Williams, D. Kirchner, et P.T. Kolesar. 2005. Natural leaking CO2-charged systems as analogs for failed geologic storage reservoirs. In: Thomas D. (Ed). Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations -Results from the CO2 Capture Project, Volume 2. Elsevier Science. 699-712.

SOQUIP (Société québécoise d'initiatives pétrolières). 1985. Carte structurale du socle (Basses-Terres du Saint-Laurent). Ministère des Ressources naturelles du Québec, DP 84-32.

Takeda, A., H. Tsukada, Y. Takaku, S. Hisamatsu, et M. Nanzyo. 2006. Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. Sci. Total Environ. 367: 924-931.

Thériault, R., 2012a. Caractérisation du Shale d'Utica et du Groupe de Lorraine, basses-terres du Saint-Laurent - Partie 1 : Compilation des données. Ministère des Ressources naturelles et de la Faune, Québec; DV 2012-03, 212 p.

Thériault, R., 2012b. Caractérisation du Shale d'Utica et du Groupe de Lorraine, basses-terres du Saint-Laurent - Partie 2 : Interprétation géologique. Ministère des Ressources naturelles et de

la Faune, Québec; DV 2012-04, 80 p.