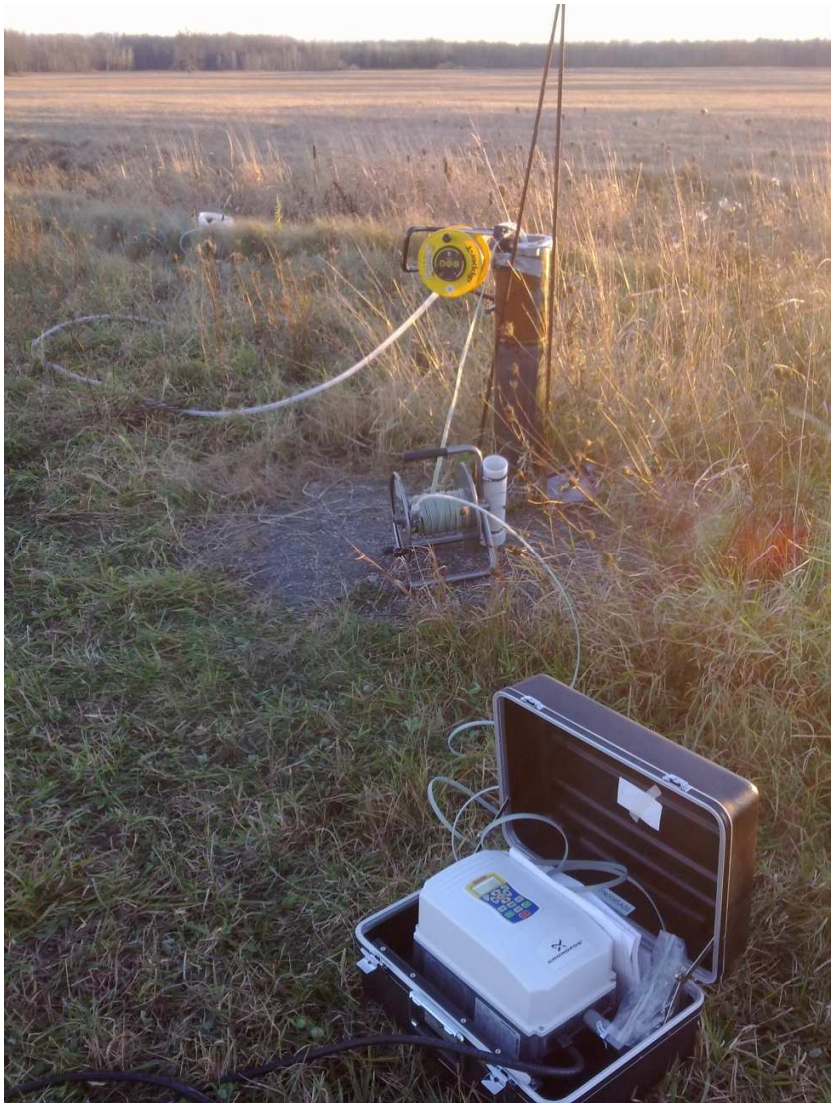
Concentrations, sources et mécanismes de migration préférentielle des gaz d'origine naturelle (méthane, hélium, radon) dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent



UQÀM

geotop

Université Concordia University

INRS Université d'avant-garde

Concentrations, sources et mécanismes de migration préférentielle des gaz d'origine naturelle (méthane, hélium, radon) dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent

Volet géochimie

Étude E3-9

FQRNT ISI n° 171083

Daniele L. Pinti
Yves Gélinas
Marie Larocque
Diogo Barnetche
Sophie Retailleau
Anja Moritz
Jean-François Hélie
René Lefebvre

Université du Québec à Montréal, Université Concordia, INRS-ETE

Août 2013

Remerciements

Cette étude a été subventionnée par le Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQ-NT) et par le Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP) dans le cadre du programme d'Initiatives stratégiques pour l'innovation (ISI ; projet n° 171083). Nous tenons à remercier tous les acteurs scientifiques et techniques qui ont permis les échantillonnages, les analyses et la rédaction de ce rapport. Nous remercions les particuliers ainsi que les municipalités d'avoir accepté que l'équipe de recherche procède à l'échantillonnage de leurs puits.

Résumé

Le comité de l'évaluation environnementale stratégique sur le gaz de schiste a commandé en juin 2012 l'évaluation de la distribution spatiale des concentrations de certains gaz dissous à l'état naturel dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent : alcanes légers (méthane, éthane, propane), gaz rares (hélium et radon) ainsi que leurs signatures isotopiques, et d'en estimer la provenance. Ce travail de recherche est la première étude complète sur les concentrations en méthane, radon et autres gaz naturels associés dans les eaux souterraines dans les Basses-Terres du Saint-Laurent. Cette étude vise à fournir des informations objectives et scientifiquement valides qui pourront être utilisées par le Comité de l'Évaluation environnementale stratégique et les décideurs afin d'établir des seuils d'acceptabilité ainsi que des méthodes de mitigation appropriées en vue d'une éventuelle exploration et exploitation des gaz de shales dans les Basses-Terres du Saint-Laurent.

Pour cette étude, 130 puits résidentiels, d'observation ou municipaux ont été échantillonnés dans une région couvrant 14 000 km^2 entre Montréal et Leclercville, et le piedmont des Appalaches et Trois Rivières. Sur ces 130 puits échantillonnés, 18 ont des concentrations de méthane supérieures à 7 mg/L, seuil d'alerte dans l'eau souterraine proposé dans le projet de règlement sur le prélèvement des eaux et leurs protections, publié le 29 mai 2013 dans la Gazette officielle du Québec. Dans la majorité des puits (près de 95%) contenant des concentrations élevées, le méthane a une origine bactériogénique, i.e. qu'il est produit par des bactéries dans les sédiments superficiels. Néanmoins, six puits présentent un mélange entre du gaz bactériogénique et thermogénique (i.e. qu'il est produit par le craquage du kérogène en profondeur), et un seul puits montre une signature clairement thermogénique, près de Plessisville.

La distribution géographique du méthane montre que les concentrations les plus élevées se retrouvent dans les eaux souterraines circulant dans les formations géologiques des Basses-Terres du Saint-Laurent. Le méthane est pratiquement absent dans les eaux du piedmont des Appalaches. Les concentrations les plus élevées de méthane dissous ont également été observées dans les puits forés dans le Groupe de Lorraine (formation géologique sus-jacente aux shales d'Utica). L'origine

dominante du méthane dissous dans les aquifères traversant ce Groupe de Lorraine est majoritairement bactériogénique.

Aucune concentration en radon dissous n'a excédé les 2 000 Bq/L, seuil recommandé par Santé Canada (2009). Dans six puits, les concentrations dépassent toutefois le seuil de 100 Bq/L recommandé par l'OMS (2009). La distribution spatiale du radon semble indiquer un contrôle lithologique, avec des concentrations élevées dans le piedmont des Appalaches. Un groupe de 33 puits dépassent les 10^{-7} cm^3STP/g_{H2O} avec des anomalies en ^4He (teneurs plus élevées que l'équilibre atmosphérique) comprises entre 1,49 x 10^{-6} cm^3STP/g_{H2O} et 1,09 x 10^{-4} $cm^3STP/g_{H2O.}$ Il semble que la majorité des puits contenant des concentrations relativement élevées en ^4He radiogénique dans les Basses-Terres sont issus de la formation géologique du Groupe de Lorraine.

L'hélium, le méthane dissous et en moindre mesure le radon montrent une certaine relation avec la distance aux failles majeures de la région. L'origine de cette relation entre les failles et la présence naturelle des gaz dans les eaux souterraines de la région nécessite d'être explorée davantage dans des travaux futurs.

Contenu

Liste des cartes iii
Liste des figures iv
Liste des tableaux v
1. Introduction 1
1.1. Description du mandat et objectifs spécifiques au projet 1
1.2. Équipes de recherche et diffusion des connaissances 2
1.3. Mise en contexte du projet 3
1.4. État des connaissances et outils isotopiques 8
1.5. Normes et recommandations pour le méthane et le radon dans l'eau 11
1.5.1 Le méthane 11
1.5.2 Le Radon 12
2. Présentation de la zone d'étude et hydrogéologie des Basses-Terres 15
2.1 Zone d'étude 15
2.1 Hydrogéologie des Basses-Terres du Saint-Laurent 17
3. Matériel et méthodes 26
3.1 Sources d'information 26
3.2 Choix des puits d'échantillonnage 26
3.3 Échantillonnage de l'eau 29
3.4 Méthodes d'échantillonnage 30
3.4.1 Alcanes 30
3.4.2 Gaz rares 31
3.4.3 Radon 32
3.5 Méthodes d'analyse en laboratoire 33
3.5.1 Analyse des alcanes 33
3.5.2 Analyse des Gaz rares 36
3.5.3 Analyse du Radon 39
3.6 Méthode d'interpolation utilisée sur les cartes 39
4. Résultats et discussion 41
4.1 Alcanes 41

4.1.1 Concentration des alcanes et composition isotopique du méthane 41
4.1.2 Distribution géographique du méthane et relations avec la géologie 46
4.2 Concentrations en gaz rares (^{4}He, ^{40}Ar, ^{36}Ar et ^{222}Rn) et relations avec la géologie 50
4.2.1 Signatures isotopiques de l'argon (^{36}Ar et ^{40}Ar) 50
4.2.2 Activités du radon (^{222}Rn) et relation avec la géologie 51
4.2.3 Concentrations en hélium (^{4}He) et relations avec la géologie 55
5. Conclusions 61
Références bibliographiques 64
Annexes 72
Annexe A. Calendrier de réalisation 72
Annexe B. Diffusion des connaissances 73
Annexe C. Distribution des puits et dépliant distribué aux propriétaires 83
Annexe D. Liste des équipements utilisés 85
Annexe E. Résumé des paramètres de calcul des krigeages. 86
Annexe F. Base de données 89
Annexe G. Transects 90
Annexe H. Concentrations de méthane supérieures à 7 mg/L 94

Liste des cartes

Carte 1. Localisation des puits d'alimentation en eau potable échantillonnés. En fond de carte sont représentées les régions des différents programmes PACES réalisés ou en cours de réalisation. Les trois couloirs d'explorations sont aussi représentés. 16

Carte 2. Distribution des grands domaines géologiques et des principaux éléments structuraux dans la région d'étude. 18

Carte 3. Localisation des coupes des modèles structuraux (tirée de Séjourné et al., 2013). 19

Carte 4. Géologie des dépôts superficiels du Quaternaire (extrait de la carte produite par Parent et Rivard, en prép., version du 27 août 2013). La ligne noire indique la limite marine maximale. Les couleurs indiquent les types de sédiments, dans l'ordre stratigraphique de la surface à la base : 1) tons de jaune : sédiments superficiels, notamment alluviaux; 2) tons de bleu foncé, sédiments lacustres; 3) tons de bleu pâle, sédiments marins, notamment des sédiments argileux; 4) tons orangés, sédiments fluvioglaciaires. 5) tons de vert, sédiments glaciaires (tills); 6) tons de rose, socle rocheux. 22

Carte 5. Carte de maturation thermique des hydrocarbures des Basses-Terres du Saint-Laurent, avec localisation des puits échantillonnés et les forages gaziers récents fracturés hydrauliquement et non fracturés. 28

Carte 6. Concentrations en méthane (mg/L) dissous dans les eaux souterraines. 47

Carte 7. Concentrations ponctuelles de méthane, sur fond de carte géologique. La taille des bulles représente la concentration en méthane et les couleurs sont basées sur l'interprétation de la figure 11. 48

Carte 8. Activité du ^{222}Rn en Bq/L. 52

Carte 9. Concentrations ponctuelles en radon, sur fond de carte géologique. 53

Carte 10. Concentration en ^{4}He radiogénique en cm^3STP/g_{H2O}. 57

Carte 11. Concentrations ponctuelles en ^{4}He radiogénique, sur fond de carte géologique 58

Liste des figures

Figure 1. Concentrations de méthane, d'éthane et de propane dissous dans les eaux souterraines en fonction de leur distance au puits gazier en exploitation le plus proche (d'après Osborn et al., 2011). 6
Figure 2. Rapport des concentrations d'^{4}He sur celles du méthane mesurés dans les puits dans l'état de Pennsylvanie en fonction de leur distance au puits gazier le plus proche (d'après Jackson et al., 2013). 7
Figure 3. Modèles structuraux conceptuels pour les corridors A, B et C (tirée de Séjourné et al., 2013). 20
Figure 4. Modèle conceptuel des contextes hydrogéologiques de la région d'étude. Exemple de la Montérégie Est (tiré de Carrier et al., 2013; résumé aussi dans Lefebvre R. et al., 2013). 24
Figure 5. Échantillonnage des alcanes 31
Figure 6. Échantillonnage pour les gaz rares : serrage des mâchoires pendant l'échantillonnage d'eau souterraine avec un tube en cuivre. 32
Figure 7. Dispositif de récupération du gaz. 34
Figure 8. Ligne de préparation des gaz rares, Laboratoire GRAM - GEOTOP, Montréal. 37
Figure 9. Distribution des concentrations de méthane. 41
Figure 10. Concentration en méthane en fonction de la composition isotopique en carbone du méthane dans l'eau des puits échantillonnés, en fonction des formations géologiques. 43
Figure 11. Rapport des concentrations molaires de méthane (C1) sur les concentrations en éthane (C2) et propane (C3) en fonction de la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}C_{CH4}$). 45
Figure 12. Concentrations en méthane en fonction de la distance aux failles majeures régionales (en mètres). Les couleurs représentent les origines déduites du diagramme de Bernard (Figure 11). 49
Figure 13. Distribution des valeurs du rapport isotopique $^{40}Ar^*/^{36}Ar$ pour les 130 échantillons analysés. 50
Figure 14. Distribution des concentrations en radon. 51
Figure 15. Concentration en radon par rapport à la distance aux failles majeures. Les points mauves correspondent aux puits se situant dans les Appalaches. 55
Figure 16. Distribution des concentrations en hélium radiogénique. 56
Figure 17. Concentrations en ^{4}He radiogénique dans les puits en fonction de la distance aux failles majeures régionale. Les losanges oranges correspondent aux puits puisant sur le Groupe de Lorraine. 59

Liste des tableaux

Tableau 1. Personnel impliqué dans le projet 2
Tableau 2. Recommandations canadiennes et américaines liées aux concentrations de méthane dans l'eau. 11
Tableau 3. Quelques exemples de recommandations pour les concentrations de radon dans l'eau potable (Synnott et Fenton, 2005 ; Dessau et al., 2005 ; Santé Canada Rapport 2007, 2009 et 2012 ; OMS, 2009 ; US EPA, 2012). 14
Tableau 4. Études effectuées dans les bassins versants. 15
Tableau 5. Bases de données utilisées. 26

1. Introduction

1.1. Description du mandat et objectifs spécifiques au projet

Le comité de l'Évaluation environnementale stratégique (CÉES) sur le gaz de schiste a été mandaté en 2011 par le ministre du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP) afin d'acquérir des connaissances sur les enjeux relatifs à l'exploration et l'exploitation des ressources gazières dans le shale d'Utica au Québec. En ce sens, des chercheurs universitaires, regroupant des laboratoires de l'Université du Québec à Montréal (UQAM), de l'Université de Laval, de l'Université Concordia et de l'INRS-ETE, ont reçu le mandat en juin 2012 d'évaluer la présence à l'état naturel de certains gaz dissous dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent et d'en estimer leurs provenances (étude E3-9). Cette étude a été subventionnée par le Fonds de Recherche Québécois – Nature et Technologies (FRQ-NT) et par le MDDEFP dans le cadre du programme d'Initiatives stratégiques pour l'innovation (ISI ; projet n° 171083).

L'objectif de ce projet de recherche était de fournir des informations objectives et scientifiquement valides qui pourront être utilisées par le CÉES et les décideurs afin d'établir des seuils d'acceptabilité ainsi que des méthodes de mitigation appropriées en vue d'une éventuelle exploration et exploitation (hydro-fracturation) des shales gazifières (gaz de schistes) dans les Basses-Terres du Saint-Laurent. Le projet est présenté en deux volets, un premier volet portant sur la géochimie et un second volet portant sur la modélisation des flux gazeux. Le présent rapport détaille les résultats du volet géochimie dont les objectifs spécifiques sont les suivants :

1) Établir la présence et la distribution spatiale des hydrocarbures ou alcanes légers (méthane, éthane, propane) et de certains autres gaz naturels associé (hélium, radon) dans les eaux souterraines de la zone d'étude ;

2) Identifier, si l'analyse isotopique le permet, la source des hydrocarbures détectés dans les eaux souterraines de la zone d'étude.

Le calendrier de réalisation du volet géochimie est présenté à l'Annexe A. Les résultats du volet modélisation sont présentés dans un rapport distinct.

1.2. Équipes de recherche et diffusion des connaissances

Les équipes des différents partenaires participant au projet ont été impliquées dans les diverses actions réalisées, tel que décrit au tableau 1.

Tableau 1. Personnel impliqué dans le projet

Partenaire	Nom	Poste	Rôle des intervenants
UQAM GEOTOP	**Marie Larocque**	Coordonnatrice du projet	Préparation de l'échantillonnage et mise en contexte hydrogéologique de la zone Bécancour
	Daniele Pinti	Coordonnateur du volet géochimie	Supervision de l'analyse des gaz rares et du radon et interprétation des résultats
	Diogo Barnetche	Agent de recherche	Coordination des travaux de terrain, de l'échantillonnage, des analyses et du rendu des livrables
	Sophie Retailleau	Agente de recherche	Coordination de l'échantillonnage, des analyses de gaz rares et du rendu des livrables
	Jean-François Hélie	Gestionnaire du laboratoire d'isotopes stables	Responsable de la calibration des standards pour l'analyse isotopique du carbone dans le méthane
	Arisai Valadez	Technicienne de laboratoire	Analyse du radon et des gaz rares
	Laura Bouvier	Technicienne de laboratoire	Analyse des gaz rares
	Christine Boucher	Assistante de recherche Étudiante à la maîtrise	Échantillonnage
	Marion Saby	Assistante de recherche Étudiante à la maîtrise	Échantillonnage
	Pauline Méjean	Assistante de recherche Étudiante au doctorat	Échantillonnage
CONCORDIA	**Yves Gélinas**	Directeur scientifique LEGO-GEOTOP	Responsable de l'analyse des alcanes légers (et de leurs signatures isotopiques) dans les eaux souterraines
	Anja Moritz	Étudiante à la maîtrise	Échantillonnage et analyse des alcanes
	Mina Ibrahim	Assistant de recherche	Échantillonnage
INRS-Eau	**René Lefebvre**	Professeur Titulaire	Préparation de l'échantillonnage et de la mise en contexte géologique pour l'interprétation des résultats sur la zone Montérégie
	Châtelaine Beaudry	Étudiante à la maîtrise	Préparation et réalisation de l'échantillonnage dans la zone Montérégie
	Xavier Malet	Technicien de recherche	Échantillonnage en Montérégie

Ce projet a donné lieu à de nombreuses conférences scientifiques en 2013. Les congrès de l'Association Francophone pour le Savoir (ACFAS), la Goldschmidt et GéoMontréal ont été visés. La liste des résumés présentés se trouve à l'Annexe B. Des publications scientifiques sont en cours de rédaction pour des revues internationales.

1.3. Mise en contexte du projet

Bien que la géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent ait été étudiée depuis la fin du XIX^{ème} siècle, l'état des connaissances sur la présence de gaz à l'état naturel dans ces formations géologiques est grandement déficient (e.g. Dresser, 1930 ; Clark, 1955 ; Globensky, 1987 ; Hissein, 2011). Il est important de souligner que plusieurs aquifères superficiels des Basses-Terres du Saint-Laurent ont fait ou font l'objet de projets de caractérisation des eaux souterraines depuis 2009 dans le cadre du Programme d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines (PACES) financé par le MDDEFP.

Les unités géologiques granulaires quaternaires (p. ex., les Sables des Vieilles-Forges et les Sables de Lotbinière) constituent des systèmes aquifères potentiels mais leurs extensions et leurs épaisseurs n'ont été déterminées que récemment dans certains secteurs spécifiques comme dans le bassin de la rivière Bécancour (Godbout, 2013; Larocque et al., 2013a). Plusieurs études ont mis en évidence le fait que les unités géologiques fracturées sous-jacentes à ces dépôts, d'âge Ordovicien à Cambrien, sont aussi des aquifères potentiels (Pinti et al., 2011 ; Cloutier et al., 2013; Carrier et al., 2013 ; Larocque et al., 2013a). L'extension en profondeur des unités aquifères et des fluides qu'ils contiennent a été peu caractérisée dans les Basses-Terres du Saint-Laurent, sauf dans la région de Bécancour. Dans cette région, les caractéristiques pétrophysiques des aquifères ont été précisées afin d'évaluer leur potentiel pour la séquestration géologique du CO_2 (Tran Ngoc et al., 2011). Les aquifères profonds de la région de Bécancour, contenant des saumures exploitables par la société Junex Inc. ont été caractérisés que récemment par les isotopes des gaz rares (Pinti et al., 2011). Les forages effectués par la Société SOQUIP pour la recherche pétrolière et gazière dans les années 1970, ont mis en évidence la présence de fluides profonds. Malheureusement, l'absence d'analyse des diagraphies disponibles fait en sorte qu'il est impossible d'avoir une vision d'ensemble de ces aquifères et des fluides qu'ils contiennent.

Les quelques connaissances disponibles sur la présence naturelle de méthane dans les eaux souterraines et dans les puits résidentiels dans les Basses-Terres du Saint-Laurent proviennent des cartes et rapports géologiques réalisés par Clark (1955; 1964a; 1964b; 1964c). Dans un secteur restreint des Basses-Terres, entre Montréal et Bécancour, Clark a cartographié près de 600 émanations de méthane. Ces études ne contiennent toutefois pas de données isotopiques du carbone qui pourraient permettre d'identifier l'origine du méthane (CH_4), i.e. qu'il soit *bactériogénique* (production de méthane par des bactéries méthanogènes à températures inférieures à 50˚C ; Moore, 2012) ou *thermogénique* (méthane produit par le craquage du kérogène provenant des roches mères à des températures supérieures à 170˚C ; Moore, 2012). Il existe une seule publication contenant des données isotopiques du méthane (St-Antoine et Héroux, 1993) indiquant que le gaz échantillonné à la tête des puits de production à Yamachiche est bactériogénique, celui de Pointe-du-Lac et des Vieilles-Forges est vraisemblablement d'origine mixte et que le gaz du réservoir de Saint-Flavien est d'origine thermogénique.

D'autres gaz sont également présents dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent, et sont possiblement associés aux alcanes légers (méthane, éthane, propane). Une étude isotopique sur les eaux des puits résidentiels et municipaux dans le Centre-du-Québec (Vautour et al., 2011 ; Pinti et al., 2013) a montré la présence d'excès de l'isotope de masse 4 de hélium (^{4}He). L'^{4}He est un gaz rare (élément chimiquement inerte et présent en faibles quantités dans la nature) produit par la décroissance radioactive de l'uranium (U) et du thorium (Th) d'origine naturelle dans les roches (Pinti et Marty, 1998 ; 2000). Ce gaz rare est souvent abondant dans les gisements de gaz naturel (Gold et Held, 1987 ; Ballentine et al., 1991 ; Ballentine et O'Nions, 1991 ; Elliot et al., 1993 ; Hunt et al., 2012) et de pétrole (Pinti et Marty, 1995 ; Ballentine et al., 1996 ; Prinzhofer, 2013). Les concentrations d'^{4}He observées dans les aquifères du bassin de la rivière Bécancour sont de 1 à 3 ordres de grandeur plus élevées que la concentration d'^{4}He dissous dans l'eau à l'équilibre avec l'atmosphère. Ces excès en ^{4}He par rapport aux valeurs atmosphériques correspondent à une production d'hélium radiogénique, c'est-à-dire à de l'hélium produit dans la roche qui s'accumule dans l'eau souterraine avec le temps. Or les indicateurs chimiques (ions dissous) et les isotopes stables de l'eau (δ^{18}O et δ^{2}H) suggèrent que les eaux souterraines circulant dans les aquifères du Centre-du-Québec sont d'âge moderne ou subactuel, tout comme celles de Montérégie-Est

(Beaudry et al., 2011 ; Beaudry, 2013 ; Larocque et al., 2013a). Les datations avec le tritium à Bécancour montrent que les eaux contenant des excès d'^{4}He ont des âges comprises entre 30 et 53 ans (Pinti et al., 2013).

Pour accumuler de telles quantités mesurées d'^{4}He, le temps de résidence de l'eau dans ces aquifères devraient être de l'ordre de 2 800 à 520 000 ans, ce qui n'est pas le cas (Pinti et al., 2013). Une migration de l'hélium depuis des formations plus profondes pourrait expliquer ces excès en ^{4}He, tel qu'observé dans plusieurs systèmes pétroliers (Pinti et Marty, 1995). Dans le Centre-du-Québec, Pinti et al. (2013) ont mis en évidence des gradients isotopiques et de concentrations correspondant à de faibles flux d'hélium. Ces gradients suggèrent une transmissivité verticale non négligeable à travers les formations géologiques et atteignant les aquifères de surface. Cette transmissivité pourrait permettre à l'hélium, et possiblement à d'autres gaz naturels, de migrer depuis les formations géologiques profondes vers la surface et de s'accumuler dans les eaux souterraines.

La possible exploitation gazière des shales de l'Utica par fracturation hydraulique a généré des préoccupations importantes notamment en lien avec la qualité de l'eau souterraine exploitée par les communautés rurales du Québec. De récentes études effectuées aux États-Unis, où le gaz de schiste est en exploitation par fracturation hydraulique, ont visé à déterminer l'influence de cette exploitation sur les quantités de gaz observées dans les aquifères superficiels et à vérifier la présence d'une connectivité hydraulique entre les formations rocheuses profondes et peu profondes (Révész et al., 2010 ; Osborn et al., 2011 ; Molofsky et al., 2011 ; Warner et al., 2013 ; Molofsky et al., 2013 ; Jackson et al., 2013). Osborn et al. (2011) ont mesuré les concentrations de méthane dans les eaux des puits résidentiels dans le nord de l'état de la Pennsylvanie et dans l'état de New York. Ces auteurs ont mis en évidence une relation entre les concentrations de méthane dans les eaux de puits de surface et la distance de ces puits aux puits gaziers exploitant les shales gazifières de la formation géologique de Marcellus. Les concentrations de méthane dans les puits résidentiels à moins de 1 km des sites gaziers en exploitation varient entre 19,2 et 64 mg/L (Figure 1).

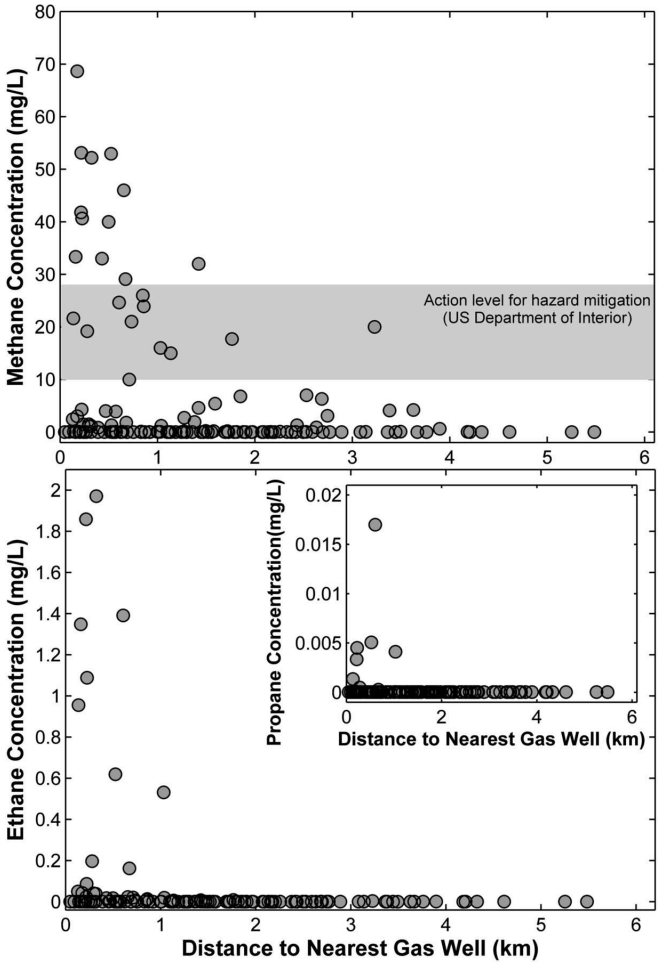


Figure 1. Concentrations de méthane, d'éthane et de propane dissous dans les eaux souterraines en fonction de leur distance au puits gazier en exploitation le plus proche (d'après Osborn et al., 2011).

Ces résultats ont récemment été corroborés par des analyses géochimiques additionnelles réalisées par Jackson et al. (2013), provoquant un vif intérêt scientifique, médiatique et social. Dans cette dernière étude, 141 puits résidentiels ont été échantillonnés et analysés pour les concentrations de méthane et d'^{4}He dissous dans les eaux souterraines en Pennsylvanie. Les résultats montrent une nouvelle fois que 82% des puits contiennent du méthane, avec des concentrations six fois supérieures à la moyenne pour les puits situés à moins de 1 km des sites gaziers en exploitation. Pour les puits d'eau potable échantillonnés à proximité des zones en exploitation, le rapport des concentrations $^{4}He/CH_4$ (Figure 2) s'approche des valeurs mesurées à la source gazière, soit dans les

shales de Marcellus. Cette étude montre aussi l'intérêt d'intégrer d'autres traceurs gazeux comme l'hélium d'origine radiogénique.

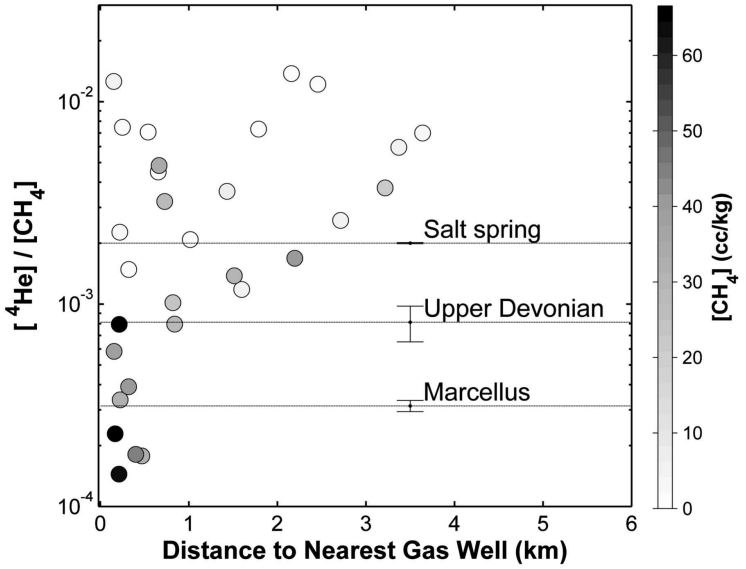


Figure 2. Rapport des concentrations d'^{4}He sur celles du méthane mesurés dans les puits dans l'état de Pennsylvanie en fonction de leur distance au puits gazier le plus proche (d'après Jackson et al., 2013).

Il est important de noter qu'à la différence du shale de Marcellus en Pennsylvanie, le shale d'Utica n'est pas exploité actuellement. Il est donc fort probable que la présence de méthane dans l'eau soit reliée à des facteurs géologiques (de nature lithologique ou tectonique) plutôt qu'à des facteurs anthropogéniques perturbants comme les puits d'exploitation. En effet, de nombreuses études ont montré l'importance des failles et des fractures sur les processus de transport des fluides vers la surface terrestre, soit à l'échelle continentale (e.g., Torgersen, 1993 ; 2010), à l'échelle d'un bassin sédimentaire (Pinti et Marty, 1998) ou à l'échelle locale (e.g., Torgersen et McDonnel, 1991). Etiope et Martinelli (2002) ont indiqué que des fractures de l'ordre de 10 µm à 10 mm de diamètre peuvent favoriser la migration des gaz par advection à des vitesses de jusqu'à 1 km par jour. Les contraintes qui sont à l'origine des failles de chevauchement, comme dans le cas des failles inverses d'Aston et de Logan, peuvent engendrer la formation de zones de cisaillement autour des plans de faille. Ce type de zones représente des voies préférentielles pour la circulation d'eau (Wallace et Morris, 1986) et aussi pour le dégazage (King et al. 1996), en raison de leur forte perméabilité. Dans la région d'étude, les formations ordoviciennes des Basses-Terres du Saint-Laurent sont affectées

par des failles régionales d'âge Protérozoïque bordant le rift du Saint-Laurent et d'âge Dévonien liées aux mouvements du charriage des nappes formant l'avant-pays allochtone des Appalaches (orogenèse Taconienne). Ces systèmes de failles ont rejoué de façon significative au Mésozoïque (Tremblay et al., 2013 ; Bouvier et al., 2011), permettant la migration des fluides profonds (Carignan et al., 1997). Aujourd'hui, selon les quelques données rendues disponibles par l'industrie pétrolière opérant au Québec, ces systèmes de failles seraient parfaitement scellés. Cette conclusion n'est toutefois pas en accord avec la présence des nombreux suintements d'hydrocarbures observés un peu partout dans les Basses-Terres du Saint-Laurent (Clark, 1955 ; 1964a ; 1964b ; 1964c). Les zones de failles peuvent aussi être favorables à une activité plus importante du ^{222}Rn en favorisant la migration du gaz de la profondeur (plus forte activité) vers la surface (Ball et al., 1991; King et al., 1996; Brown, 2000; Palacios et al., 2012).

D'autres études, suggèrent que les gaz migrant jusqu'à la surface et contaminant les nappes d'eau en Pennsylvanie ne sont pas ceux du shale de Marcellus, mais plutôt de formations sus-jacentes non exploitées (Molofsky et al., 2013). La présence de ces gaz pourrait être expliquée par des suintements naturels. Par ailleurs, en Arkansas, Warner et al. (2013) n'ont pas trouvé de lien direct entre la contamination dans les aquifères peu profonds et l'extraction du méthane dans les champs de Fayetteville.

1.4. État des connaissances et outils isotopiques

Lorsque le méthane est présent en quantité mesurable dans l'eau souterraine, l'analyse des isotopes stables peut fournir des informations sur son origine. La signature isotopique du carbone du CH_4 permet de distinguer les sources bactérienne ($\delta^{13}C_{-CH4}$ <-50‰) et thermogénique ($\delta^{13}C$>-50‰) (e.g. Schoell, 1980 ; Whiticar, 1999 ; Osborn et al., 2011 ; Moore, 2012 ; Molofsky et al., 2013). Or, non seulement ces deux plages se chevauchent-elles, mais le méthane mesuré dans les eaux souterraines peut être constitué d'un mélange entre ces deux sources, ce qui rend l'interprétation de la signature $\delta^{13}C$ du méthane difficile.

La mesure de la concentration du méthane (CH_4) est accompagnée, dans cette étude, de celle de l'éthane (C_2H_6) et du propane (C_3H_8) pour fournir des indications additionnelles sur l'origine du

méthane. En effet, les bactéries méthanogènes sont capables de produire majoritairement du CH_4 et seulement dans quelques environnements particuliers de l'éthane (e.g. Sherwood-Lollar et al., 1993 ; Taylor et al., 2000), mais aucun hydrocarbure de poids moléculaire plus élevé comme le propane, le butane (C_4H_{10}) ou le pentane (C_5H_{12}). La présence de méthane accompagné d'éthane et de propane est caractéristique de gaz naturel humide (« *wet gas* »), produit par craquage du kérogène (un géopolymère organique naturel qui par maturation thermique produit le pétrole) à des températures entre 165 et 185˚C. Les gaz naturels de l'Utica ont en effet une petite proportion de C_2H_6 et C_3H_8 car la fenêtre de maturation pour les gaz de l'Utica dans les Basses-Terres du Saint-Laurent est comprise entre 165 et 200˚C (Lavoie et al., 2009). La présence d'éthane et de propane dans l'eau souterraine peut donc aider à l'identification des sources d'hydrocarbures légers en complémentarité avec les analyses isotopiques. Cette présence n'est toutefois pas univoque, compte-tenu des très faibles quantités d'éthane et de propane présentes à la source, soit les shales de l'Utica (Lavoie et al., 2009). Dans les eaux souterraines, où les proportions des gaz à la source ont été fortement diluées, l'absence de l'éthane et du propane dans l'eau ne constitue donc pas une preuve absolue de l'origine bactériogénique du méthane.

Les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe) sont des éléments inertes présents dans la nature en très faibles quantités. Ils sont présents dans les fluides (eaux, saumures et gaz naturel) et leur signature isotopique est propre à l'origine du fluide. Ils sont donc de bons traceurs des sources et de la circulation de l'eau souterraine dans les aquifères. Dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent et des Appalaches, les gaz rares peuvent avoir deux origines soit 1) *atmosphérique*, i.e. les gaz contenus dans l'atmosphère et dissous dans l'eau au moment de la recharge à l'équilibre avec l'atmosphère ; leur concentration constitue le bruit de fond naturel dans l'eau, et 2) *crustale*, soit les gaz comme l'^{4}He ou l'argon de masse isotopique 40 (^{40}Ar) qui sont produits dans les roches de la croûte terrestre par décroissance radioactive de l'uranium (U), du thorium (Th) et du potassium (K) présents naturellement dans les roches. Ces derniers peuvent être produits en grande quantité dans les gisements de gaz naturel (Gold et Held, 1987) ou dans les saumures associées (Pinti et al., 2011), en raison des temps de résidence importants des fluides dans les formations géologiques (dizaines de millions d'années) et de l'enrichissement en U, Th et K des roches mères du pétrole (Pinti et Marty, 2000). D'autre part, chaque formation géologique, de par sa nature

lithologique et par son contenu variable en U, Th et K, produit des rapports variables et distinctifs entre les isotopes radiogéniques $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ (*=radiogénique), comme dans le cas des formations ordoviciennes des Basses-Terres (Pinti et al., 2011). Dans la présente étude, il a été choisi de mesurer l'^{4}He, qui est anormalement abondant dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent, et le rapport isotopique en argon ($^{40}Ar/^{36}Ar$). Ce dernier pourrait être distinctif de la remontée des fluides profonds, en particulier des saumures qui sont très riches en $^{40}Ar^{*}$ (Pinti et al., 2011).

Le radon (Rn) dont l'isotope le plus stable est le ^{222}Rn, est un gaz inodore, incolore et sans goût. C'est un gaz radioactif de la chaîne de désintégration de l'^{238}U, qui a une demi-vie de 3,82 jours. À l'état gazeux, le radon peut se déplacer à travers les roches, ce qui lui permet d'être libéré dans l'atmosphère ou de s'infiltrer dans les bâtiments. L'activité en ^{222}Rn de l'eau souterraine est fonction de la lithologie de l'aquifère et du temps de résidence de l'eau souterraine. En général, on retrouve des activités en ^{222}Rn plus élevées dans les eaux circulant dans des formations géologiques cristallines et/ou métamorphiques (granite et gneiss). Les zones de failles peuvent être favorables à une activité plus importante du ^{222}Rn en favorisant la migration du gaz des profondeurs vers la surface (Abdoh et Pilkington, 1989 ; King et al., 1996 ; Etiope et Martinelli, 2002). Des activités importantes de ^{222}Rn sont aussi enregistrées dans les puits gaziers et les eaux des formations géologiques associées (e.g. Rowan et Kraemer, 2012). Une exposition continue au ^{222}Rn peut constituer un risque pour la santé humaine lorsque son activité est élevée dans l'eau souterraine ou dans l'air.

Dans la présente étude, l'analyse du ^{222}Rn avait pour objectif premier de comparer son activité aux concentrations de l'^{4}He et donc de caractériser la connectivité des gaz profonds à la surface. En effet, ces deux gaz sont issus de la désintégration radioactive de l'^{238}U. L'^{4}He est un élément stable tandis que le ^{222}Rn est radioactif et se désintègre en polonium (^{210}Po) avec une demi-vie de moins de 4 jours (3,82 jours). Comparer ces deux gaz permet de distinguer les sources locales de production radiogénique de radon et d'hélium et les sources plus profondes possiblement liées à une remontée des fluides. Dans ce dernier cas, l'hélium se comporte alors comme un élément conservatif tandis que le radon est vite désintégré, en créant un découplage entre les deux espèces gazeuses.

1.5. Normes et recommandations pour le méthane et le radon dans l'eau

1.5.1 Le méthane

Au Canada, le méthane n'est pas classé comme une substance toxique mais il reste contrôlé en vertu de l'annexe 1 de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* (1999). Sous forme gazeuse, le méthane est inflammable à partir de concentrations de 5 % à 15 % dans l'air. Plusieurs incidents explosifs ont été répertoriés en Europe et en Amérique du Nord dû à la présence excessive de méthane dans l'air. La présence de CH_4 dans les eaux souterraines est généralement remarquée lorsque les concentrations deviennent critiques. Les conséquences sur la santé d'une consommation d'eau contenant du méthane ne sont pas encore connues. Suivant le projet de règlement sur le prélèvement des eaux et leurs protections publié le 29 mai 2013 dans la Gazette officielle du Québec, un seuil d'alerte pourrait être instauré à 7 mg/L dans l'eau souterraine (Tableau 2).

Tableau 2. Recommandations canadiennes et américaines liées aux concentrations de méthane dans l'eau.

Pays	Province	Recommandations et niveaux d'actions	
Au Canada (Inscrit à l'annexe 1 de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement depuis* 1999)	**Au Nouveau Brunswick**	Recommandation d'éventer le puits si apparition de bulles de gaz dans l'eau chaude ou froide.	
	En Alberta		
	En Colombie Britannique		
	Au Québec *(Mai 2013)*	Proposition d'un seuil d'alerte à 7 mg/L dans le projet de règlement sur le prélèvement des eaux et leurs protections	
Aux États Unis (*recommandations de niveaux d'interventions depuis 2001*)	Bureau des Mines de surface Réclamation et mise en œuvre	>28 mg/L	Ventilation immédiate et modification du système d'alimentation en eau
		]10-28 mg/L]	Investigations et actions appropriées
		[0-10 mg/L]	Pas d'action immédiate, mais contrôle fréquent
	En Pennsylvanie (*ajout d'un seuil en 2011*) Département de Protection de l'Environnement	7 mg/L	Prévenir le Département si les concentrations dépassent ce seuil

Les études sur les concentrations en méthane dans les eaux souterraines sont encore très rares. Récemment (juin 2013) au Royaume-Uni, la *British Geological Survey* a publié un rapport sur les concentrations de méthane naturel dans les eaux souterraines, en prévision d'une éventuelle exploitation des gaz de schistes, dans lequel des variations importantes de concentrations ont été notées entre les régions, avec en autres une valeur maximale mesurée à 132 mg/L dans la région de Lancashire-Cheshire (*http://www.bgs.ac.uk/research/groundwater*).

1.5.2 Le Radon

L'exposition au radon dans les maisons n'est réglementée ni au Québec ni au Canada (ni dans plusieurs autres pays), mais des lignes directrices ont été émises. Les liens entre la présence de radon dans l'air et le cancer du poumon ont été démontrés (Appleton, 2013). La plupart des pays ont maintenant adopté des lignes directrices variant entre 200 et 400 Bq/m^3 dans l'air (becquerels par m^3 d'air, où 1 Bq correspond à une désintégration par seconde). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2009) propose un niveau de référence de 100 ou 300 Bq/m^3, selon le type d'occupation du bâtiment. En juin 2007, Santé Canada a abaissé la ligne directrice canadienne au niveau de 200 Bq/m^3. En 1995, une étude visant à documenter l'exposition résidentielle au radon au Québec a été réalisée sur environ 900 maisons à l'échelle de la province. Les moyennes géométrique et arithmétique des concentrations de radon au rez-de-chaussée pour l'ensemble de la province étaient respectivement de 18 Bq/m^3 et 38 Bq/m^3 (INSPQ, Dessau et al., 2005). Depuis cette étude, les régions du Mont-Saint-Hilaire et d'Oka sont connues pour leurs concentrations importantes de radon dans l'air et font l'objet de nombreuses études et campagnes de préventions mandatées par différentes autorités.

Le radon peut se retrouver dissous dans les eaux souterraines et la consommation de cette eau peut entraîner le développement de cancers au niveau notamment de l'estomac (e.g. Hess et al., 1983 ; Collman et al., 1991 ; Tayebb et al., 1998 ; Hopke et al., 2000 ; IRSN, 2009 ; US EPA, 2012). Néanmoins, le risque lié à l'ingestion d'eau contenant du radon est beaucoup plus faible que celui issu de l'inhalation au sein de locaux mal aérés (Appleton, 2013).

En 2010, dans ses recommandations sur la qualité de l'eau potable au Canada (paramètres radiologiques), Santé Canada recommandait de prendre des mesures d'intervention lorsque les concentrations de radon dissous dépassent 2 000 Bq/L (Tableau 3). Depuis 2001, la Commission Européenne a fait des recommandations concernant la protection de la population contre l'exposition au radon dans l'eau potable (Journal officiel de la Communauté Européenne réf. : 2001/928/Euratom). Par exemple, en Norvège, le *Norwegian Drinking Water Regulations* recommande de ne pas excéder 100 Bq/L dans les systèmes d'approvisionnement en eau potable, et 500 Bq/L dans les puits privés. Aux États-Unis, l'Agence de la Protection de l'Environnement (US EPA) a soumis au Congrès en 2012 une résolution proposant que l'eau potable distribuée à la population ne puisse contenir du radon à des concentrations excédant 148 Bq/L, et même 11 Bq/L selon l'État et le nombre de personnes desservies par le réseau. D'autres pays, notamment européens, ont également établi des mesures d'interventions (Tableau 3).

Tableau 3. Quelques exemples de recommandations pour les concentrations de radon dans l'eau potable (Synnott et Fenton, 2005 ; Dessau et al., 2005 ; Santé Canada Rapport 2007, 2009 et 2012 ; OMS, 2009 ; US EPA, 2012).

^{222}Rn dissous dans l'eau	Seuil d'intervention
OMS (Organisation Mondiale de la Santé)	100 Bq/L
Canada (Santé Canada - recommandations pour la qualité de l'eau potable, Paramètres radiologiques, 2009)	2 000 Bq/L
États-Unis (US EPA, 2012)	11 ou 148 Bq/L*
Commission Européenne (2001)	100 ou 1 000 Bq/L*
Royaume-Uni	100 Bq/L
Irlande	500 ou 1 000 Bq/L*
Italie	100 Bq/L
Allemagne	100 Bq/L
Finlande	300 Bq/L
Norvège	100 ou 500 Bq/L*
Suède	100 ou 1 000 Bq/L*
Slovaquie	50 à 1 000 Bq/L*
République Tchèque	20 à 100 Bq/L*
Russie	120 Bq/L

*Variations selon le nombre de personnes desservies ou le type d'occupation du bâtiment

2. Présentation de la zone d'étude et hydrogéologie des Basses-Terres

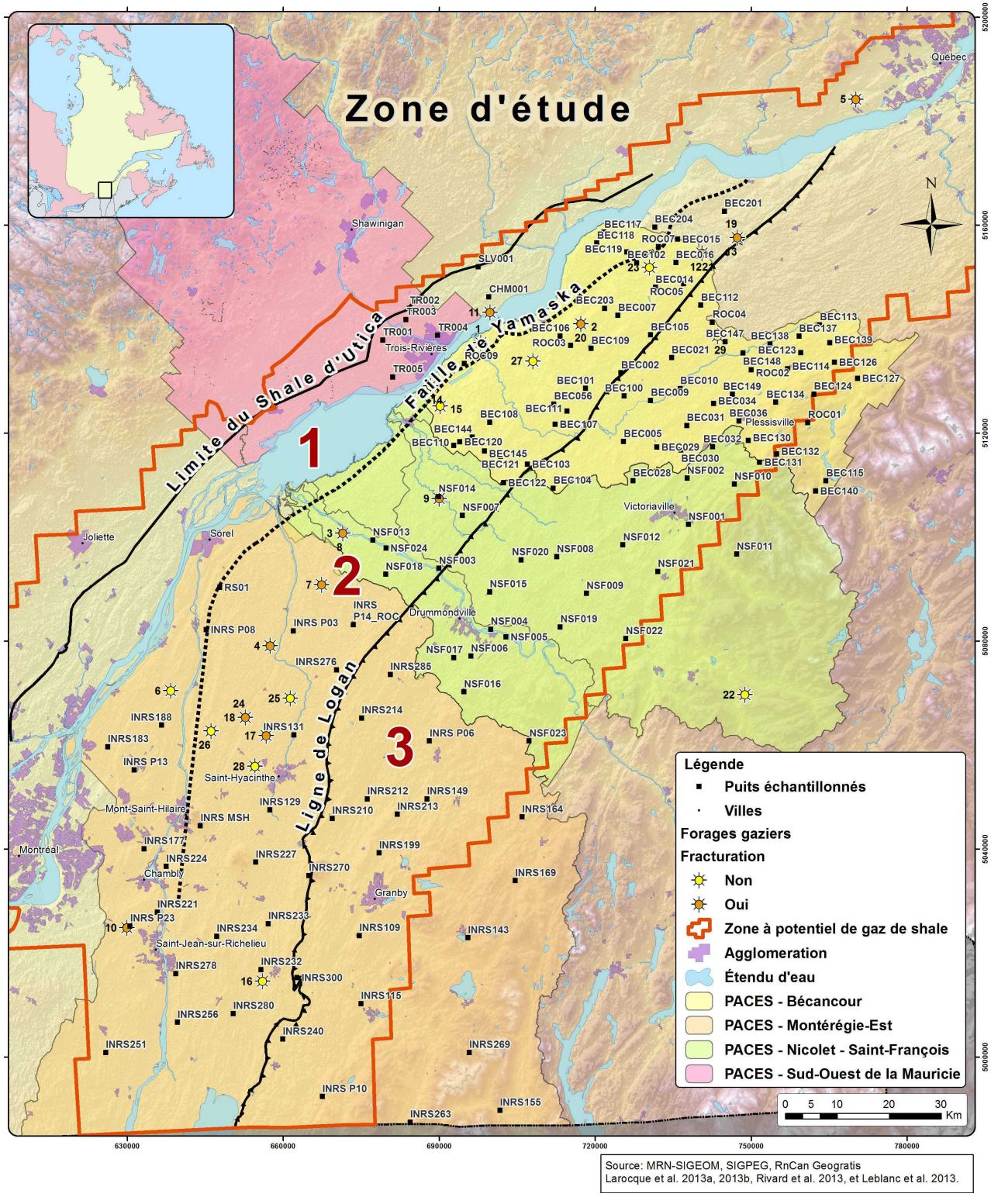
2.1 Zone d'étude

La zone couverte par ce projet comprend une superficie d'environ 14 000 km^2, allant du piedmont des Appalaches au fleuve Saint-Laurent (Carte 1). La majorité des puits échantillonnés sont localisés à l'intérieur des régions couvertes par les projets de caractérisation des eaux souterraines de la région (financés dans le cadre du Programme d'Acquisition de Connaissance sur les Eaux Souterraines - PACES) de Bécancour (Larocque et al., 2013a), de la Montérégie-Est (Carrier et al. 2013) et de Nicolet-Saint-François (Larocque et al., 2013b). Les zones d'échantillonnage de ce projet sont localisées dans les trois couloirs d'exploration des gaz de shales (Carte 1). Jusqu'en 2010, 29 puits gaziers ont été forés pour l'exploration des gaz provenant du shale de l'Utica, dont 18 situés dans le couloir 2, ont été fracturés hydrauliquement. Parmi ces 18 puits, 11 sont munis de drains horizontaux (SIGPEG, 2012). Les puits d'alimentation en eau potable analysés se trouvent principalement dans le couloir 2, entre la faille Yamaska et la Ligne de Logan où les puits d'exploration sont les plus nombreux, et dans le couloir 3 situé entre la Ligne de Logan et le piedmont des Appalaches (Carte 1). La région à l'étude a été subdivisée en quatre zones : Bécancour, Nicolet et Bas Saint-François, Montérégie et Rive-Nord aux alentours de Trois-Rivières, correspondant aux bassins versants des principales rivières et aux délimitations des projets PACES (Tableau 4).

Tableau 4. Études effectuées dans les bassins versants.

Zone	Bassins des rivières*	PACES
Bécancour	Bécancour, Marguerite, Godefroy, Gentilly, de la Ferme, du Moulin, aux Glaises, des Orignaux et de la Petite Rivière du Chêne.	Larocque et al. (2013a)
Montérégie-Est	Yamaska et Richelieu	Carrier et al. (2013)
Nicolet – Saint-François	Nicolet et Bas Saint-François	Larocque et al. (2013b)
Rive-Nord	Bas Saint-Maurice	Leblanc et al. (2013)

* Chaque zone comporte aussi des bassins résiduels adjacents aux bassins principaux



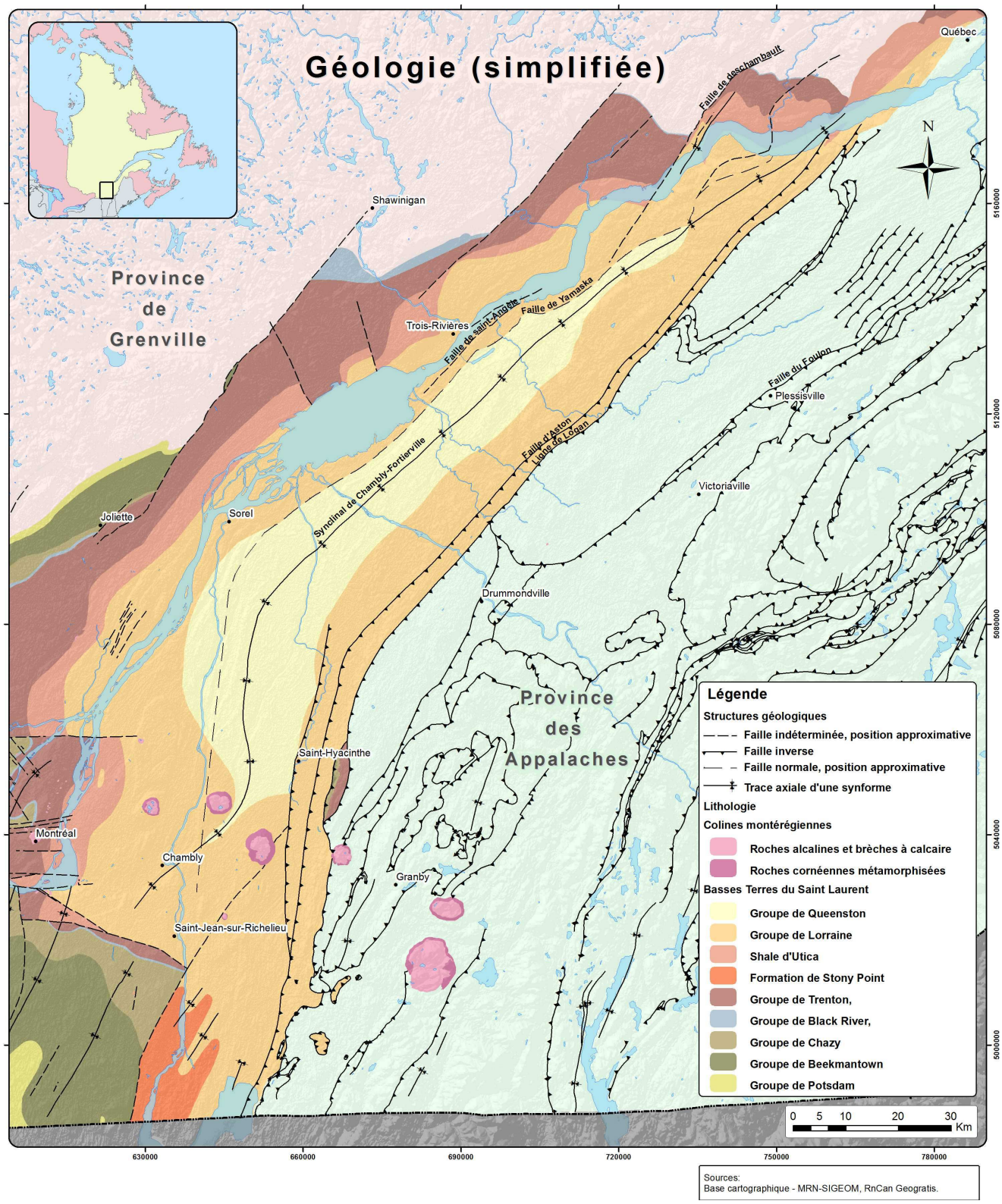
Carte 1. Localisation des puits d'alimentation en eau potable échantillonnés. En fond de carte sont représentées les régions des différents programmes PACES réalisés ou en cours de réalisation. Les trois couloirs d'explorations sont aussi représentés.

2.1 Hydrogéologie des Basses-Terres du Saint-Laurent

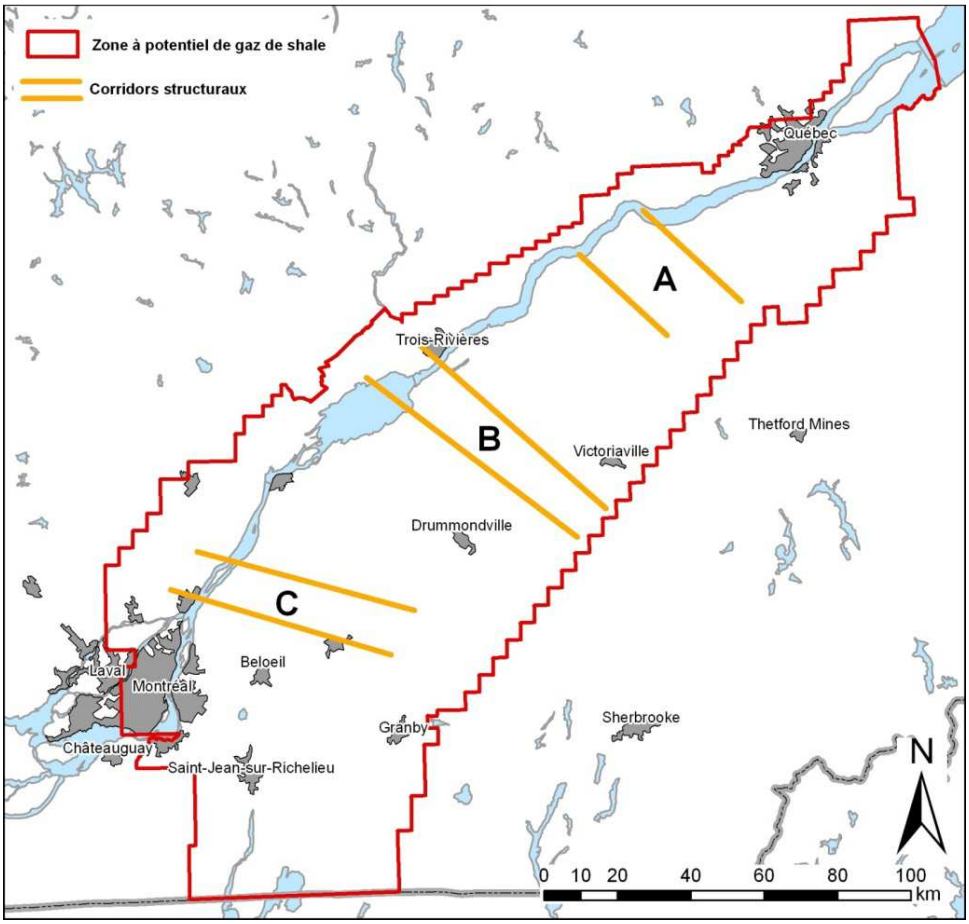
Séjourné et al. (2013a) ont récemment fait la synthèse des conditions géologiques et structurales du socle rocheux de la région d'étude. La carte 2 montre la distribution des grands domaines géologiques et des principaux éléments structuraux dans la région d'étude. De la base au sommet de la séquence géologique, on retrouve les domaines suivants, du nord-ouest au sud-est de la région (Carte 2): 1) le socle Précambrien de la Province du Grenville constitué de roches ignées et métamorphiques, 2) la Plate-forme du Saint-Laurent formée de roches d'origine sédimentaire et d'âges Cambrien et Ordovicien, 3) les Appalaches où les roches sont généralement d'origine sédimentaire, d'âges Cambrien et Ordovicien; et 4) les Montérégiennes, constituées de roches ignées intrusives, mises en place au Crétacé.

En plus de la carte 2 qui montre les principaux éléments structuraux de la région d'étude, la figure 3 présente trois modèles structuraux conceptuels sur des coupes dont la localisation est montrée sur la carte 3. Séjourné et al. (2013) ont élaboré ces modèles afin d'obtenir un portrait géologiquement représentatif du territoire visé par l'exploration pour le gaz de shale dans les Basses-terres du Saint-Laurent. Chacun de ces modèles a été élaboré sur la base des données disponibles (lignes sismiques, forages pétroliers et gaziers, géologie de surface).

Sur les modèles structuraux, le Shale d'Utica est indiquée en noir. Stratigraphiquement, sous le Shale d'Utica se trouve une série d'unités sédimentaires qui ont été déposées sur une plate-forme, avec des lithologies allant de grès, à des dolomies puis à des calcaires argileux. La séquence sédimentaire au-dessus du Shale d'Utica est constituée surtout de shale ductile (Groupe de Lorraine), alors que l'Utica lui-même est une unité relativement cassante avec une proportion importante de carbonate. La Formation de Nicolet, à la base du Groupe de Lorraine, contient des shales homogènes et imperméables qui sont remplacés graduellement vers le haut par des assemblages plus complexes, constitués d'interlits de shales, de calcaires, de grès et de siltstones (Formation de Pontgravé et Groupe de Queeston au sommet de la séquence sédimentaire). Bien que ces assemblages lithologiques variés aient des porosités supérieures à celles du Shale d'Utica, leur perméabilité reste faible due à la présence de ciments de calcite ou d'oxydes de fer.



Carte 2. Distribution des grands domaines géologiques et des principaux éléments structuraux dans la région d'étude.



Carte 3. Localisation des coupes des modèles structuraux (tirée de Séjourné et al., 2013).

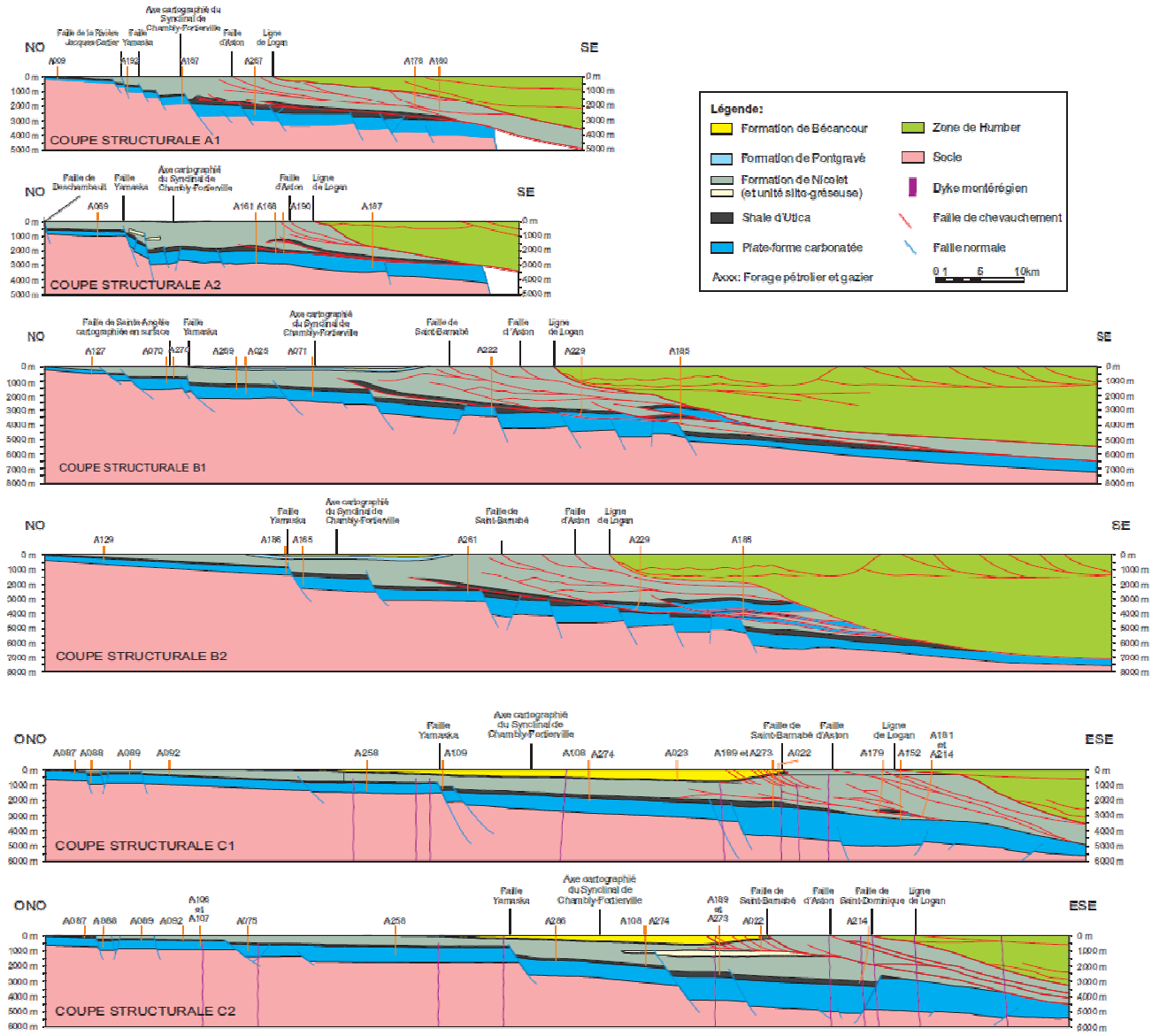
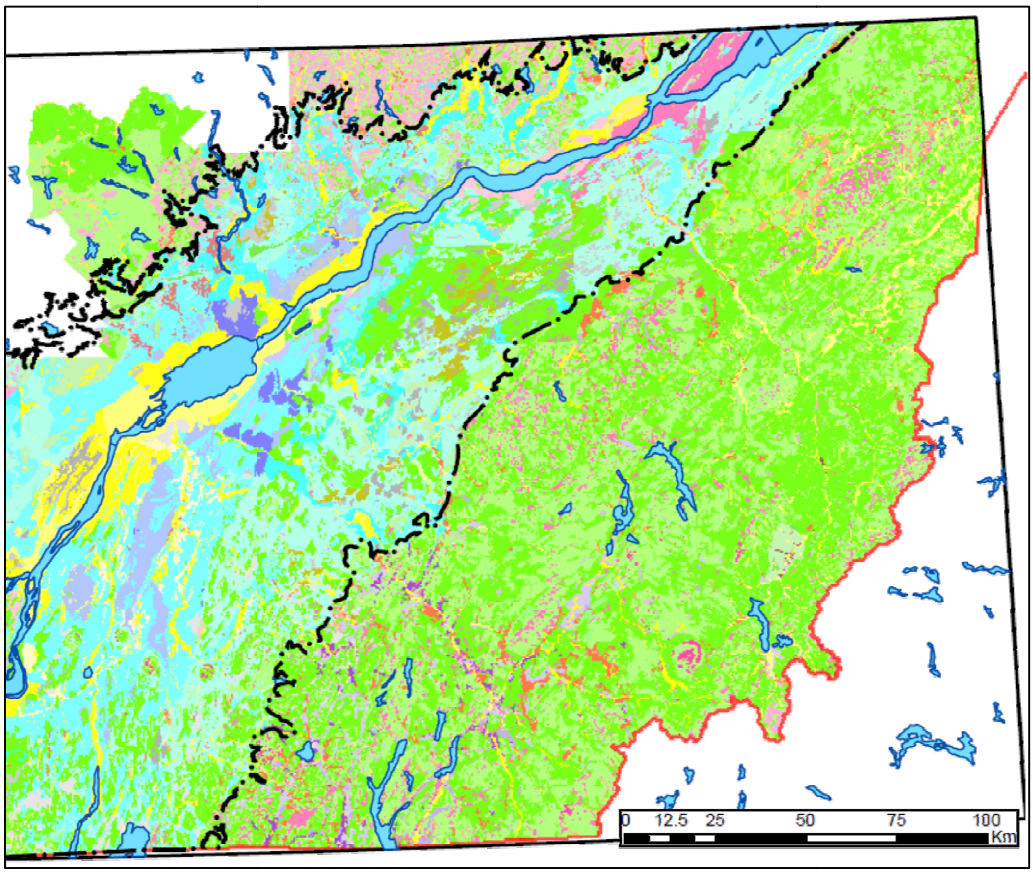


Figure 3. Modèles structuraux conceptuels pour les corridors A, B et C (tirée de Séjourné et al., 2013).

Les principaux éléments structuraux de la région d'étude sont indiqués sur la carte 2 et la figure 3. Les unités de la Plate-forme sont généralement disposées en strates subhorizontales, légèrement déformées lors de la formation des Appalaches. Au nord-ouest, la plate-forme est séparée du socle grenvillien par des failles normales en échelon, incluant l'importante Faille de Yamaska. On y retrouve aussi le Synclinal Chambly-Fortierville qui fait en sorte que les mêmes unités géologiques se retrouvent au nord-ouest et au sud-est de la Plate-forme. Enfin, la Ligne de Logan est une zone

de failles de chevauchement qui sépare la Plate-forme des Appalaches. Entre la plate-forme et les Appalaches, on retrouve un domaine parautochtone constitué de roches de la plate-forme qui ont été chevauchées vers l'ouest. Les roches des Appalaches ont subies un métamorphisme régional et plusieurs épisodes de déformations d'intensité variable. Au pourtour des intrusions montérégiennes, on retrouve d'abord des roches cornéennes ayant subi un métamorphisme de contact, mais également des dykes ou filons-couches leur étant associés. Les discontinuités structurales qui affectent localement la couverture au-dessus du Shale d'Utica consistent donc en des failles normales et des dykes montérégiens, les failles de chevauchement n'étant impliquées que dans la zone frontale des Appalaches.

La carte 4 montre la géologie des dépôts superficiels du Quaternaire dans la région d'étude à partir d'une synthèse des cartes disponibles (Parent et Rivard, en prép.). La carte montre la limite maximale de l'extension de la Mer Champlain qui a envahi la région d'étude à la fin de la dernière glaciation. Cette limite distingue les secteurs qui ont été influencés par la sédimentation marine et la présence d'eau marine dans l'aquifère rocheux, des zones plus élevées qui n'ont pas subi cette influence. La Plate-forme du Saint-Laurent est sous la limite marine, tandis que la bordure des Appalaches (le piedmont) est à la limite et les Hautes-terres appalachiennes sont au-dessus de la limite.



Carte 4. Géologie des dépôts superficiels du Quaternaire (extrait de la carte produite par Parent et Rivard, en prép., version du 27 août 2013). La ligne noire indique la limite marine maximale. Les couleurs indiquent les types de sédiments, dans l'ordre stratigraphique de la surface à la base : 1) tons de jaune : sédiments superficiels, notamment alluviaux; 2) tons de bleu foncé, sédiments lacustres; 3) tons de bleu pâle, sédiments marins, notamment des sédiments argileux; 4) tons orangés, sédiments fluvioglaciaires. 5) tons de vert, sédiments glaciaires (tills); 6) tons de rose, socle rocheux.

Dans la zone de la Plate-forme du Saint-Laurent la séquence « complète » de dépôts superficiels qui peut se retrouver sur le socle rocheux est la suivante de la base au sommet (Carrier et al., 2013) : 1) des sédiments glaciaires (tills) en couverture relativement continue pouvant être remaniés dans les secteurs plus élevés, 2) des sédiments fluvioglaciaires (présence locale sous forme d'esker et d'épandages proglaciaires), 3) des sédiments glaciolacustres argilo-silteux en couverture discontinue, 4) des sédiments silto-argileux marins d'eau profonde d'une épaisseur significative ainsi que des faciès sablo-graveleux littoraux, 5) des sédiments lacustres littoraux généralement de faible épaisseur et en couverture discontinue, 6) des sédiments alluviaux et 7) des sédiments

organiques, généralement de faible épaisseur. Dans la zone externe des Appalaches (ou piedmont), la séquence typique consiste en un assemblage de sédiments glaciaires (tills) communément surmontés de sédiments littoraux et parfois érodés en totalité ou en partie par des sédiments fluvioglaciaires. Dans la zone interne des Appalaches (ou Hautes-Terres appalachiennes), le relief devient accidenté et on retrouve des vallées plus profondes. À l'extérieur des vallées, la séquence stratigraphique typique consiste en un till ou un till remanié reposant directement sur le socle rocheux. Dans les vallées, on retrouve typiquement des sédiments glaciaires (tills) ou des sédiments anciens à la base, des sédiments fluvioglaciaires, des sédiments glaciolacustres et des sédiments alluviaux. Les dépôts superficiels exercent un contrôle important sur les conditions hydrogéologiques. Ces dépôts peuvent former des aquifères localement (surtout les sédiments fluvioglaciaires ou deltaïques) ou des aquitards (sédiments silteux et argileux marins ou lacustres). Ces dépôts contrôlent ainsi la recharge de l'aquifère rocheux et ainsi les conditions d'écoulement de l'eau souterraine dans l'aquifère rocheux régional.

La figure 4 illustre les conditions hydrogéologiques typiques de la région d'étude. Cette figure présente deux coupes : une NO-SE allant des Appalaches jusqu'à la Plate-forme du Saint-Laurent, et l'autre N-S traversant une Montérégienne dans la Plate-forme du Saint-Laurent. On constate que le recouvrement du roc par les dépôts meubles est peu important dans la Appalaches et le piedmont alors qu'il y a une très forte épaisseur de sédiments fins au nord de la Plate-forme. Au sud des Montérégiennes, la Plate-forme n'est cependant recouverte que de till d'épaisseur variable, avec des accumulations de sédiments anciens ou fluvioglaciaires au sud des Montérégiennes. Carrier et al. (2013) et Lefebvre et al. (2013) ont défini des contextes hydrogéologiques en Montérégie-Est, mais qui sont aussi applicables à l'ensemble de la région d'étude :

1) Un contexte dans la Plate-forme du Saint-Laurent avec une couverture importante de sédiments fins (marins et lacustres). Il couvre les parties nord-ouest des bassins versants de la région d'étude. La présence de sédiments fins limite la recharge et l'écoulement de l'eau souterraine qui peut être saumâtre par endroits. On retrouve notamment une région de plus de 2 000 km^2 d'eaux saumâtres entre les Montérégiennes et le fleuve Saint-Laurent.

2) Un contexte aussi dans la Plate-forme du Saint-Laurent mais où l'épaisseur de sédiments fins est limitée. De telles conditions sont présentes au sud des Montérégiennes ainsi que dans la partie centrale du bassin Bécancour. La recharge est modérée dans ce contexte.
3) Un contexte dans la zone externe des Appalaches (piedmont) à une élévation sous la limite marine. On y retrouve des tills remaniés qui favorisent la recharge.
4) Le contexte des Appalaches (Hautes-terres) au-dessus de la limite marine où la recharge est très importante et où la qualité d'eau n'a pas été affectée par l'invasion marine.
5) Un contexte particulier en Montérégie autour des intrusions montérégiennes.

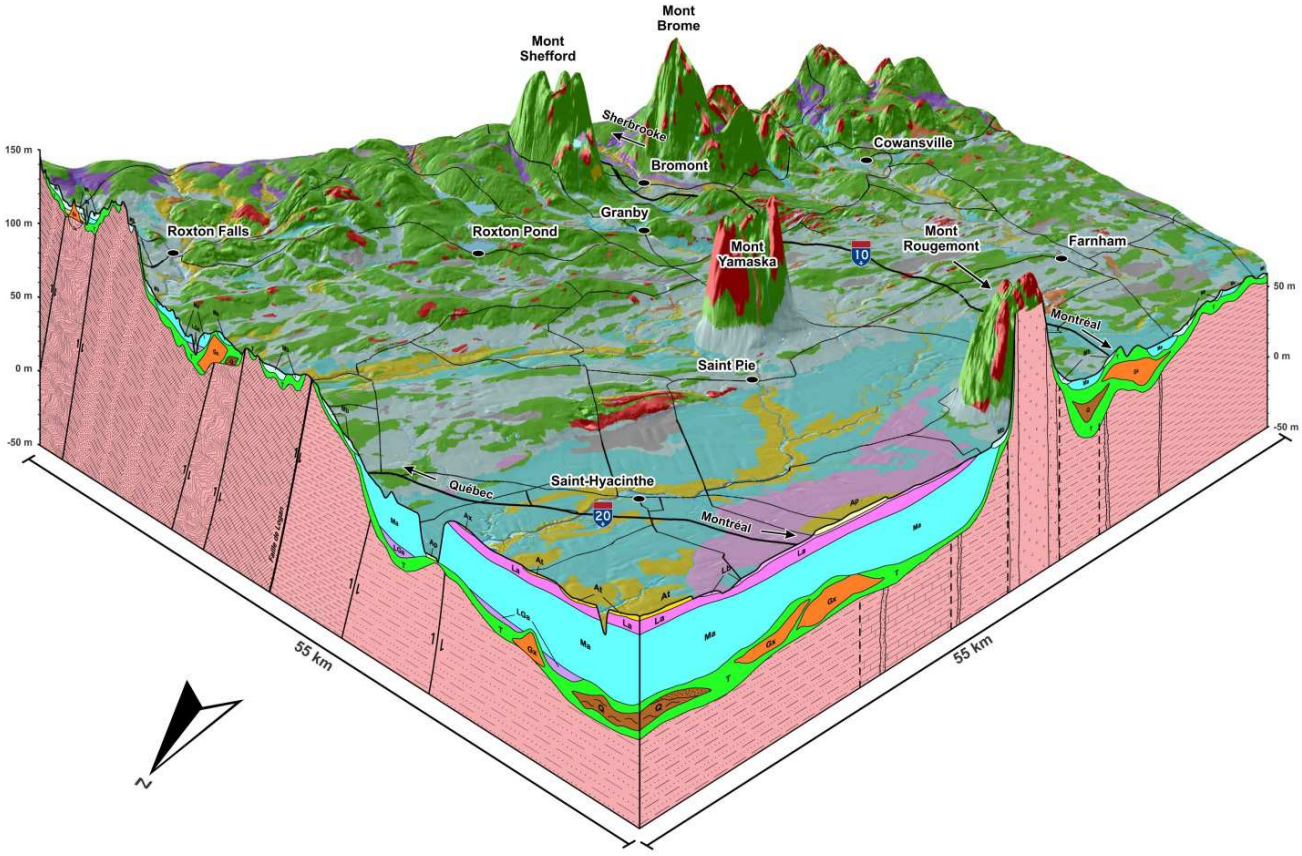


Figure 4. Modèle conceptuel des contextes hydrogéologiques de la région d'étude. Exemple de la Montérégie Est (tiré de Carrier et al., 2013; résumé aussi dans Lefebvre R. et al., 2013).

Le potentiel aquifère repose essentiellement sur l'aquifère rocheux fracturé dans les cinq contextes hydrogéologiques définis dans la zone d'étude. Les sédiments fluvioglaciaires peuvent aussi présenter un bon potentiel aquifère, mais ceux-ci représentent un faible pourcentage de la superficie; ils sont principalement situés dans les vallées appalachiennes et au voisinage de certaines des Montérégiennes. Le potentiel aquifère régional se trouve dans le roc fracturé. Cette fracturation s'est révélée diminuer rapidement avec la profondeur, de sorte que c'est la partie supérieure du roc qui se trouve plus perméable et propice à l'exploitation de l'eau souterraine (Laurencelle et al., 2011; Crow et al., 2013; Carrier et al., 2013). La géochimie de l'eau souterraine est très dépendante des contextes hydrogéologiques (Beaudry et al., 2011; Meyzonnat, 2012; Beaudry, 2013), et particulièrement à l'invasion marine et à l'importance de la lixiviation subséquente de cette eaux par les processus de recharge et d'écoulement.

3. Matériel et méthodes

3.1 Sources d'information

Les principales sources d'informations proviennent du MDDEFP et du Ministère des Ressources Naturelles (MRN) du Québec (Tableau 5). Les données provenant du MDDEFP sont essentiellement tirées des projets PACES et du Système d'information hydrogéologique (SIH, 2012).

Tableau 5. Bases de données utilisées.

Thèmes	Description des jeux de données	Source
Hydrographie	Base nationale de données topographiques (BNDT)	RnCan-GeoGratis
	Base de données topographiques du Québec (BDTQ)	MRN
	Réseau hydro national du Canada	RnCan-GeoBase
	Réseau hydrographique structuré du Québec (RHQ)	MDDEFP-DPEP
Limites de bassins	Carte des régions hydrographiques	MDDEFP-CEHQ
	Carte des limites de bassins versants	MDDEFP-CEHQ
	Réseau hydro national du Canada	RnCan-GeoBase
	Aires de drainage (Données cadres de l'Atlas National)	RnCan-GeoGratis
Topographie	Modèle numérique altimétrique (MNA)	MRN
	Modèle numérique altimétrique du Centre-du-Québec (MNA)	AGTCQ
Routes, limites municipales et toponymie	Base de données topographiques du Québec (BDTQ)	MRN
	Base nationale de données topographiques (BNDT)	RnCan-GeoGratis
	Système sur les découpages administratifs du Québec (SDA)	MRN
	Réseau routier national du Canada	RnCan-GeoBase
Géologie	Compilation de données géologiques	MRN-SIGEOM
	Géologie du Quaternaire	MDDEFP/MRN
	Forages gaziers	MRN
	Maturation thermique	RnCan/CGC
Hydrogéologie	Localisation des puits du réseau de suivi	MDDEFP
	Localisation des puits (SIH)	MDDEFP-SIH
	Localisation des forages pétroliers et miniers	MRN/SIGPEG
	Localisation des captages municipaux	MDDEFP
Géochimie	Base de données des projets PACES	UQAM/INRS/UQTR

3.2 Choix des puits d'échantillonnage

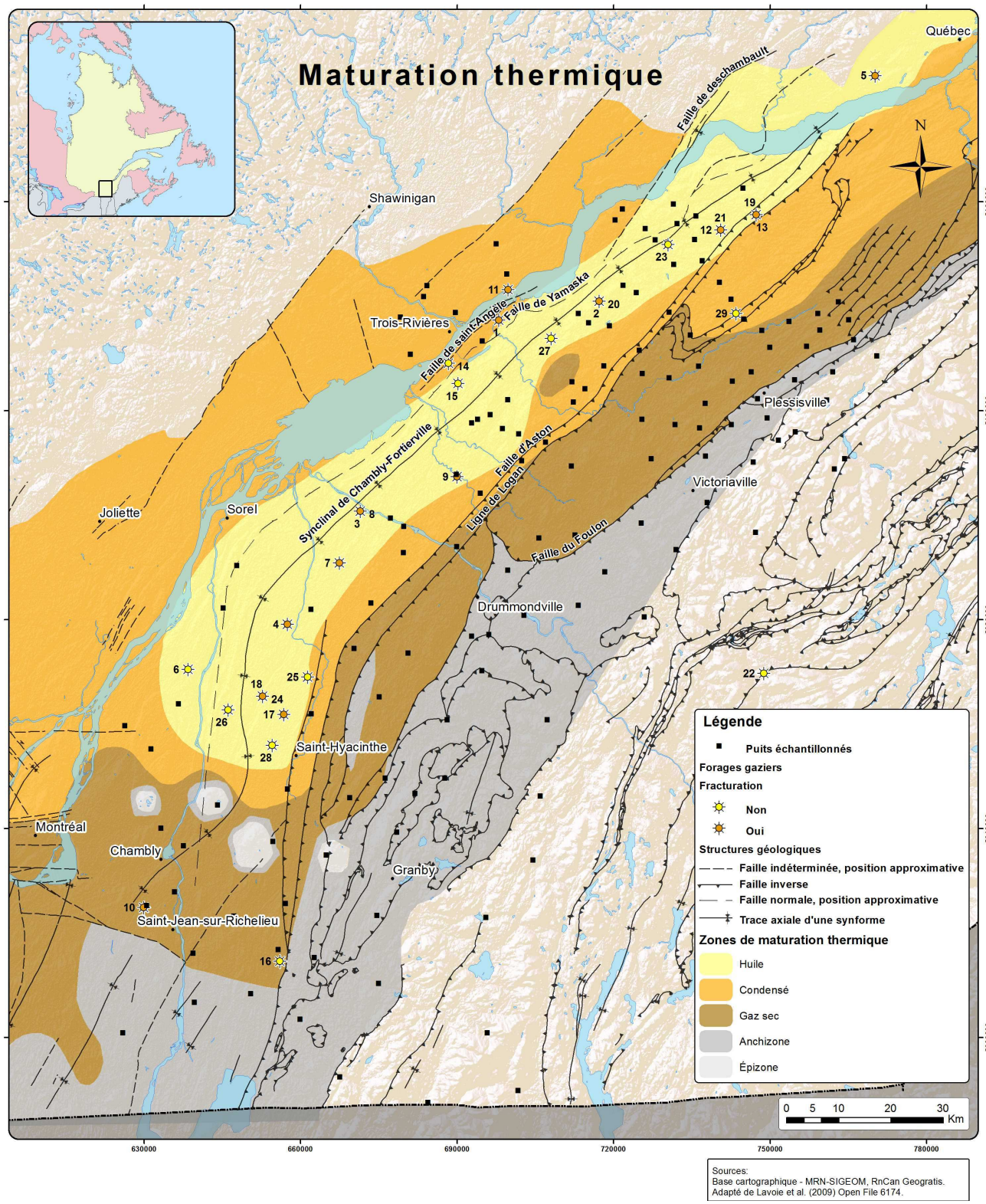
Une première phase d'échantillonnage a été réalisée sur 115 puits entre les mois d'août et novembre 2012 (Annexe A). Quinze autres puits ont été échantillonnés en mai 2013. Parmi ces 130 puits, 34 sont des puits d'approvisionnement municipaux (Annexe C). L'échantillonnage a été

planifié et réalisé par les équipes de l'Université Concordia, de l'UQAM et de l'INRS-ETE. Ces deux dernières équipes ont été responsables de projets PACES respectivement dans la région de Bécancour et de la Montérégie-Est, ce qui a fortement favorisé la l'échantillonnage.

Dans le cadre de la présente étude, la présélection de chaque puits a été faite selon plusieurs critères hiérarchisés :

1. l'état de connaissance des caractéristiques chimiques (ions majeurs et éléments traces), isotopiques (datations tritium ou ^{14}C) et physiques (T°C, pH, Eh etc.) de l'eau du puits (basé sur l'état des connaissances acquises lors des projets PACES dans les mêmes secteurs d'étude);
2. la distribution spatiale des puits, afin de générer un quadrillage relativement homogène et de faciliter l'interpolation des résultats;
3. la distribution des puits par rapport aux niveaux de maturation thermique des hydrocarbures dans les Basses-Terres du Saint-Laurent;
4. la proximité du puits par rapport aux forages gaziers récents avec ou sans fracturation;
5. la proximité du puits par rapport aux failles géologiques majeures.

La réalisation des projets PACES dans les régions de Bécancour (Larocque et al., 2013a) et de Montérégie-Est (Carrier et al., 2013) a fourni des informations sur un ensemble de puits d'approvisionnement (localisation, profondeur, responsable, etc.) et sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines. Cette connaissance préalable des eaux souterraines peut s'avérer importante pour l'interprétation des résultats d'analyses, c'est pourquoi la majorité des puits choisis dans la présente étude avaient été préalablement échantillonnés dans les projets PACES. Les nouveaux puits échantillonnés, essentiellement dans la région de Nicolet - Bas Saint-François, ont été sélectionnés en fonction de leur localisation géographique, afin d'obtenir une répartition spatiale relativement homogène couvrant les cinq zones de maturation thermique des hydrocarbures (Carte 5) et les trois couloirs d'exploration pétrolière. La distribution des puits échantillonnés est présentée sur la Carte 1.



Carte 5. Carte de maturation thermique des hydrocarbures des Basses-Terres du Saint-Laurent, avec localisation des puits échantillonnés et les forages gaziers récents fracturés hydrauliquement et non fracturés.

3.3 Échantillonnage de l'eau

L'échantillonnage a été réalisé conformément au protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine (UQAT, 2010) établi pour les projets PACES. Ce protocole prévoit quatre grandes étapes à suivre lors de l'échantillonnage, qui sont :

1. l'acquisition d'information – questionnaire aux usagers;
2. la purge de l'eau souterraine;
3. le prélèvement de l'échantillon;
4. l'entreposage, l'expédition et l'analyse des échantillons.

Toutes les informations pertinentes pour la caractérisation des puits, l'identification des propriétaires ou responsables, de même que les types de traitements appliqués a été recueillie auprès des propriétaires à qui un dépliant a été distribué moment de l'échantillonnage (Annexe C).

Au total, 130 puits ont été échantillonnés et peuvent être classés en deux catégories distinctes : puits d'approvisionnement pompés régulièrement (115 puits), et puits d'observation (15 puits). La purge a été faite différemment pour ces deux types de puits. Dans le cas des puits pompés régulièrement, où l'eau est peu stagnante, une première phase de purge de quelques minutes était effectuée afin de vider la tuyauterie, puis une seconde phase où les paramètres physico-chimiques mesurés *in situ* (température, pH, conductivité électrique, etc.) devaient atteindre une stabilisation de leurs valeurs, indiquant que l'eau échantillonnée provient directement du puits et non des canalisations (Annexe C). Le pompage a été fait avec la pompe du propriétaire du puits. Lorsque l'échantillonnage a été fait sur des puits d'observation dans lesquels l'eau n'est pas pompée régulièrement, le temps de purge a été calculé en fonction du volume d'eau (V) contenu dans le puits. Pour les puits tubulaires, le volume de purge est calculé selon la formule suivante, et il est équivalent à une purge de trois fois le volume d'eau dans le puits :

$$V = \left[\left(\frac{DT}{2}\right)^2 \times \pi \times (PT - PE) \times 1000 \times 3\right] \quad (1)$$

PE = profondeur de l'eau (m)

PT = profondeur du puits (m)

DT = diamètre du tube (m)

Le pompage sur les puits d'observation a été fait à l'aide d'une pompe submersible à vitesse contrôlable (*Redi-Flo2®*). La pompe était refroidie par l'utilisation de la gaine de refroidissement du fabricant et en conservant un débit d'eau continu. Ce type de pompe travaille en pression positive en poussant l'eau vers la sortie, ce qui prévient un dégazage significatif de l'eau prélevée (MDDEFP, 2012). Les procédures de mesure et d'attente de la stabilisation des paramètres physico-chimiques de l'eau ont été faites de la même façon que pour les puits d'approvisionnement décrits ci-dessus.

3.4 Méthodes d'échantillonnage

Les paragraphes qui suivent résument les méthodes d'échantillonnage pour les alcanes, pour les gaz rares et pour le radon. La liste des équipements utilisés est présentée à l'Annexe D.

3.4.1 Alcanes

Il est important d'éviter tout dégazage lors de l'échantillonnage de l'eau afin d'en analyser les n-alcanes légers. Le protocole suivant a donc été développé dans ce but. Un seau est lentement rempli d'eau en gardant le tube au fond du seau, de manière à ce que l'eau soit constamment renouvelée sans ajouter d'air par entrainement. Un tube flexible de type Tygon® est inséré dans le fond d'une bouteille en verre de 60 mL. La bouteille ainsi que le tube sont insérés à l'envers (le goulot en bas) dans le seau d'eau, puis la bouteille est lentement remplie d'eau tout en expulsant l'air de la bouteille par le tube. Cette méthode permet d'éliminer toute bulle d'air dans la bouteille (Figure 5). Une fois remplie, 1mL de HCl 6N est ajouté comme agent de conservation au fond de la bouteille à l'aide d'une pipette; l'acide étant plus dense que l'eau, il demeure dans la bouteille lorsque la pipette est retirée. La bouteille est ensuite rapidement scellée sous l'eau en utilisant un bouchon de 20 mm muni d'un septum en caoutchouc recouvert de Téflon et d'une bague de sertissage en aluminium. Les échantillons ont été conservés à 4°C pour une durée maximale de deux semaines jusqu'au moment de l'analyse. Quatre échantillons ont été prélevés pour chaque puits (deux pour l'analyse des concentrations d'alcanes et deux pour l'analyse du $\delta^{13}C$ du méthane).

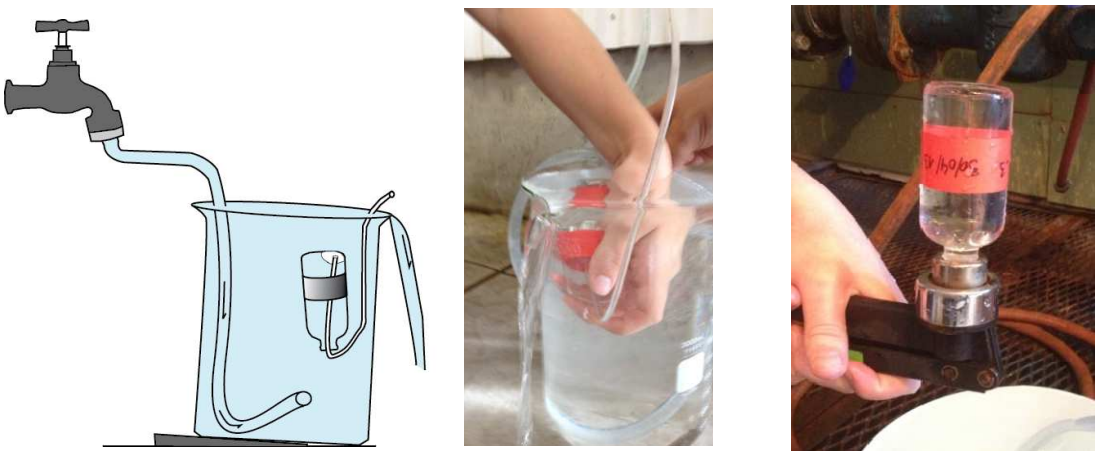


Figure 5. Échantillonnage des alcanes

3.4.2 Gaz rares

Les gaz rares (He, Ar) ont été échantillonnés par la méthode standard de Weiss (1968) utilisée communément dans tous les laboratoires travaillant en géochimie des gaz rares. Cette méthode consiste à prélever environ 14 mL d'eau dans un tube en cuivre de qualité dite « frigorifique » et ayant un diamètre externe de 3/8 de pouce (0,95 cm). Comme pour le méthane, la contamination de l 'échantillon d'eau par l'air doit être évitée et tout dégazage doit être prévenu. Le cuivre étant un matériau relativement malléable, les extrémités du tube peuvent facilement être écrasées sans se fissurer et donc l'eau contenue dans le tube peut être préservée en évitant tout dégazage éventuel. Le tube est installé sur un support ayant à chaque extrémité une mâchoire en acier pour l'écraser (soudure à froid). Des tubes en Nalgene® renforcé sont attachés aux deux extrémités du tube de cuivre avec des anneaux de serrage. La partie amont du tube est reliée au robinet en utilisant des connections hydrauliques de type NPT. Le tube aval plonge dans un seau rempli d'eau pour éviter les entrées d'air possibles par la partie aval du système.

Une fois les connexions faites et après s'être assuré qu'il n'y ait pas de fuites, l'eau est mise en circulation dans le dispositif. Après quelques minutes de circulation de l'eau dans le système, le tube en cuivre est martelé doucement afin d'éliminer les bulles de gaz retenues sur ses parois. Les deux mâchoires sont alors serrées à l'aide d'une perceuse munie d'une douille (Figure 6), en commençant par la mâchoire aval. Le serrage est finalisé avec une clef, si nécessaire, afin de

s'assurer que les mâchoires sont parfaitement étanches. Le tube est ainsi récupéré pour analyse isotopique en laboratoire. Deux tubes en cuivre ont été échantillonnés pour chaque puits visité.



Figure 6. Échantillonnage pour les gaz rares : serrage des mâchoires pendant l'échantillonnage d'eau souterraine avec un tube en cuivre.

3.4.3 Radon

L'échantillonnage pour les analyses de radon se fait par le remplissage d'une bouteille de 250 mL en verre. Le tube est inséré dans la bouteille et délicatement retiré au fur et à mesure du remplissage, tout en restant sous le niveau de l'eau. Le débit d'eau doit être constant et faible pour éviter le bouillonnement et l'éventuel dégazage du radon. Une fois la bouteille fermée, il faut vérifier qu'il n'y ait pas de bulles, dans lesquelles une partie du radon pourrait s'accumuler. La procédure d'échantillonnage est effectuée à nouveau si des bulles sont observées dans la bouteille scellée. Compte-tenu de la très faible vitesse de diffusion du radon dans l'eau (Jähne et al., 2007) cette procédure permet de récupérer la totalité du gaz même si elle est effectuée directement en contact avec l'air. Des tests faits avec des bouteilles échantillonnées et laissées expressément ouvertes à l'air pendant une heure montrent une perte totale de gaz de 16% ±3% par rapport à la quantité initiale, qui se réduit donc à pratiquement zéro pour une dizaine de seconds, temps

nécessaire pour remplir une bouteille de 250 mL. Pour évaluer la qualité des résultats, des duplicatas ont été prélevés à raison de 10% du total d'échantillons. Du fait de la très courte demi-vie du radon (3,82 jours), les bouteilles ont été envoyées au laboratoire d'analyse du radon à l'UQAM et analysées au maximum dans les 48 heures suivant le prélèvement de l'eau.

3.5 Méthodes d'analyse en laboratoire

3.5.1 Analyse des alcanes

3.5.1.1 Extraction du gaz

Les analyses de la concentration et de la signature isotopique des alcanes ont été réalisées au Laboratoire Environnemental de Géochimie Organique (LEGO) du centre GEOTOP de l'Université Concordia (Annexe C). L'extraction des alcanes est basée sur la méthode de Kampbell et Vandegrift (1998). Avant l'analyse, les échantillons sont amenés à la température ambiante (22°C). Une fois cette température atteinte, les échantillons sont pesés. Ensuite exactement 10% du volume de la bouteille est remplacé par de l'hélium ultra pur (99,995%). Pour ce faire, la bouteille est fixée à un support en position inversée et une seringue de 10 mL est insérée à travers le septum (Figure 7). Une aiguille fixée à un tube rattaché à un cylindre d'hélium ultrapur est aussi insérée à travers le septum. L'hélium est introduit dans la bouteille à travers l'aiguille à un débit maximal de 5 mL/min, repoussant ainsi l'eau hors de la bouteille, dans la seringue. Une fois les 10% du volume initial (6 mL) recueillis, l'aiguille est retirée de la bouteille. La seringue est retirée une fois que la pression dans la bouteille atteint la pression atmosphérique. L'échantillon (dans la bouteille) est ensuite agité doucement pendant 10 minutes sur un agitateur mécanique afin que les gaz atteignent un état d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse. La bouteille est pesée à nouveau pour déterminer le volume exact d'eau retiré de la bouteille. Un volume de 500 µL est échantillonné dans la phase gazeuse de la bouteille (« *headspace* ») en utilisant une seringue étanche au gaz et est injecté sur un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation par flamme (GC-FID) et sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à ratios isotopiques (GC-IRMS).

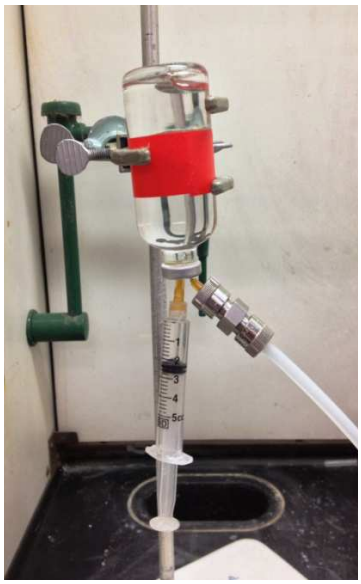


Figure 7. Dispositif de récupération du gaz.

3.5.1.2 Analyse sur GC-FID

Pour la détermination de la concentration des hydrocarbures légers, les échantillons sont analysés par calibration externe sur un GC-FID Agilent 6890N utilisant une colonne Rt-QPLOT de Restek pour la séparation des gaz. Des tests de reproductibilité sont faits avant l'analyse des échantillons. Les résultats montrent une erreur <5%. La limite de détection est de 0,6 µg/L et la limite de quantification de 2 µg/L.

L'injecteur de type Gerstel sans septum (CIS-3) est programmé en mode « splitless » avec un débit de purge d'hélium de 3 mL/min et une température initiale de 120°C. Le débit de la colonne est constant à 30 mL/min. La température initiale de la colonne de 60°C est maintenue pendant 2 minutes avant d'être chauffée à 120°C à un rythme de 60°C/min. Cette température finale est maintenue pendant 2 minutes. La température du FID est maintenue à 200°C avec un débit d'hélium de 45 mL/min et un débit d'air de 400 mL/min.

3.5.1.3 Analyse isotopique sur GC-C-IRMS

Le carbone possède deux isotopes stables, ^{12}C et ^{13}C, et un isotope radioactif ^{14}C, d'abondances naturelles respectives de 98,89%, 1,11% et 10^{-10}% (Stumm et Morgan, 1996). Les mesures isotopiques sont exprimées sous la forme d'un rapport de l'isotope lourd sur l'isotope léger. Ce rapport est comparé avec celui d'un standard international (le V-PDB; Coplen et al., 2006) et exprimé en ‰. Cette notation, $\delta^{13}C$, est définie par Craig (1957) de la manière suivante :

$$\delta^{13}C = \frac{\left[\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{éch} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{Std}\right]}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{Std}} \times 1000 \qquad (2)$$

Pour la détermination de la signature isotopique δ ^{13}C des hydrocarbures légers, les échantillons ont été analysés sur un GC-C-IRMS à l'aide d'un GC Agilent 6890N couplé à un IRMS de type GVI Isoprime. La colonne utilisée pour la séparation des gaz était une colonne Rt-QPLOT de Restek. L'erreur pour les mesures isotopiques est de ±0,7‰ et la concentration minimale en gaz requise pour obtenir une signature isotopique est de 0,03 mg/L.

Pour éliminer le CO_2 de l'échantillon, dont le signal souvent très intense interfère avec celui du méthane, du carbosorb (Aldrich-Sigma) est ajouté dans la chambre de vaporisation du système d'introduction, lequel est maintenu à une température constante de 120°C. La colonne est maintenue à une température constante de 30°C pour toute la durée de l'analyse avec un débit d'hélium de 1,5 mL/min. L'interface est à une température constante de 300°C et le réacteur à combustion est maintenu à 950°C afin d'assurer une conversion quantitative des hydrocarbures en CO_2. Un mélange de 30% CuO et 70% NiO (particules de 0,5 mm) est utilisé comme agent d'oxydation dans le réacteur à combustion. L'analyse est faite en mode « open-split » pour s'assurer du maintien d'un débit de gaz porteur constant vers l'IRMS.

3.5.1.4 Calibration des gaz

La normalisation des résultats sur l'échelle VPDB est faite à partir d'étalons internes de méthane (99.0%), éthane (99.0%), propane (99.5%). Les étalons internes sont eux-mêmes normalisés sur l'échelle NBS19-LSVEC ($\delta^{13}C$ = 1.95‰ et $\delta^{13}C$ = -46.6‰ respectivement – Coplen et al., 2006). Afin de mesurer leur signature isotopique, les gaz-étalons sont oxydés en CO_2 à l'aide d'oxyde de cuivre à 850°C pendant 4h dans des tubes de quartz sous vide (pression résiduelle d'environ 10^{-2} millibars). Le CO_2 produit est récupéré sur piège d'azote liquide (-196°C) et séché sur piège d'isopropanol/glace carbonique (-72°C) sous vide. Sa signature isotopique est mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à rapports isotopiques à injection double (Isoprime^{TM} dual inlet) *vs* un CO_2 de monitoring. Au cours de la même journée, des injections de CO_2 issu de l'attaque à l'acide de standards NBS19 et LSVEC sont analysées pour fin de normalisation.

3.5.2 Analyse des Gaz rares

3.5.2.1 Extraction et purification des gaz rares

Le tube en cuivre contenant l'eau échantillonnée est installé sur une ligne d'extraction et purification des gaz au Laboratoire des Gaz Rares de Montréal (GRAM), au centre de recherche GEOTOP de l'UQAM. Cette ligne (Figure 8) est construite entièrement en acier inoxydable (à l'exception du volume de dégazage en Pyrex) avec des joints en nickel recouvert d'argent pour éviter toute fuite ou contamination avec l'atmosphère externe. La ligne est maintenue sous ultravide (pression résiduelle d'environ 10^{-8} mbar) grâce à une pompe primaire à palettes et une pompe turbo moléculaire. Dans le secteur proche de l'instrument de mesure (quadrupole QMS 200C de Balzers®) une pompe ionique assure un vide secondaire et donc une pression résiduelle de $10^{-9}/10^{-10}$ mbar. La ligne d'extraction et purification des gaz comporte une première section où le tube en cuivre est monté sous vide au-dessus d'un ballon en Pyrex d'environ 180 cm^3. Une fois le vide atteint, une mâchoire est enlevée et le tube est ouvert pour laisser tomber l'eau dans l'ampoule en verre dans laquelle elle est dégazée. L'aliquote de gaz récupéré est diluée par un facteur de 10 000. Afin d'éviter d'avoir des masses isobariques qui puissent interférer avec la mesure isotopiques des gaz rares, cette infime quantité de gaz est passée à travers une série de pièges (getter) constitués d'un tube sous vide contenant des métaux (oxydes de titane et alliages de

Zr-Fe-V; SAES getter 707®) qui réagissent avec les gaz réactifs (N_2, O_2, CO_2, H_2O, hydrocarbures) en les adsorbants. Seuls les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr et Xe) restent dans la mixture des gaz à analyser.

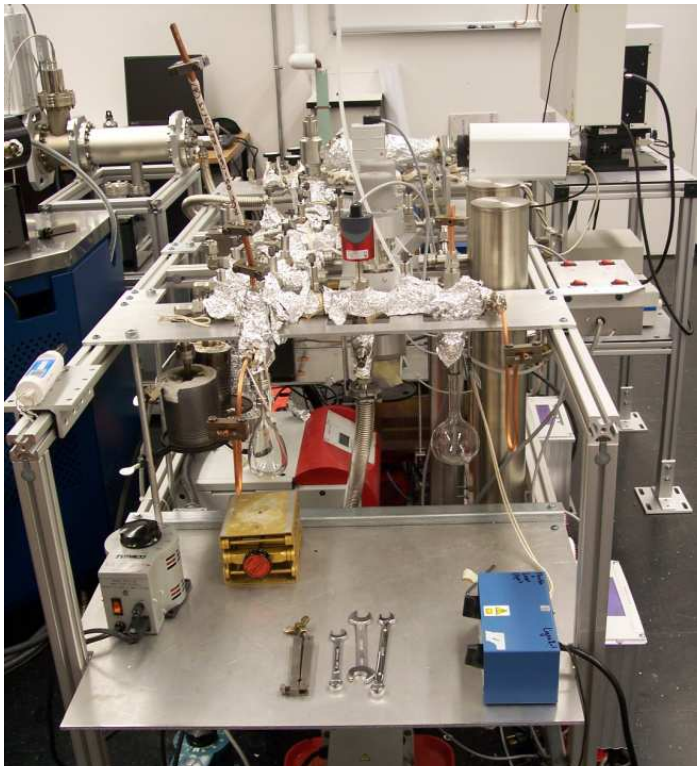


Figure 8. Ligne de préparation des gaz rares, Laboratoire GRAM - GEOTOP, Montréal.

3.5.2.2 Mesures isotopiques des gaz rares

L'aliquote purifiée des gaz rares est injectée dans un spectromètre de masse quadripolaire Balzers QMS C200 muni d'un collecteur de type « Channeltron » pour l'analyse isotopique fine. Le spectromètre est directement connecté à la ligne d'extraction et purification. Le signal en ampère mesuré pour chaque isotope est converti en concentration de gaz par volume d'eau (centimètres cubes à Température et Pression standard, soit respectivement 0°C et 1 atm par gramme d'eau (cm^3STP/g_{H2O})) en mesurant des standards de gaz rares de concentration connue et en pesant la quantité d'eau extraite de chaque tube en cuivre. Le standard utilisé est de l'air ambiant purifié car la concentration isotopique des gaz rares dans la basse atmosphère est constante. La procédure d'analyse prévoit la mesure d'un blanc de la ligne et du spectromètre de masse, la mesure de

l'échantillon puis la mesure du standard. La quantité de gaz standard injectée doit être proche de celle de l'échantillon. Les isotopes ^{4}He, ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{84}Kr et ^{132}Xe ont été mesurés pour tous les puits ainsi que le rapport isotopique ^{40}Ar/^{36}Ar. La raison pour laquelle tous les isotopes majeurs des gaz rares sont mesurés (à l'exception du ^{22}Ne, car le ^{20}Ne, plus abondant, interfère avec des masses parasites créées par le ^{40}Ar) est de pouvoir corriger les quantités d'^{4}He selon leurs origines (atmosphérique ou radiogénique) (voir section suivante). Les erreurs analytiques mesurées pour chaque isotope sont inférieures à 2%. Les erreurs reportées dans la base de données présentée dans l'annexe F sont les erreurs propagées qui tiennent en compte les erreurs de mesure de l'échantillon, du blanc et du standard.

3.5.2.3 Corrections de l'excès d'air et du fractionnement isotopique de l'argon

L'hélium mesuré ($^{4}He_{tot}$) est la somme de plusieurs sources :

$$^{4}He_{tot} = {}^{4}He_{rad} + {}^{4}He_{eq} + {}^{4}He_{exc} \qquad (3)$$

où l'$^{4}He_{rad}$ est l'hélium « radiogénique » ou « terrigène », produit dans la roche et ensuite transféré à l'eau (e.g., Torgersen et Clarke, 1985); l'$^{4}He_{eq}$ est l'hélium d'origine atmosphérique qui est dissous dans l'eau à l'équilibre avec l'atmosphère (Mazor, 1972); et l'$^{4}He_{exc}$ est l'hélium d'origine atmosphérique qui est en excès de solubilité (e.g., Kulongoski et Hilton, 2012). Cette dernière source d'hélium est produite par la présence de petites bulles d'air dans l'eau (e.g., Aeschbach-Hertig et al., 1999 ; Mercury et al., 2004). L'$^{4}He_{eq}$ peut être simplement calculé en utilisant les coefficients de solubilité de l'hélium (Smith et Kennedy, 1983) à la température et salinité mesurée de l'eau. L'$^{4}He_{exc}$ peut être calculé sur la base des rapports entre les gaz rares d'origine atmosphérique ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr et ^{132}Xe. En effet, si une contamination atmosphérique s'est produite, les rapports de solubilité entre les gaz seront modifiés d'une façon spécifique facilement reconnaissable. En utilisant des algorithmes simples, nous pouvons calculer la quantité d'air introduite et donc estimer l'$^{4}He_{exc}$. Dans notre cas, nous avons utilisé l'algorithme (PALEOTEMP) développé par Pinti et van Drom (1998).

Une dernière correction doit être apportée à la mesure du rapport isotopique ^{40}Ar/^{36}Ar. En effet le spectromètre de masse produit un fractionnement isotopique du rapport ^{40}Ar/^{36}Ar du standard (et

de l'échantillon) qui dépend de la concentration de gaz analysé. Ces variations isotopiques doivent donc être prises en compte afin d'éviter de créer des anomalies inexistantes d'^{40}Ar radiogénique (^{40}Ar*). Le rapport ^{40}Ar/^{36}Ar mesuré pour les échantillons est corrigé en tenant compte du fractionnement isotopique mesuré pour le standard, ce qui impose l'utilisation de concentrations le plus près possibles proches de l'^{36}Ar pour le standard et pour les échantillons.

3.5.3 Analyse du Radon

Les échantillons d'eau prélevés pour les mesures du radon ont été envoyés tous les deux jours au laboratoire d'analyse du Radon du Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère de l'UQAM. L'activité de ^{222}Rn dans l'eau a été mesurée en utilisant un compteur à scintillation alpha liquide Hidex SL-300. Le scintillomètre a préalablement été calibré en utilisant des standards internationaux, et les protocoles d'échantillonnage et d'analyses ont été optimisés pour des mesures d'activité du ^{222}Rn dans un intervalle continu de 0,5 à 35 Bq/L. Les détails sur la calibration de l'instrument peuvent être consultés dans Lefebvre K. et al. (2013).

L'activité du radon a été mesurée par la méthode d'extraction EM (Extraction Method ; Leaney et Herczeg, 2006). Lorsque les bouteilles sont amenées au laboratoire, 20 à 50 mL de scintillant sont mélangés avec la totalité du volume d'eau prélevée. Environ 10 mL d'air sont introduits dans la bouteille afin de faciliter l'émulsion entre l'eau et l'agent de scintillation. Le tout est mélangé pendant 4 à 5 minutes avant de laisser reposer l'échantillon jusqu'à la séparation des phases. Un volume de 8 mL de scintillant est ensuite extrait et ajouté au flacon en verre de comptage. Lors de l'étalonnage de la méthode, les valeurs moyennes de bruit de fond étaient inférieures à 0,12 Bq/L avec une erreur moyenne de 4% pour l'analyse (Lefebvre K. et al., 2013).

3.6 Méthode d'interpolation utilisée sur les cartes

Le logiciel utilisé pour représenter les cartes est ArcGIS® 10.0. Plusieurs outils d'interpolation ont été testés afin de représenter au mieux la distribution des valeurs, notamment l'outil de pondération par l'inverse de la distance (IDW), et le krigeage. En accord avec l'avis que le krigeage semble être la méthode optimale et la plus précise, au sens statistique, d'interpolation et d'extrapolation (e.g. Gratton et al., 2002), cette méthode géostatistique a été choisie pour toutes

les cartes présentant des interpolations dans ce rapport. Les paramètres utilisés pour le krigeage des différents éléments sont présentés à l'Annexe E.

4. Résultats et discussion

4.1 Alcanes

4.1.1 Concentration des alcanes et composition isotopique du méthane

Un total de 130 puits ont été échantillonnés et l'eau souterraine analysée pour les concentrations en méthane, éthane et propane dissous ainsi que pour la signature isotopique $\delta^{13}C$ du méthane. Le méthane a été détecté dans 117 échantillons (90% de la totalité des puits) avec une concentration moyenne de 3,81 mg/L et une médiane de 0,09 mg/L. La concentration la plus basse est de 0,0007 mg/L, ce qui correspond à la limite de détection pour les puits TR003, TR004, NSF023 (Annexe F) et la plus élevée est de 45,91 mg/L, mesuré dans l'eau du puits d'observation ROC09, situé près de la ville de Bécancour (Carte 1). Dans 84 des échantillons pour lesquels le méthane a été détecté, les concentrations étaient inférieures à 1 mg/L (Figure 9). Les concentrations d'éthane et de propane ont été déterminées pour 42 et 10 puits respectivement et montrent des concentrations respectives inférieures à 0,086 et 0,0061 mg/L. Les concentrations en éthane et propane étant trop faibles, leurs signatures isotopiques $\delta^{13}C$ n'ont pas pu être mesurées.

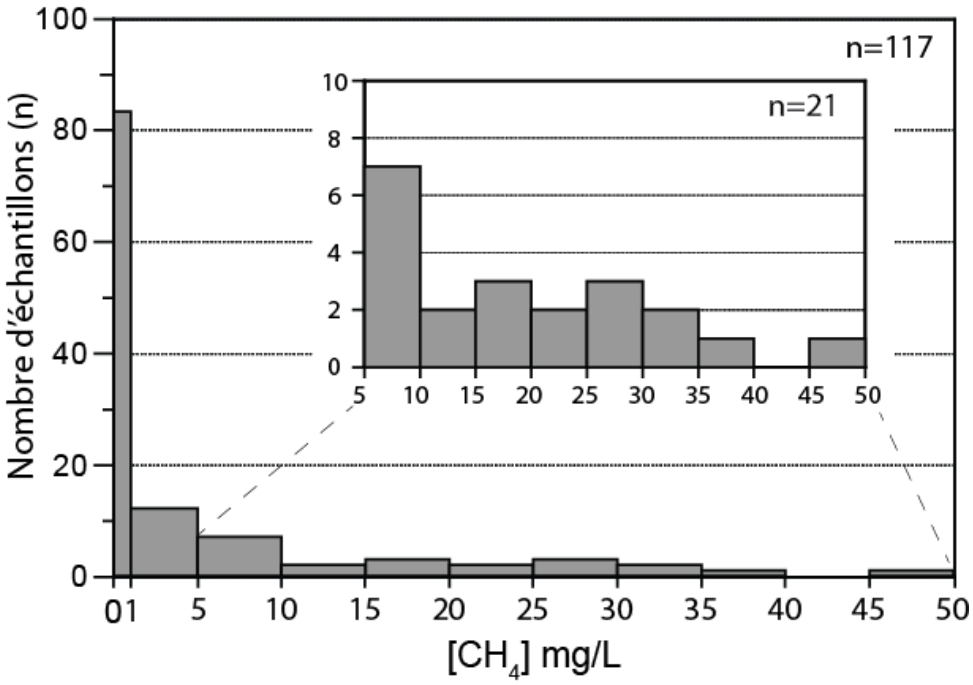


Figure 9. Distribution des concentrations de méthane.

Sur les 130 puits échantillonnés, 18 puits présentent des concentrations qui dépassent les 7 mg/L, seuil d'alerte dans l'eau souterraine proposé dans le projet de règlement sur le prélèvement des eaux et leurs protections, publié le 29 mai 2013 dans la Gazette officielle du Québec (Figure 9, Annexe H).

La signature isotopique du méthane ($\delta^{13}C$) est un outil essentiel à la distinction entre le gaz thermogénique et bactériogénique, le gaz thermogénique donnant des signatures isotopiques entre -50‰ et -20‰ et le gaz bactériogénique des signatures entre -50‰ et -110‰ (Whiticar, 1999). Il est toutefois possible de trouver des valeurs de $\delta^{13}C$ de méthane thermogénique entre -50 et -60‰ (Taylor et al., 2000). Ainsi, les valeurs de $\delta^{13}C$ du méthane ont été classées en groupes, soit 1) <-64‰, 2) >-50‰ (Osborn et al., 2011 ; Jackson et al., 2013) et 3) -64 à -50‰. Cependant, du méthane avec une signature isotopique <-64‰ n'est pas exclusivement mais plutôt majoritairement bactériogénique ou bactériogénique. De même, des signatures isotopiques >-50‰ indiquent plutôt une source majoritairement thermogénique.

Sur les 73 échantillons (56% de la totalité des puits) pour lesquels la signature isotopique du méthane ont pu être déterminée, les valeurs sont comprises entre -105‰ et -24,8‰. Sur les 73 puits analysés, 19 renferment du méthane enrichi en ^{13}C ($\delta^{13}C$> -50‰) alors que 31 puits sont plutôt appauvris en ^{13}C ($\delta^{13}C$<-64‰) (Figure 10).

La majorité des échantillons qui présentent des concentrations de méthane supérieures à 10 mg/L présentent aussi des $\delta^{13}C$ compris entre -64 et -50‰. Les échantillons enrichis en ^{13}C ($\delta^{13}C$ > -50‰) ont une concentration médiane de 0,09 mg/L et 1,15 mg/L pour les échantillons avec un $\delta^{13}C\text{-}_{CH4}$ <-64‰. Les signatures isotopiques du méthane montrent une distribution presque gaussienne, un grand nombre d'échantillons ayant une signature $\delta^{13}C$ entre -64 et -50‰ (Figue 10).

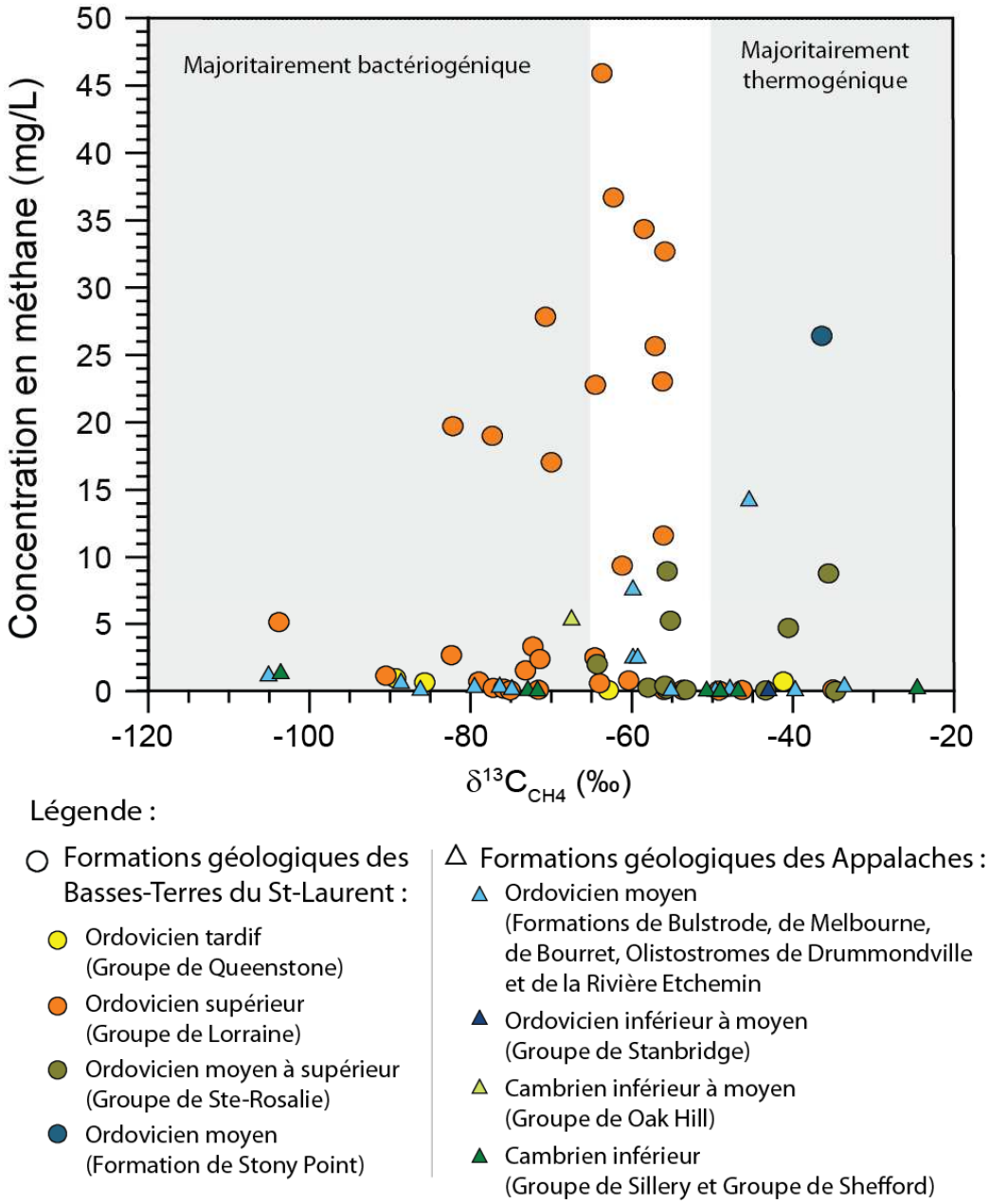


Figure 10. Concentration en méthane en fonction de la composition isotopique en carbone du méthane dans l'eau des puits échantillonnés, en fonction des formations géologiques.

Le gaz thermogénique contient des concentrations plus élevées en éthane (C_2H_6, communément abrégé C2) et propane (C_3H_8, communément abrégé C3) et d'autres hydrocarbures légers que le gaz bactériogénique (Taylor et al., 2000). De ce fait, le rapport entre la concentration de méthane et la somme de celles d'éthane et de propane peut être utilisé pour déterminer la source du gaz. Un rapport supérieur à 1000 suggère une source bactériogénique et un rapport inférieur à 100, une source thermogénique (e.g. Bernard et al., 1976; Schoell, 1980; Taylor et al., 2000). La figure 9 représente ce rapport C1/(C2+C3) vs la signature isotopique ($\delta^{13}C$) du méthane mesuré dans nos échantillons. Pour des fins d'interprétations, nous avons reporté sur la même figure deux champs dénommés « majoritairement bactériogénique » et « majoritairement thermogénique » qui sont délimités en fonction de leur rapport C1/(C2+C3) et $\delta^{13}C$ du méthane (Coleman et al., 1981 ; Taylor et al., 2000 ; Osborn et al., 2011 ; Jackson et al., 2013). Sur la figure 11, les plages de valeurs des gaz provenant des shales du Groupe de l'Utica et du Groupe de Lorraine (données internes au MDDEFP) sont aussi présentées. Seuls les échantillons pour lesquels le $\delta^{13}C$ du méthane et la concentration d'éthane et/ou de propane ont été déterminés sont représentés sur la figure 11. Ainsi, un seul échantillon (puits BEC036 - Figure 11) avec son duplicata de mai 2013, coïncide avec la plage de gaz thermogénique, et aurait une signature similaire à celle du gaz issu des shales d'Utica, mais sa concentration en méthane dissous est faible (0,36 mg/L) (Figure 11, Annexe F). Ce puits atteint un schiste à blocs de l'Olistostrome de la rivière Etchemin, composé d'un ensemble chaotique de matériaux hétérogènes, dont des blocs de shales noirs bitumineux. Cette hétérogénéité et la présence de ces shales bitumineux pourraient expliquer la signature thermogénique de ce puits.

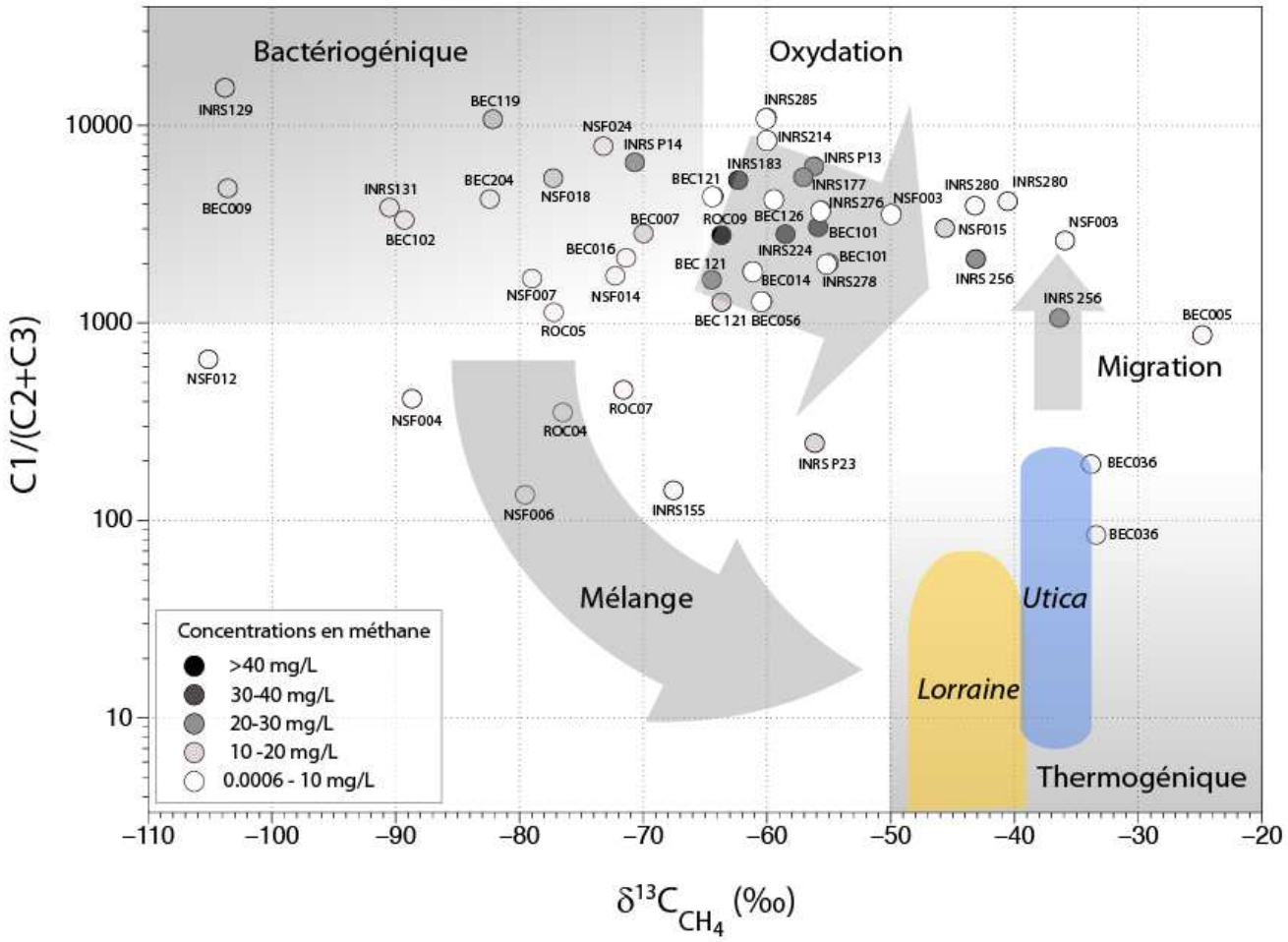


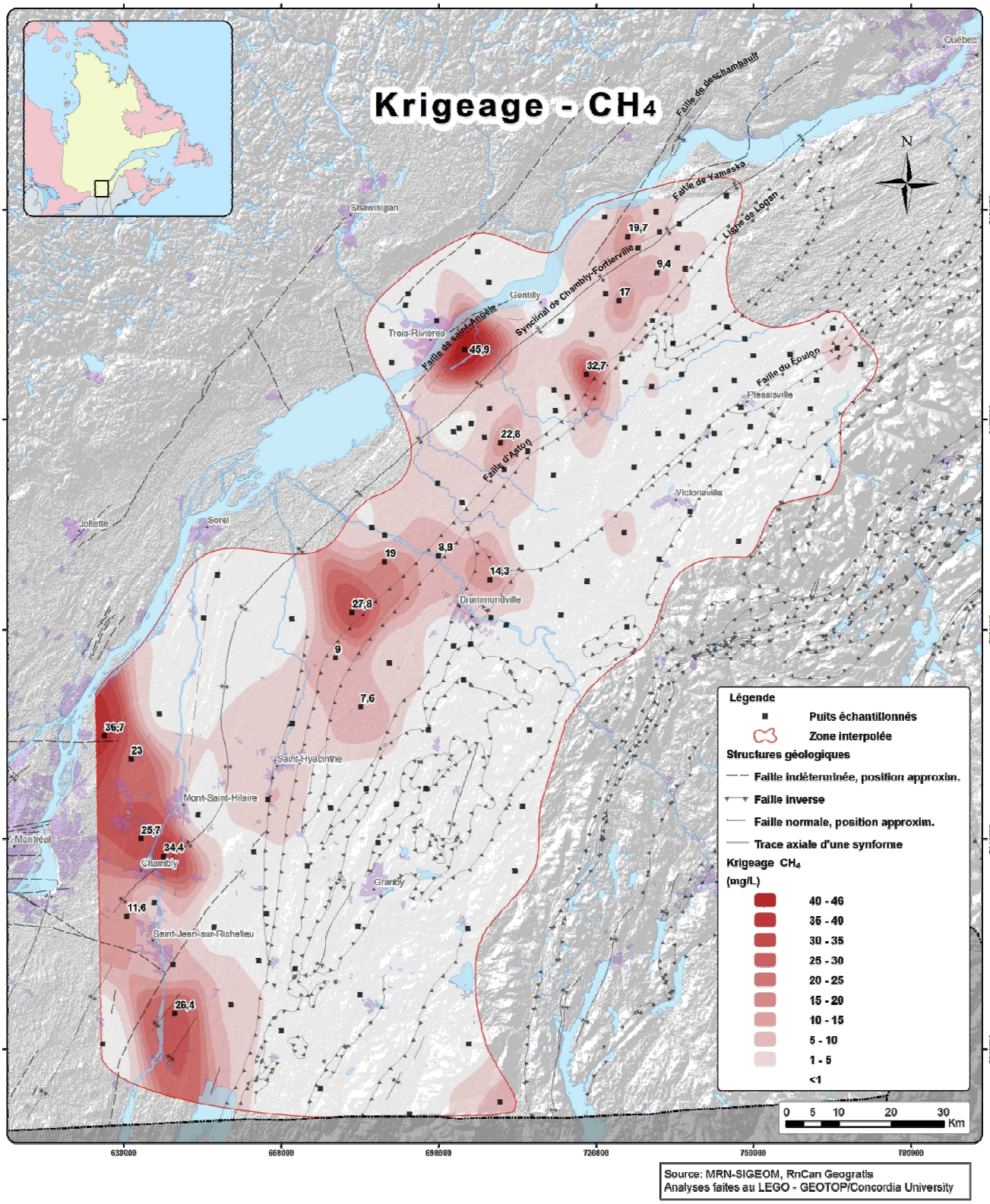
Figure 11. Rapport des concentrations molaires de méthane (C1) sur les concentrations en éthane (C2) et propane (C3) en fonction de la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}C_{CH4}$).

Un groupe d'échantillons coïncide avec la plage de données bactériogénique. Les échantillons qui ne coïncident ni avec les données bactériogénique ni thermogéniques, pourraient avoir une signature compatibles avec i) un mélange de méthane bactériogénique et thermogénique, ii) une oxydation de méthane bactériogénique et, iii) une migration de méthane thermogénique (zone au-dessus de la plage de données thermogéniques) (Whiticar, 1999). Pour un groupe d'échantillons (NSF003, NSF015, INRS256, INRS280 et BEC005), il serait hasardeux de leur attribuer une source précise. Le gaz dissous de ces puits peut avoir une source bactériogénique ayant subi une oxydation prononcée ou bien thermogénique ayant subi une migration prononcée. Pour ces puits, nous dirons que le gaz est de source indéterminée.

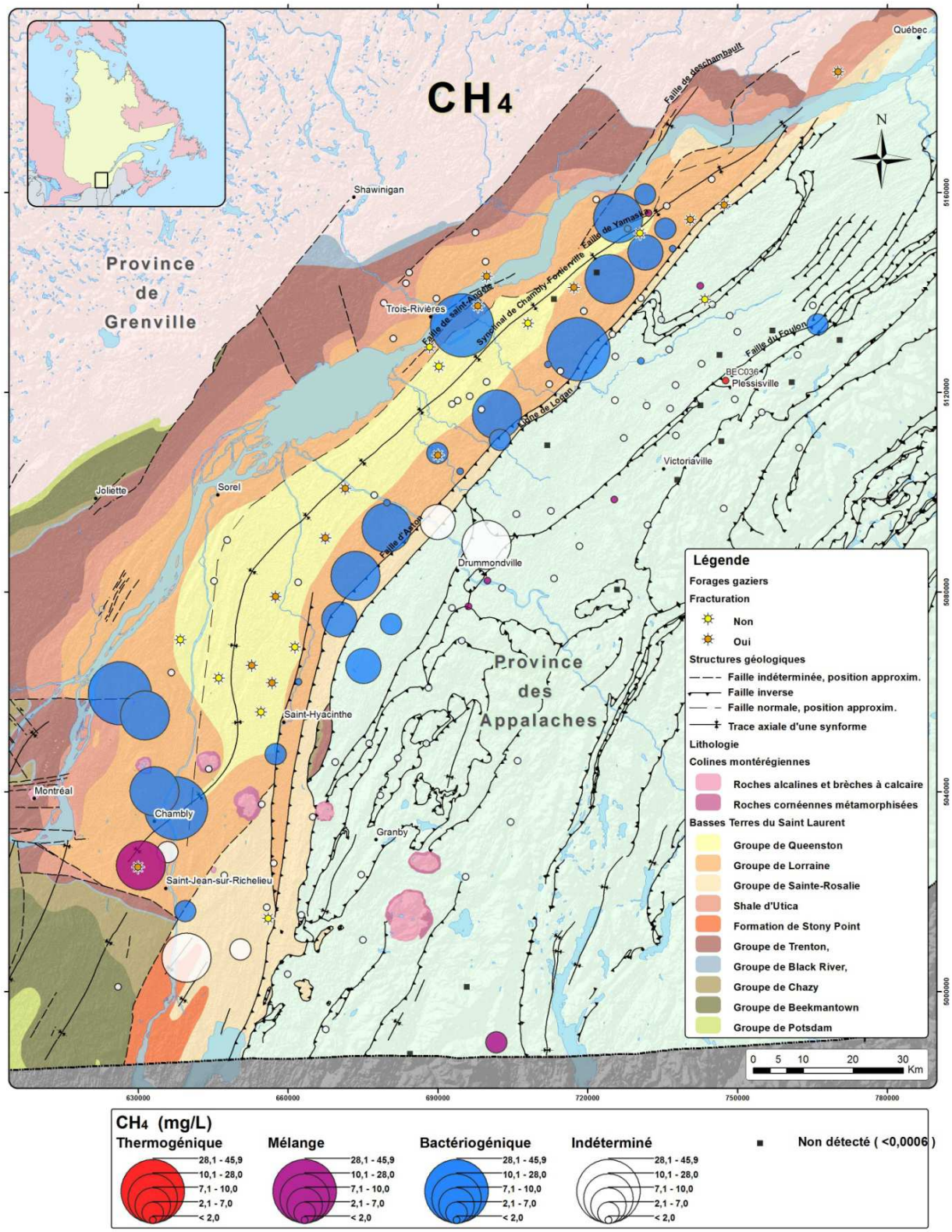
4.1.2 Distribution géographique du méthane et relations avec la géologie

La carte 6 montre la distribution spatiale interpolée des concentrations de méthane dans la région à l'étude. La carte 7 présente la distribution ponctuelle des concentrations du méthane dissous en mg/L (proportionnelles à la taille des cercles) et leur possible origine bactériogénique, thermogénique, mixte ou indéterminée (code couleur). Sur cette carte, la lithologie à la surface est également illustrée. En fonction de la profondeur des puits atteignant le roc, et de leurs faibles profondeurs, il est supposé que la lithologie à la surface est également celle qui est interceptée par les puits. Ces cartes montrent que le méthane est présent en concentrations plus élevées dans les eaux souterraines circulant dans la région des Basses-Terres du Saint-Laurent, alors qu'il est pratiquement absent dans les eaux des Appalaches. Les concentrations élevées de méthane dissous se trouvent dans une première zone orientée NE-SO parallèle au fleuve Saint-Laurent allant de Gentilly à Drummondville et une deuxième zone orientée N-S correspondant à l'amont de la vallée de la rivière Richelieu.

La carte 7 montre clairement que les concentrations les plus élevées de méthane dissous ont été observées dans les puits forés dans le Groupe de Lorraine et que l'origine dominante du méthane dissous dans les aquifères traversant cette lithologie est bactériogénique. Les concentrations sont environ deux fois plus élevées dans ces régions, en particulier au sud-est de Trois-Rivières de même qu'à l'est et au nord-est de Montréal (Carte 7).



Carte 6. Concentrations en méthane (mg/L) dissous dans les eaux souterraines.



Carte 7. Concentrations ponctuelles de méthane, sur fond de carte géologique. La taille des bulles représente la concentration en méthane et les couleurs sont basées sur l'interprétation de la figure 11.

Plusieurs puits ayant des concentrations relativement élevées en méthane dissous, en particulier ceux qui puisent leur eau dans le Groupe de Lorraine, sont situés à proximité de failles majeures. Lorsque l'on reporte la concentration en méthane dissous par rapport à la distance entre les puits et les failles régionales (Figure 12) une certaine tendance est observée. Cette relation avec les accidents tectoniques de la région ne peut s'expliquer par la remontée des gaz des formations plus profondes, en raison de l'origine principalement bactériogénique, donc produit relativement proche de la surface, du méthane (Figures 10 et 12, Carte 7). Une fracturation plus intense de la roche à proximité de ces gros accidents tectoniques pourrait faciliter la remobilisation du gaz piégé dans les sédiments et son transfert dans les nappes d'eaux souterraines. Les conditions de circulation des eaux dans les aquifères et les temps de séjour de l'eau souterraine pourraient jouer un rôle dans la distribution des concentrations en méthane (et celles d'autres gaz naturels comme l'hélium) dans la région. Cela pourrait expliquer les anomalies de méthane rencontrées dans la vallée de la rivière Richelieu (Carte 6).

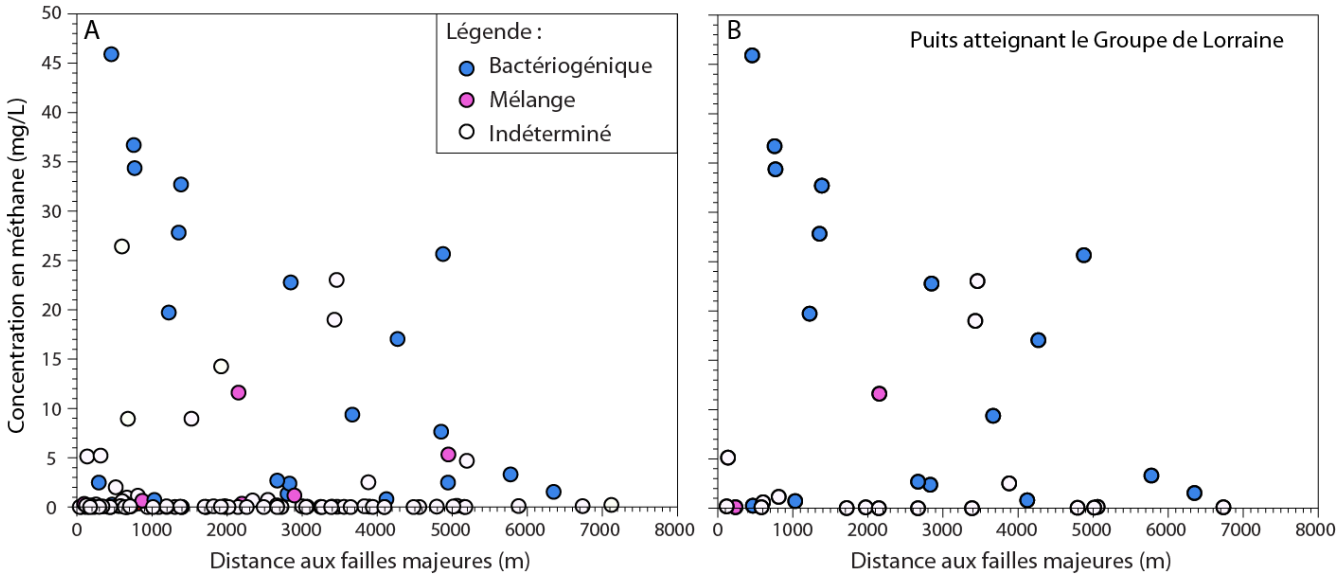


Figure 12. Concentrations en méthane en fonction de la distance aux failles majeures régionales (en mètres). Les couleurs représentent les origines déduites du diagramme de Bernard (Figure 11).

4.2 Concentrations en gaz rares (^{4}He, ^{40}Ar, ^{36}Ar et ^{222}Rn) et relations avec la géologie

4.2.1 Signatures isotopiques de l'argon (^{36}Ar et ^{40}Ar)

Pour tous les puits, il a été possible de mesurer les isotopes de l'argon les plus abondants, soit ^{36}Ar et ^{40}Ar, et ainsi de calculer le rapport isotopique entre les deux isotopes. Ces rapports isotopiques permettent de les comparer à la valeur atmosphérique acceptée (295,5 ; Steiger et Jäger, 1977) et de déterminer la présence ou l'absence d'argon radiogénique (^{40}Ar*) produit dans la roche par décroissance radioactive naturelle du potassium (^{40}K). Les rapports isotopiques ^{40}Ar/^{36}Ar ne révèlent pas d'anomalies significatives en argon radiogénique (^{40}Ar*) dans la zone d'étude (Figure 13). Les rapports varient entre 287 ± 1,4 (1σ) et 302,1 ± 4,6 (1σ), mais 92% des échantillons sont regroupés autour d'une valeur médiane de 295,6, identique, à l'erreur près, à la valeur atmosphérique acceptée (295,5 ; Steiger et Jäger, 1977).

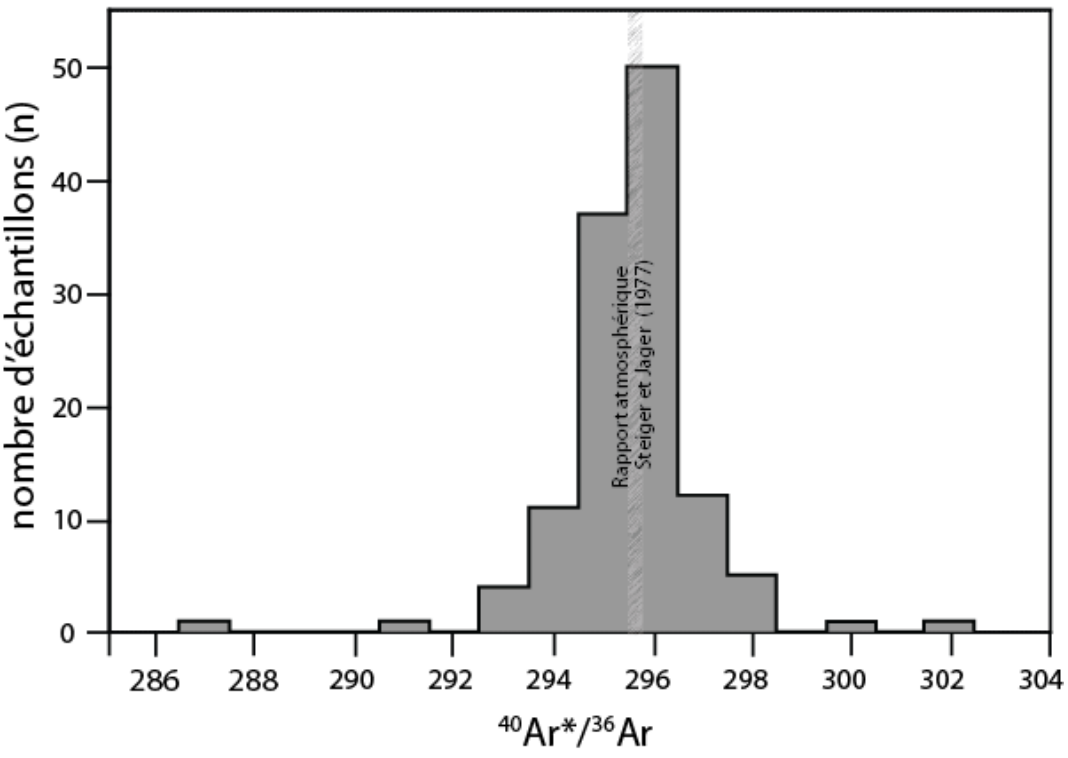


Figure 13. Distribution des valeurs du rapport isotopique ^{40}Ar*/^{36}Ar pour les 130 échantillons analysés.

L'absence de $^{40}Ar^*$ de source radiogénique dans les aquifères de surface, même dans les puits contenant des fortes anomalies en ^{4}He radiogénique semble exclure la migration de fluides profonds provenant des formations cambro-ordoviciennes des Basses-Terres du Saint-Laurent connues pour être des saumures très riches en $^{40}Ar^*$ ($^{40}Ar/^{36}Ar$ = 2110 ; Pinti et al., 2011).

4.2.2 Activités du radon (^{222}Rn) et relation avec la géologie

Les activités du ^{222}Rn mesurées dans l'eau souterraine varient entre 0,16 et 249,7 Bq/L. Les résultats montrent que 82% des échantillons ont des activités relativement faibles en ^{222}Rn avec une médiane de 7,15 Bq/L (Figure 12). Seulement six échantillons sur 130 (4,6% du total) dépassent les 100 Bq/L, seuil recommandé par l'Organisation Mondial de la Santé (OMS, 2009 ; voir section 1.4.2 en page 12). Rappelons qu'au Canada ce seuil est de 2 000 Bq/L (Santé Canada, 2009).

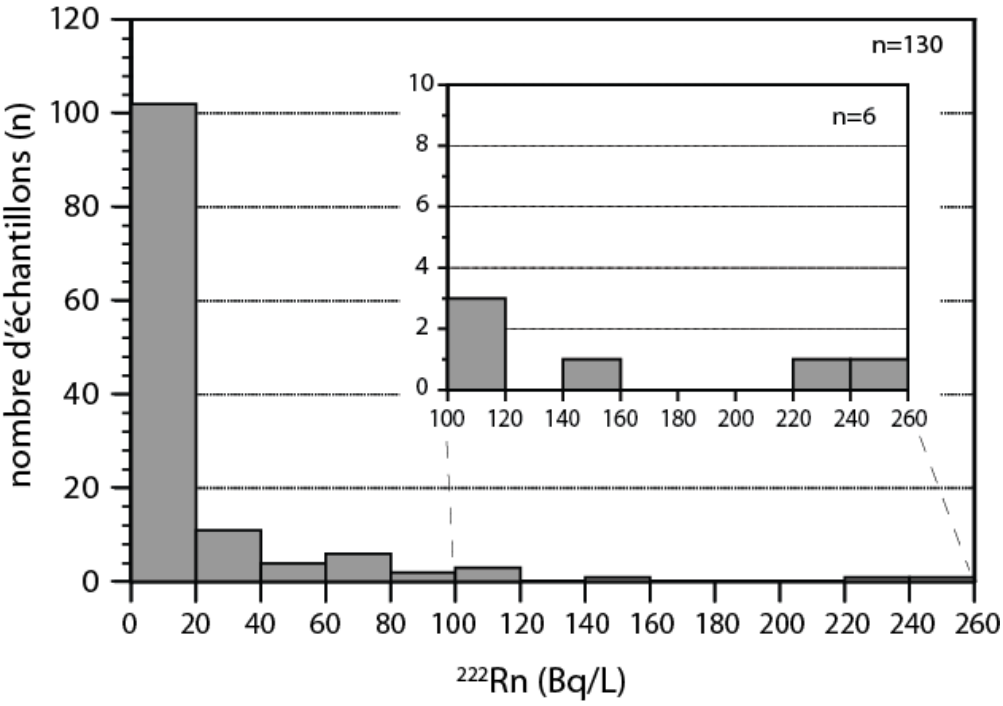
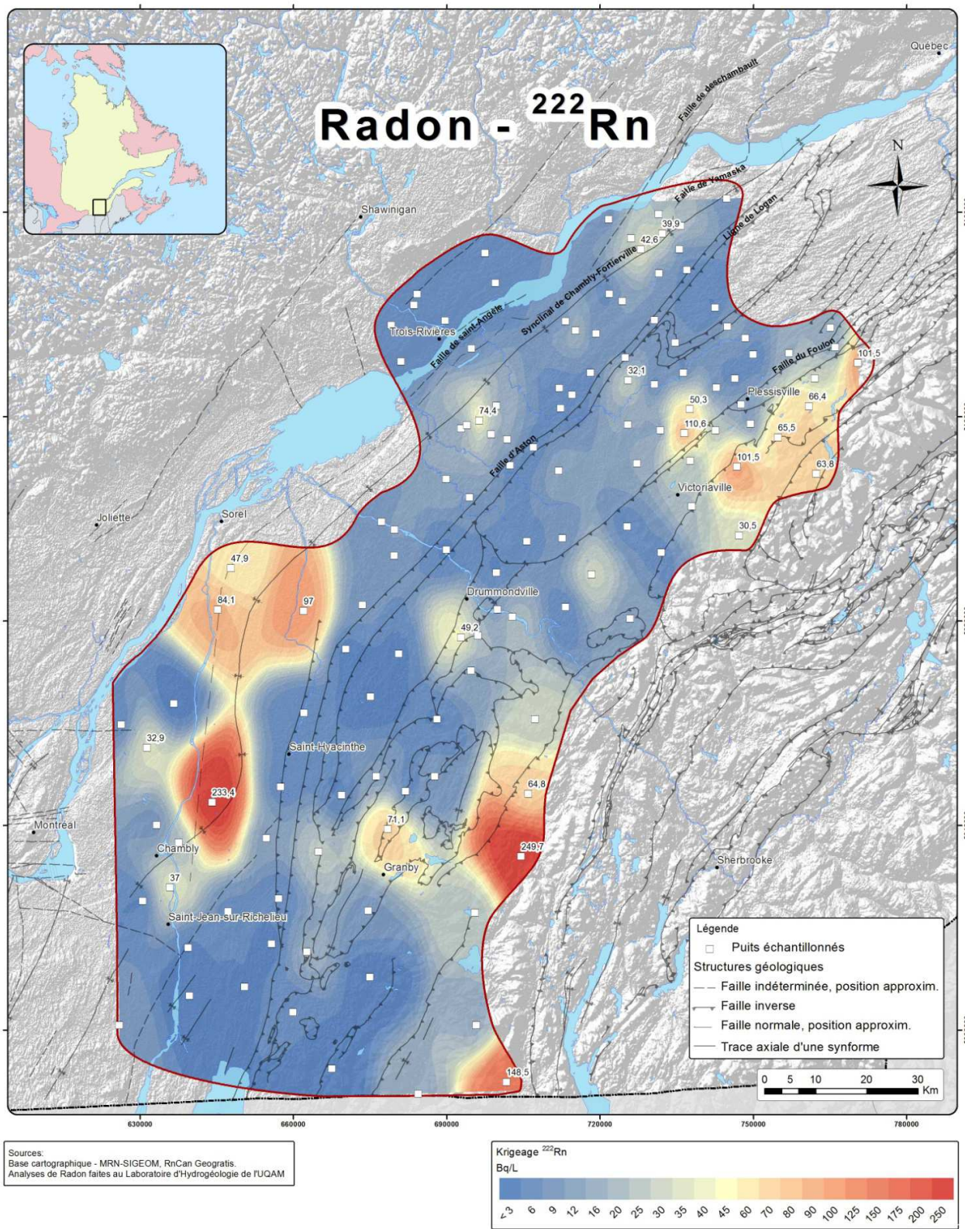
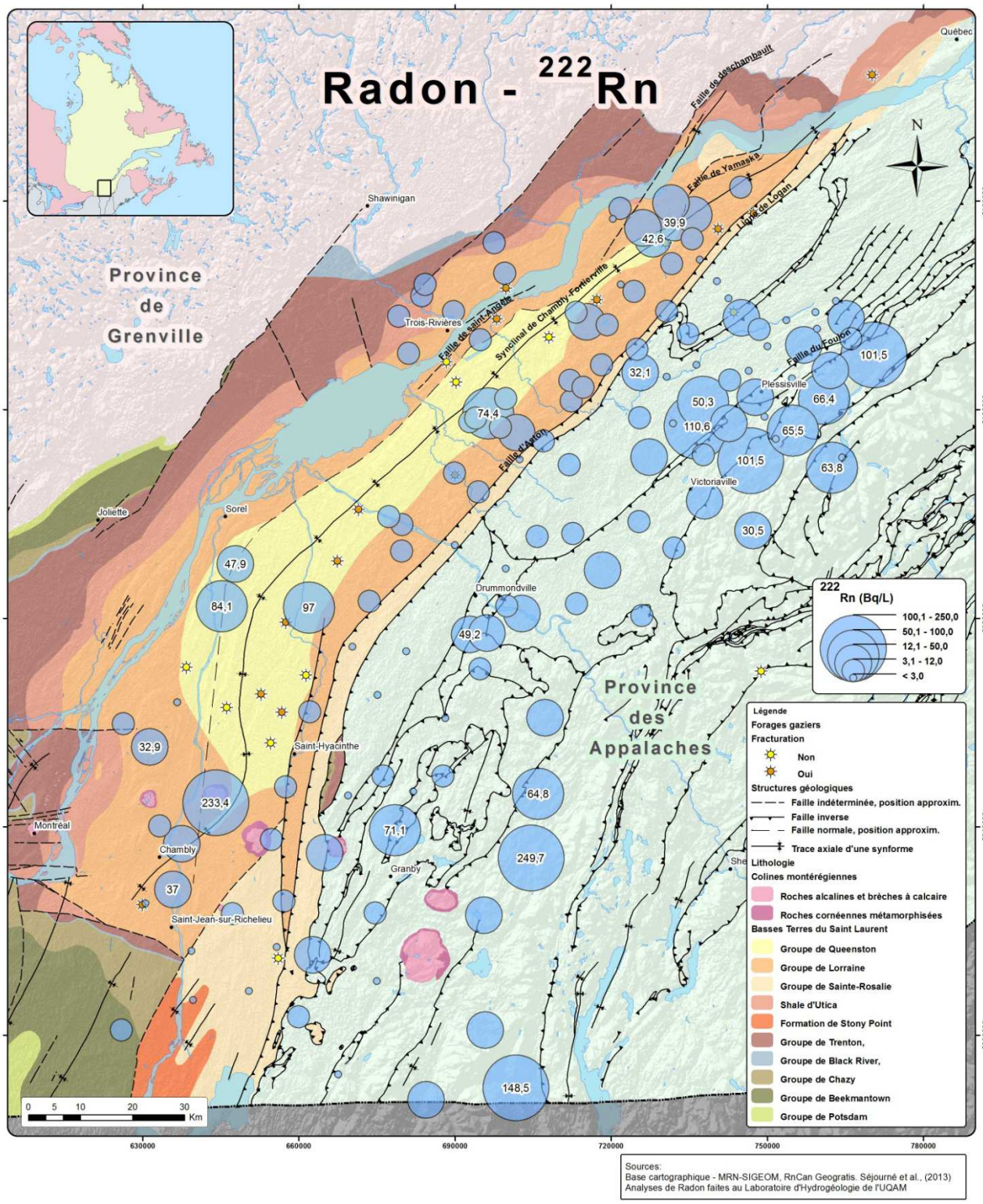


Figure 14. Distribution des concentrations en radon.

Les cartes 8 et 9 montrent respectivement la distribution interpolée et ponctuelle des activités du ^{222}Rn dans la région à l'étude. La taille des bulles est proportionnelle à l'activité du ^{222}Rn. Les activités plus importantes semblent être observées dans deux secteurs spécifiques : i) le piedmont des Appalaches et ii) le long du synclinal de Chambly-Fortierville.



Carte 8. Activité du ^{222}Rn en Bq/L.



Carte 9. Concentrations ponctuelles en radon, sur fond de carte géologique.

La distribution spatiale du radon semble indiquer un contrôle lithologique. En effet, les puits situés dans les Appalaches sont tous forés dans les formations allochtones cambro-ordoviciennes composées de calcaire argileux, shales, grès et conglomérat (Groupe de Sillery et de Shefford ; Formation de Bourret (Globensky, 1987 ; Globensky et al., 1993) (Carte 9). Ces lithologies sont propices à un enrichissement naturel de l'élément père du radon, soit l'^{238}U. Cela est probablement aussi le cas pour le groupe de Queenston, une molasse composée de sédiments continentaux et subaériens tels que des shales rouges plus ou moins verdâtres à contenu gréseux varié (Globensky, 1987 ; Globensky et al., 1993). L'anomalie de Mont Saint-Hilaire résulte probablement de la présence du pluton intrusif lié à la formation des collines montérégiennes au Crétacé.

Il est démontré que la tectonique, et en particulier la fracturation à proximité des accidents majeurs, peuvent aussi jouer un rôle dans la distribution spatiale des concentrations du radon car ces fracturations constituent des conduits préférentiels vers la surface et l'accroissement de surface spécifique exposée dans la roche cause une augmentation de la capacité d'émanation du radon (e.g. Torgersen, 1980, Ball et al., 1991). Ainsi, dans la zone du piedmont des Appalaches, en particulier entre Fortierville et Plessisville, qui semble présenter la majeure partie des anomalies de radon autour des plusieurs failles de chevauchement comme celle de Foulon (Cartes 8 et 9), les structures tectoniques pourraient être en cause. En effet, si on reporte les valeurs des activités de radon dans les puits de la province appalachienne sur la distance aux failles (Figure 15), plusieurs relations inverses liant la proximité d'un accident majeur à une activité accrue du radon semblent émerger, même si ces relations sont plus confuses que celle du méthane dans le Lorraine (Figure 12).

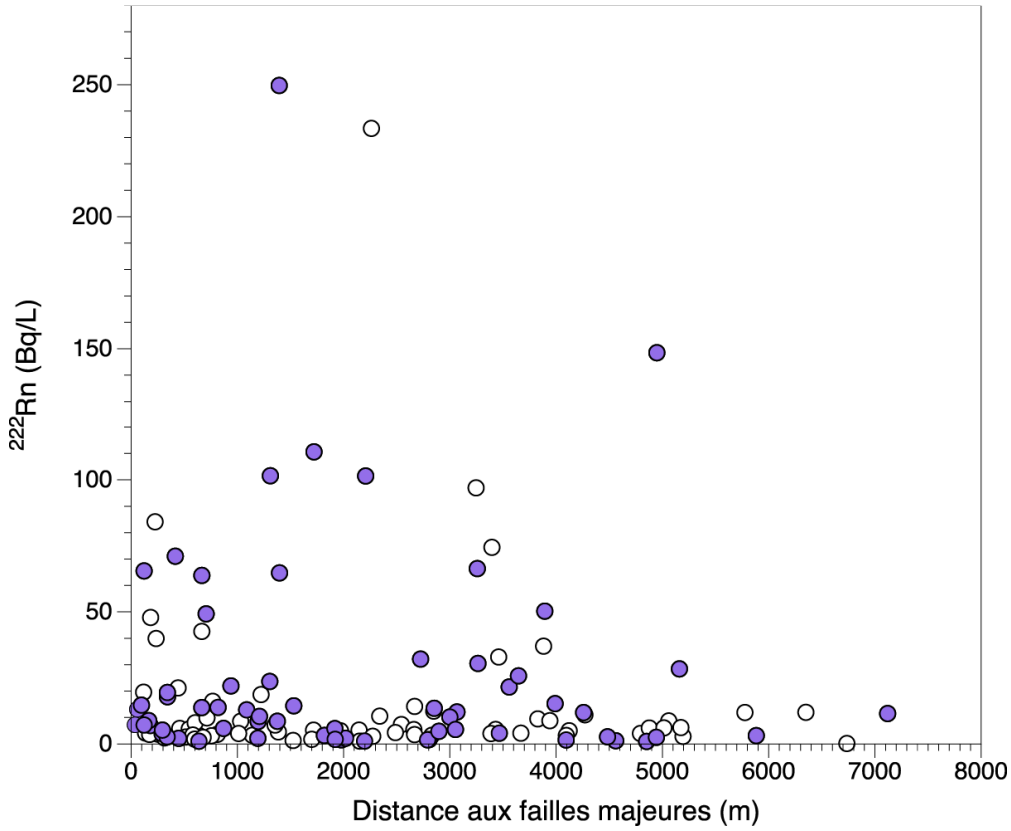


Figure 15. Concentration en radon par rapport à la distance aux failles majeures. Les points mauves correspondent aux puits se situant dans les Appalaches.

4.2.3 Concentrations en hélium (^{4}He) et relations avec la géologie

Des 130 puits échantillonnés (Carte 10 et Carte 11, Annexe F), seulement 10 puits (7,7% du total) contiennent de l'hélium d'origine atmosphérique, à savoir la quantité d'hélium dissous dans l'eau attendue en équilibre avec l'atmosphère. Tous les autres puits contiennent des concentrations variables en hélium dit radiogénique, c'est-à-dire de l'hélium produit par la décroissance radioactive de l'uranium et du thorium préalablement contenus dans les roches et relâché dans l'eau. L'histogramme présenté dans la figure 16 montre que la majeure partie des échantillons se regroupent autour d'une valeur médiane de 3,95 x 10^{-7} cm^3STP/g_{H2O}.

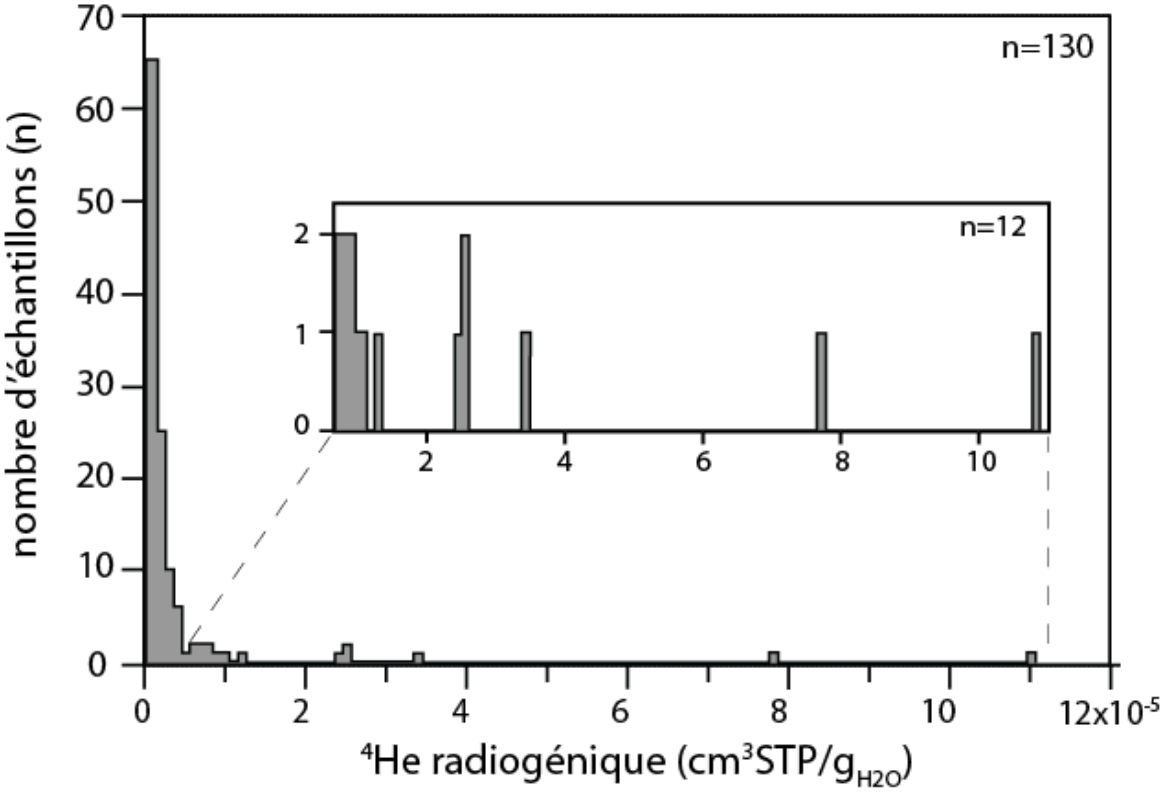
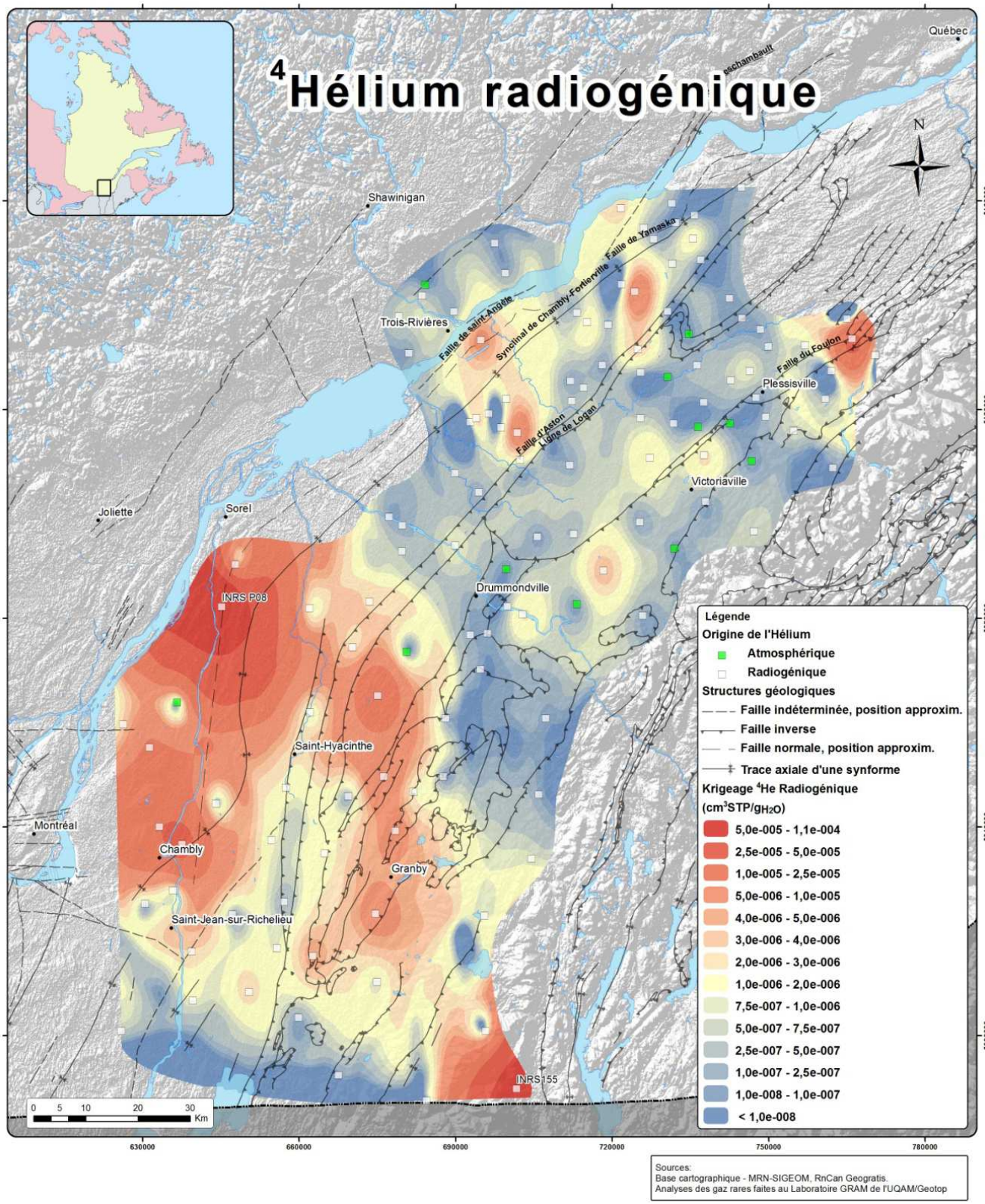
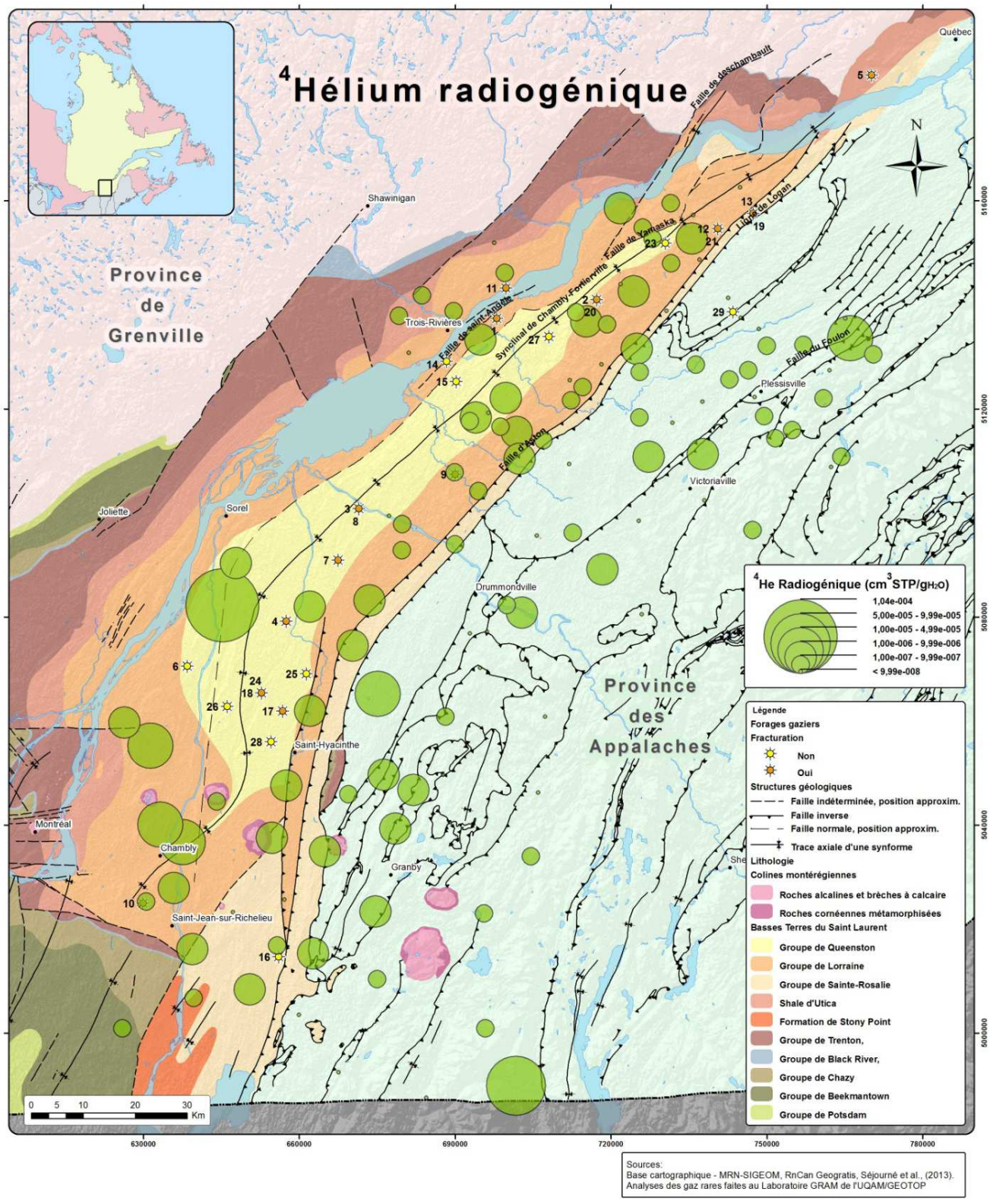


Figure 16. Distribution des concentrations en hélium radiogénique.

Un groupe de 33 puits (25,3% du total) dépassent les 10^{-7} cm^{3}STP/g$_{H2O}$ avec des anomalies en ^{4}He (teneurs plus élevées que l'équilibre atmosphérique) comprises entre 1,49 x 10^{-6} cm^{3}STP/g$_{H2O}$ et 1,09 x 10^{-4} cm^{3}STP/g$_{H2O}$. La valeur maximale d'hélium radiogénique a été observée dans le puits d'observation INRS P08, situé près de St-Ours dans le bassin versant de la rivière Richelieu (Carte 10). L'eau de ce puits présente cependant une concentration de méthane extrêmement faible (<0,01 mg/L) (Annexe F).



Carte 10. Concentration en ^{4}He radiogénique en cm^{3}STP/g$_{H2O}$.



Carte 11. Concentrations ponctuelles en ^{4}He radiogénique, sur fond de carte géologique.

Les cartes 10 et 11 montrent la distribution ponctuelle des concentrations en ^{4}He radiogénique dans la zone étudiée. Il semble que la majeure partie des puits contenant des concentrations relativement élevées en ^{4}He radiogénique dans les Basses-Terres sont issus de la formation géologique du Groupe de Lorraine, à l'exception de quelques points isolés dans le Groupe de Queenston autour de Sorel et au sud de Bécancour (Carte 11). Cette tendance est moins marquée que pour le méthane (Carte 11), mais elle est toutefois présente. On remarque donc un enrichissement commun pour l'^{4}He radiogénique et le CH_4 dans les puits du Lorraine. Ces tendances communes semblent être en lien avec la distance des puits aux failles majeures régionales (Figure 17).

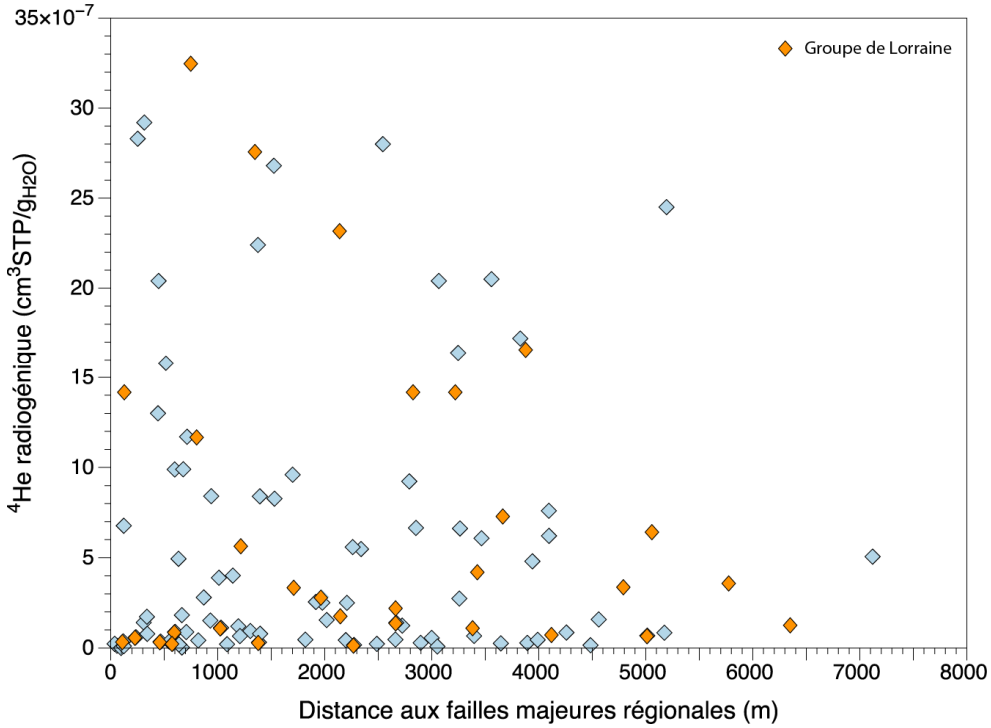


Figure 17. Concentrations en ^{4}He radiogénique dans les puits en fonction de la distance aux failles majeures régionale. Les losanges oranges correspondent aux puits puisant sur le Groupe de Lorraine.

Dans les Appalaches, plusieurs anomalies subsistent en ^{4}He radiogéniques mais sont décalées par rapport à celles du radon (Cartes 9 et 11). Aussi, le méthane est presque absent des aquifères de cette province géologique (Carte 7). En effet, les concentrations dissoutes d'^{4}He radiogénique et de ^{222}Rn semblent être complètement découplées l'une de l'autre. Les distributions spatiales

interpolées (krigeage) de l'hélium et du méthane montrent en revanche des similarités, notamment dans la région de Bécancour. En effet, même si la distribution spatiale de l'^{4}He est plus discontinue par endroits que celle du méthane, on peut distinguer trois zones principales où l'on observe des anomalies en ^{4}He :

1) La première zone correspond au secteur de Sorel-Chambly-Saint-Jean-sur-Richelieu, plus ou dans la vallée de la rivière Richelieu, où des concentrations élevées de méthane d'origine bactériogénique ou mixte sont observées (Carte 10). Cette zone comprend également un autre couloir allant de Sorel à Granby.

2) La seconde zone est orientée NO-SE et suit l'axe du synclinal de Chambly-Fortierville, à l'aval du bassin versant de la rivière Bécancour, pour disparaître dans le secteur de la rivière Nicolet et réapparaître à l'est de Drummondville.

3) La troisième zone se situe dans le secteur appalachien du bassin de la rivière Bécancour entre Plessisville et Fortierville et ne semble pas être associée avec la présence de méthane mais plutôt avec une activité plus importante du radon (Carte 9).

Il est important de noter que, comme dans le cas du méthane, certains puits montrant des concentrations élevées en ^{4}He radiogénique sont à proximité d'accidents tectoniques majeurs de la région, en particulier pour les puits atteignant la formation du Lorraine. À L'exception des puits BEC007, BEC121, INRSP13, INRS177 et INRS 224, tous les autres puits situés dans le Groupe de Lorraine montrent une relation inverse avec la distance aux failles (Figure 12).

Comme pour le méthane, la présence accrue d'hélium radiogénique à proximité des failles peut s'expliquer par la migration de gaz provenant de formations plus profondes ou par une remobilisation locale d'hélium radiogénique produit par les formations superficielles favorisées par une fracturation importante de la roche. L'annexe G montre trois transects illustrant que les concentrations en méthane et d'hélium se situent proches des accidents majeurs.

Les concentrations en gaz dissous (alcanes, hélium et radon) ne montrent pas de relations avec la distance aux puits de fracturation hydraulique, à la différence des études d'Osborn et al. (2011) et Jackson et al. (2013) (Figures 1 et 2). En effet, à la différence de la Pennsylvanie, la région des

Basses-Terres du Saint-Laurent est un bassin encore vierge d'exploitation de gaz de schistes avec seulement 29 puits d'exploration, dont 18 fracturés mais non exploités. La Pennsylvanie, où se situent ces études, comptabilise 54 347 puits gaziers en production (chiffres de 2011).

5. Conclusions

L'objectif principal de ce projet était de fournir des informations objectives et scientifiquement valides qui pourront être utilisées par le CÉES et les décideurs afin d'établir des seuils d'acceptabilité ainsi que des méthodes de mitigation appropriées en vue d'une éventuelle exploration et exploitation (hydro-fracturation) des shales gazifières (gaz de schistes) dans les Basses-Terres du Saint-Laurent. Ce projet a permis 1) d'établir la présence et la distribution spatiale des hydrocarbures ou alcanes légers (méthane, éthane, propane) et de certains autres gaz naturels associé (hélium, radon) dans les eaux souterraines de la zone d'étude et 2) d'identifier la source des hydrocarbures détectés dans les eaux souterraines de la zone d'étude. Ce travail constitue la première étude complète sur les concentrations en méthane naturelle, en radon et gaz naturels associés dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent, et constituera un niveau de référence pour des projets futurs d'évaluation environnementale de la région.

Un total de 130 puits résidentiels, municipaux ou d'observation ont été échantillonnés dans une région couvrant 14 000 km^2 entre Montréal et Leclercville, et Trois Rivières et les Appalaches, incluant les bassins versants des rivières Richelieu, Nicolet, Saint-François et Bécancour. Sur l'ensemble de cette région, 90% des puits montrent des concentrations mesurables de méthane (soit > 0,0006 mg/L), la moyenne des concentrations de méthane est de 3,8 mg/L, avec un maximum atteignant 45,9 mg/L. Sur 130 puits échantillonnés, 18 puits présentent des concentrations qui dépassent les 7 mg/L, seuil d'alerte dans l'eau souterraine proposé dans le projet de règlement sur le prélèvement des eaux et leurs protections, publié le 29 mai 2013 dans la Gazette officielle du Québec. La majorité des puits contenant des concentrations élevées de méthane, celui-ci est d'origine majoritairement bactériogénique. Néanmoins, six puits semblent présenter un mélange de gaz bactériogénique et thermogénique, et un seul puits montre une signature clairement thermogénique. Aucune concentration en radon dissous n'a excédé 2 000

Bq/L, seuil recommandé par Santé Canada (2009). Les concentrations de 6 puits dépassent néanmoins le seuil de 100 Bq/L recommandé par l'OMS (2009).

La distribution naturelle des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines montrent un fort lien avec la géologie :

- La distribution du méthane semble être contrôlée par la lithologie de surface avec une augmentation importante des concentrations dans les puits forés dans le Groupe de Lorraine, montrant une origine bactériogénique ;
- L'hélium radiogénique montre les plus fortes concentrations dans quelques puits du Groupe de Queenston et surtout du Groupe de Lorraine, comme pour le méthane ; nous observons en effet une tendance commune d'augmentation des concentrations d'^{4}He et de CH_4 dans les puits de cette formation.
- Les concentrations de radon (^{222}Rn) sont importantes dans le piedmont des Appalaches et dans le secteur de Mont-Saint-Hilaire (collines montérégiennes) où des schistes métamorphiques et des roches magmatiques, naturellement plus riches en uranium (père du ^{222}Rn) sont localisées près de la surface.
- L'hélium, le méthane dissous, (en moindre mesure le radon dans la région appalachienne) montrent une certaine relation avec la distance aux failles majeures de la région.

L'origine de cette relation entre les failles et la présence naturelle des gaz dans les eaux souterraines de la région ne peut s'expliquer par la remontée des gaz des formations plus profondes, en raison de l'origine principalement bactériogénique, donc produit relativement proche de la surface, du méthane. Une fracturation plus intense de la roche à proximité de ces gros accidents tectoniques pourrait faciliter la remobilisation du gaz piégé dans les sédiments et son transfert dans les nappes d'eaux souterraines. L'origine de cette relation entre les failles et la présence naturelle des gaz dans les eaux souterraines de la région n'a pu être pleinement étudiée dans ce projet et nécessitera davantage de travaux.

Ce projet fournit des données nouvelles et tout à fait originales sur les quantités et l'origine des gaz dissous présents dans l'eau souterraine des Basses-Terres du Saint-Laurent. En raison du petit nombre de forages gaziers ayant subit une fracturation hydraulique, ces données peuvent être considérées comme l'état "naturel" de la ressource en eau souterraine. Les résultats obtenus sont

cruciaux pour comprendre l'état pré-exploitation des ressources en eau souterraine du Québec méridional. Les données recueillies, rarement disponibles dans d'autres pays où les gaz de shales sont déjà exploités, seront très utiles pour appuyer la gestion de l'eau souterraine et pour baliser les décisions gouvernementales en lien avec l'exploitation des ressources gazières. Finalement, il est important de souligner que les résultats découlant de ce projet apportent des informations très importantes pour l'évaluation de la qualité de l'eau souterraine utilisée par une grande partie de la population dans les Basses-Terres du Saint-Laurent, en regard de critères de potabilité rarement analysés. Cette question de santé publique n'avait encore jamais été abordée à l'échelle régionale au Québec.

Références bibliographiques

Abdoh A. et Pilkington M., 1989. Radon emanation studies of the Ile Bizard Fault, Montreal. *Geoexploration,* 25(4): 341-354.

Aeschbach-Hertig W. et D. Kip Solomon, 2013. Noble Gas Thermometry in Groundwater Hydrology. Dans P. Burnard (ed.), The Noble Gases as Geochemical Tracers, Advances in Isotope Geochemistry, DOI: 10.1007/978-3-642-28836-4_5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

Appleton J.D., 2013. Radon in Air and Water, Chapter 11 in O. Selinus et al. (eds.), Essentials of Medical Geology: Revised Edition, DOI 10.1007/978-94-007-4375-5_11, British Geological Survey.

Ball, T. K., D. G. Cameron, T. B. Colman et P. D. Roberts, 1991. Behaviour of radon in the geological environment: a review. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 24(2): 169-182.

Ballentine C.J. et O'Nions R.K., 1991. The nature of mantle neon contributions to Vienna Basin hydrocarbon reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters,* 113: 553-567.

Ballentine C.J., O'Nions R.K., Oxburgh E.R., Horvath F. et Deak J., 1991. Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(1–3): 229–246.

Ballentine C.J., O'Nions R.K., Coleman M.L., 1996. A Magnus opus: Helium, neon, and argon isotopes in a North Sea oilfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5): 831–849.

Beaudry C., Malet X., Lefebvre R. et Rivard C., 2011. Délimitation des eaux souterraines saumâtres en Montérégie Est, Québec, Canada. *Commission géologique du Canada, Dossier public* 6970, aout 2011, 26 p. 10.4095/289123.

Beaudry C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional en Montérégie Est, Québec. Maîtrise en Sciences de la Terre, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, 202 p.

Bernard B.B., Brooks J.M. et Sackett W.M., 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(1): 48–54.

Bouvier L., Pinti D., Tremblay A., Minarik W.G., Roden-Tice M.K., 2011. Late Jurassic reactivation of the St. Lawrence rift system, Québec, Canada: evidence from apatite (U-Th)/He dating. *3rd INQUA-IGCP-567 International Workshop on Active Tectonics, Paleoseismology and Archaeoseismology, Morelia, Mexico (2012)*

Brown A., 2000. Evaluation of Possible Gas Microseepage Mechanisms. *AAPG Bulletin,* 84(11): 1775-1789.

Carignan J., Gariépy C. et Hillaire-Marcel C., 1997. Hydrothermal fluids during Mesozoic reactivation of the St. Lawrence rift system, Canada: C, O, Sr and Pb isotopic characterization. *Chemical Geology*, 137(1–2): 1-21.

Carrier M.-A., Lefebvre R., Rivard C., Parent M., Ballard J.-M., Benoit N., Vigneault H., Beaudry C., Malet X., Laurencelle M., Gosselin J.-S., Ladevèze P., Thériault R., Beaudin I., Michaud A., Pugin A., Morin R., Crow H., Gloaguen E., Bleser J., Martin A. et Lavoie D., 2013. Portrait des ressources en eau souterraine en Montérégie Est, Québec, Canada. Projet réalisé conjointement par l'INRS, la CGC, l'OBV Yamaska et l'IRDA dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines, rapport final INRS R-1433.

Clark T.H., 1955. Région de St-Jean-Beloeil. SIGEOM, rapport RG 66, 92 p.

Clark T.H., 1964a. La région de Saint-Hyacinthe (moitié ouest). SIGEOM, rapport RG 101, 148 p.

Clark T.H., 1964b. Région de Yamaska-Aston. SIGEOM, rapport RG 102, 208 p.

Clark T.H., 1964c. Région d'Upton. SIGEOM, rapport RG 100, 39 p.

Cloutier V., Blanchette D., Dallaire P.-L., Nadeau S., Rosa É. et Roy, M., 2013. Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (partie 1). Rapport final déposé au ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines du Québec. Rapport de recherche (P001). Groupe de recherche sur l'eau souterraine, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Coleman D.D., Risatti J.B. et Schoell M., 1981. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7): 1033–1037

Collman G.W., Loomis D.P., Sandler D.P., 1991. Childhood cancer mortality and radon concentration in drinking water in North Carolina. *British Journal of Cancer*, 63: 626-9.

Coplen T.B., Brand W. A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B. et Verkouteren R.M., 2006. New Guidelines for $\delta^{13}C$ Measurements. *Analytical Chemistry*, 78(7): 2439–2441.

Craig H, 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of CO_2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12: 133- 140.

Crow H.L, Ladevèze P., Laurencelle M., Benoit N., Rivard C. et Lefebvre R., 2013. Downhole geophysical logging and preliminary analyses of bedrock structural data for groundwater applications in the Montérégie Est area, Québec; *Geological Survey of Canada*, Open File 7077, 25 p. and appendices. doi:10.4095/292295

Dessau J.-C., Gagnon F., Lévesque B., Prévost C., Leclerc J.-M. et Belles-Isles J.-C., 2005. Le radon au Québec, évaluation du risque à la santé et analyse critique des stratégies d'intervention. Institut National de Santé Publique, Gouvernement du Québec, Direction des risques biologiques, environnementaux et occupationnels (www.santecom.qc.ca).

Dresser J.A., 1930. Rapport annuel du Service des Mines du Québec pour l'année 1930, Partie D. Gaz naturel dans la vallée du Saint-Laurent, Québec, 110 p.

Elliot T., Ballentine C.J., O'Nions R.K. et RicchiutoT., 1993. Carbon, helium, neon and argon isotopes in a Po basin (northern Italy) natural gas field. *Chemical Geology*, 106(3–4): 429–440.

Etiope G. et Martinelli G., 2002. Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129(3–4): 185-204.

GeoGratis. Gouvernement du Canada. http://www.geogratis.gc.ca/geogratis

Globensky Y., 1993. Lexique stratigraphique canadien - Région des Appalaches, des Basses-Terres du Saint-Laurent et des Îles-de-la-Madeleine. SIGEOM, rapport DV 91-23, 327 p.

Globensky Y., 1987. Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec, Mémoire 85-02, 70 p.

Gold T. et Held M., 1987. Helium-Nitrogen-Methane systematics in natural gases of Texas and Kansas. *Journal of Petroleum Geology*, 10(4): 415–424.

Godbout P.-M., 2013. Géologie du Quaternaire et hydrostratigraphie sur les versants de la rivière Châteauguay, Québec. Maîtrise en Sciences de la Terre de l'Université du Québec à Montréal, 233p.

Gratton Y., 2002. Le krigeage : la méthode optimale d'interpolation spatiale. *les articles de l'Institut d'Analyse Géographique* (www.iag.asso.fr).

Hess C.T., Weiffenbach C.V. et Norton S.A., 1983. Environmental radon and cancer correlations in Maine. *Health Physics*, 45: 339-48.

Hissein A.D., 2011. Basses-Terres du Saint-Laurent et leur potentiel en hydrocarbure. Mémoire de Maîtrise, Université Laval, Québec, Canada, 174 p.

Hopke P.K., Borak T.B. , Doull J., Cleaver J.E., Eckerman K.F., Gundersen L.C.S., Harley N.H., Hess C.T., Kinner N.E., Kopecky K.J., McKone T.E., Sextro R.G. et Simon S.L., 2000. Health Risks Due to Radon in Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, 34(6): 921–926.

Hunt A.G., Darrah T.H. et Poreda R.J., 2012. Determining the source and genetic fingerprint of natural gases using noble gas geochemistry: A northern Appalachian Basin case study. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 96(10): 1785–1811

Institut de radioprotection et de sureté nucléaire, La qualité radiologique de l'eau mise en distribution en France 2005-2007, Janvier 2009.

Jackson R. B., Vengosh A., Darrah T.H., Warner N.R., Down A., Poreda R.J., Osborn S.G., Zhao K. et Karr. D.J., 2013. Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1221635110

Jähne B., Heinz G. et Wolfgang D., 2007. Measurements of the diffusion coefficients of sparingly gases in water. *Journal of Geophysical Research,* 92: 10767-10776.

Journal officiel des communautés européennes, 2001. Recommandation de la Commission du 20 décembre 2001 concernant la protection de la population contre l'exposition au radon dans l'eau potable [notifiée sous le numéro C(2001) 4580], (2001/928/Euratom).

Kampbell D.H. et Vandegrift S.A., 1998. Analysis of Dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas chromatographic technique. *Journal of Chromatographic Science*, 36: 253-256.

King C.-Y., King B-S. et Evans W.C., 1996. Spatial radon anomalies on active faults in California. *Applied Geochemistry,* 11(4): 497-510.

Kulongoski J.T. et Hilton D.R., 2012. Chapter 15: Applications of Groundwater Helium, 235-304. In: M. Baskaran (ed.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry, DOI 10.1007/978-3-642-10637-8_15, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011.

Larocque M., Gagné S., Tremblay L. et Meyzonnat G., 2013a. Projet de connaissance des eaux souterraines du bassin versant de la rivière Bécancour et de la MRC de Bécancour. Rapport PACES d'étape phase III, rapport présenté au MDDEFP.

Larocque M., Meyzonnat G. et Gagné S., 2013b. Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François. Rapport PACES d'étape phase I, rapport présenté au MDDEFP.

Laurencelle M., Morin R.H., Lefebvre R., Rivard C., Paradis D., Lavoie D., Benoît N., Carrier M.A. et Beaudry C., 2011. Initial characterization of fractures and hydraulic properties of a rock aquifer system, Montérégie Est, Quebec, Canada. *Geohydro2011*, Joint IAH-CNC, CANQUA and AHQ conference, Quebec City, Canada, August 28-31, 7 p.

Lavoie D., Pinet N., Dietrich J., Hannigan P., Castonguay S., Hamblin T. et Giles P., 2009. Petroleum Resource Assessment, Paleozoic successions of the St. Lawrence Platform and Appalachians of eastern Canada. Open File 6174. G. S. O. Canada: 275p.

Leaney F.W. et Herczeg A.L., 2006. A rapid field extraction method for determination of radon-222 in natural waters by liquid scintillation counting. *Limnology and Oceanography: Methods*, 4: 254-259.

Leblanc, Y., Légaré, G., Lacasse, K., Parent, M. et Campeau, S. (2013). Caractérisation hydrogéologique du sud - ouest de la Mauricie. Rapport déposé au ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines du Québec. Département des sciences de l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, 134p., 15 annexes et 30 documents cartographiques (1:100 000).

Lefebvre K., Barbecot F., Ghaleb B., Larocque M. et Gagné S., 2013. Full range determination of ^{222}Rn at the watershed scale by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 75: 71-76.

Lefebvre R., Rivard C., Carrier M.-A., Parent M., Benoit N., Laurencelle M. et Beaudry C., 2013. Modèles conceptuels géologiques et hydrogéologiques de la Montérégie Est, sud-ouest du Québec. *GéoMontréal2013*, *66th Canadian Geotechnical Conference* and the *11th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference*, Montreal, Quebec, Canada, Sept. 29 to Oct. 3, 2013.

Mazor E., 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters: Jordan Rift Valley, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 1321-1336.

Meyzonnat G. 2012. Estimation de la vulnérabilité de l'aquifère au roc de la zone Bécancour (Centre-du-Québec).Maîtrise en Sciences de la Terre, Université du Québec à Montréal, 140 p.

Mercury L., Pinti D.L., Zeyen H., 2004. The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters,* 223: 147-161.

Molofsky L. J., Connor J. A., Farhat S. K., Wylie A. S., Wagner T., 2011. Methane in Pennsylvania water wells unrelated to Marcellus shale fracturing. *Oil & Gas Journal*, 109(19): 54-93.

Molofsky L. J., Connor J. A., Wylie A. S., Wagner T. et Farhat S. K., 2013. Evaluation of Methane Sources in Groundwater in Northeastern Pennsylvania. *Groundwater*, 51(3): 333–349.

Moore T., 2012. Coalbed methane: A review. International Journal of Coal Geology, 101: 36-81.

Norwegian Radiation Protection Authority, 1995. Action levels for radon in indoor air and underground workplaces, NRPA Radiation Protection series no. 5, Österaas.

Organisation Mondiale de la Santé, 2009. Handbook on indoor radon, a public health perspective, édité par Hajo Zeeb, and Ferid Shannoun ISBN 978 92 4 154767 3.

Osborn S. G., Vengosh A., Warner N. R. et Jackson R. B., 2011. Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(20): 8172-8176.

Palacios D., Fusella E., Avila Y., Salas J., Teixeira D., Fernández G., Salas A., Sajo-Bohus L., Greaves E., Barros H., Bolívar M. et Regalado J., 2012. Radon measurements over a natural-gas contaminated aquifer. *Radiation Measurements,* 50: 116-120.

Parent M. et Rivard J.R., (en préparation). Géologie des formations superficielles des Basses-terres centrales du Saint-Laurent et des régions adjacentes (Ottawa à Québec). Commission géologique du Canada, Québec. Une carte généralisée publiée à l'échelle de 1/250 000, et une banque de données de compilation.

Pinti D.L., Béland-Otis C., Tremblay A., Castro M.C., Hall C.M., Marcil J.-S., Lavoie J.-Y. et Lapointe R., 2011. Fossil brines preserved in the St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada as revealed by their chemistry and noble gas isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15): 4228–4243.

Pinti D.L., Vautour G., Roulleau E., Castro M.C. et Sano Y., 2013. Helium Isotopic Gradients in a Catchment Basin: Constraining Groundwater Flow Patterns and Residence Times. *Mineralogical Magazine*, 77(5): 1973.

Pinti D.L. et Marty B., 1995. Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: Implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16): 3389–3404.

Pinti D.L. et Marty B., 1998. The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. Geological Society, London, Special Publications, 144: 53-68.

Pinti D.L. et Marty B., 2000. Chapter 7: Noble gases in oil and gas field: origins and processes. In Fluids and Basin Evolution (ed. Kyser, K.). *Mineralogical Association of Canada Short Course* 28: 160-196.

Pinti D.L. et Van Drom E., 1998. Paleotemp: A Mathematica (R) program for evaluating paleotemperatures from the concentration of atmosphere-derived noble gases in ground water. *Computers & Geosciences,* 24: 33-41.

Prinzhofer A., 2013. Noble Gases in Oil and Gas Accumulations. Advances in Isotope Geochemistry 2013: 225-247. in: P. Burnard (ed.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers, Advances in Isotope Geochemistry*, DOI: 10.1007/978-3-642-28836-4_9, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

Révész K.M., Breen K.J., Baldassare A.J. et Burruss R.C., 2010. Carbon and hydrogen isotopic evidence for the origin of combustible gases in water-supply wells in north-central Pennsylvania. *Applied Geochemistry*, 25, 1845-1859.

Rowan E.L. et Kraemer T.F., 2012. ^{222}Radon Content of Natural Gas Samples from Upper and Middle Devonian Sandstone and Shale Reservoirs in Pennsylvania: Preliminary Data. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Open-File Report Series 2012–1159.

SIH, 2012. Système d'information hydrogéologique. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Voir site internet http://mddep.gouv.qc.ca/eau/souterraines/sih

SIGPEG, 2012. Système d'Information Géoscientifique Pétrolier et Gazier. Direction du bureau des hydrocarbures, Ministère des Ressources naturelles et de la Faune. Voir site internet http://sigpeg.mrnf.gouv.qc.ca

SIGEOM, 2012. Système d'information géominière. Ministère des Ressources naturelles et de la Faune. Voir site internet http://sigeom.mrnf.gouv.qc.ca

Santé Canada, 2007. Lignes directrices concernant le radon. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/radiation/radon/guidelines_lignes_directrice-fra.php

Santé Canada, 2009. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique – Paramètres radiologiques, Bureau de la radioprotection, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario). (No de catalogue H128-1/10-614F-PDF).

Santé Canada, Mars 2012. Enquête pancanadienne sur les concentrations de radon dans les habitations, Rapport final disponible sur Internet à l'adresse suivante : www.santecanada.gc.ca (No de catalogue H144-2/2012F).

Schoell M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 649–661.

Séjourné S., Lefebvre R., Malet X. et Lavoie D., 2013. Synthèse géologique et hydrogéologique du Shale d'Utica et des unités sus-jacentes (Lorraine, Queenston et dépôts meubles), Basses-Terres du Saint-Laurent, Québec. Commission géologique du Canada, Dossier public 7338,

165p.

Sherwood-Lollar B., Frape S.K., Fritz P., Macko S.A., Welhan J.A., Blomqvist R. et Lahermo P.W., 1993. Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and fennoscandian shield rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23–24): 5073–5085.

Smith S.P. et Kennedy B.M., 1983. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 503–515.

St-Antoine P. et Héroux Y., 1993. Genèse du gaz naturel de la région de Trois-Rivières, basses terres du Saint-Laurent, et de Saint-Flavien, Appalaches, Québec, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30: 1881-1885.

Steiger R.H. et Jäger E., 1977. Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo-and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36: 359-362.

Stumm W. et Morgan J.J., 1996. AQUATIC CHEMISTRY, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Third Edition. A WILEY-MTERSCIENCE PUBLICATION JOHN WILEY & SONS, INC. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1005 pp.

Synnott H. et Fenton D., 2005. European Radon Research and Industry Collaboration Concerted Action (ERRICCA 2). An Evaluation of Radon Reference Levels and Radon Measurement Techniques and Protocols in European Countries. Radiological Protection Institute of Ireland, 37p.

Tayyeb Z.A., Kinsara A.R. et Farid S.M., 1998. A study on the radon concentrations in water in Jeddah (Saudi Arabia) and the associated health effects. *Journal of Environmental Radioactivity*, 38(1): 97-104.

Taylor S.W., Sherwood-Lollar B. et Wassenaar L.I., 2000. Bacteriogenic Ethane in Near-Surface Aquifers: Implications for Leaking Hydrocarbon Well Bores. *Environmental Sciences Technology*, 34: 4727-4732.

Torgensen T. et Clarke W.B., 1985. Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^{4}He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5): 1211–1218.

Torgersen T., O'Donnell J., 1991. The degassing flux from the solid Earth: release by fracturing. *Geophysical Research Letters*, 18: 951-954.

Torgensen T., 1980. Controls on pore-fluid concentration of ^{4}He and ^{222}Rn and the calculation of ^{4}He/^{222}Rn ages. *Journal of Geochemical Exploration*, 13(1): 57–75.

Torgersen T., 2010. Continental degassing flux of ^{4}He and its variability. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, Q06002, doi:06010.01029/02009GC002930.

Torgensen T., 1993. Defining the role of magmatism in extensional tectonics: Helium 3 fluxes in extensional basins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012), 98(B9): 16257–16269.

Tran Ngoc T.D., Konstantinovskaya E., Lefebvre R. et Malo M., 2011. Characterization of deep saline aquifers for CO2 storage capacity assessment, Bécancour area, Québec, Canada. *AGU Fall Meeting 2011*. San Francisco, 5 au 9 décembre 2011.

Tremblay A., Roden-Tice M., Brandt J.A. et Megan T.W., 2013. Mesozoic fault reactivation along the St. Lawrence rift system, eastern Canada: Thermochronologic evidence from apatite fission-track dating. *Geological Society of America Bulletin*, DOI: 10.1130/B30703.1.

United States Environmental Protection Agency, Report to Congress: Radon in Drinking Water Regulations, Mai 2012. Office of Water (4607M) EPA 815-R-12-002 (www.epa.gov/safewater).

Vautour G., Pinti D.L., Castro M.C., Barbecot F., Larocque M. et Hall C., 2011. Dating and tracing groundwater resources in central Québec with noble gases, ^{14}C and water chemistry. *AGU Fall Meeting 2011*. San Francisco, 5 au 9 décembre 2011.

Wallace, R. et Morris, H., 1986. Characteristics of faults and shear zones in deep mines. *Pure and Applied Geophysics*, 124(1-2): 107-125.

Warner N. R., Kresse T.M., Hays P.D., Down A., Karr J.D., Jackson R.B. et Vengosh A., 2013. Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of the Fayetteville Shale development, north-central Arkansas. *Applied Geochemistry*, 35, 207–220.

Whiticar M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161: 291-314.

Annexes

Annexe A. Calendrier de réalisation

	2012								2013							
	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août
Identification des puits à échantillonner																
Échantillonnage																
Analyse du Radon																
Analyse des Gaz Rares																
Analyse des Alcanes																
Rédaction des rapports																
Présentation des travaux																

Annexe B. Diffusion des connaissances

ACFAS - Université de Laval, Québec. 6 au 10 mai 2013

Affiche :

Développement et implémentation d'une méthode pour l'analyse de la concentration et signature isotopique des gaz de shale

Anja Moritz *Université Concordia*, Jean-François Hélie *Université Concordia*, Daniele Pinti *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Marie Larocque *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Diogo Barnetche *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Yves Gélinas *Université Concordia*

Des études de terrain récentes ont identifié une nouvelle source de gaz naturel au Québec: le gaz de schiste. Ce gaz se trouve principalement dans le Shale d'Utica situé à une profondeur d'environ 2 km dans les Basses Terres du Saint-Laurent et est le résultat d'une dégradation de kérogène. Les gaz formés par craquage de kérogène sont appelés des gaz thermogéniques et sont principalement composés de méthane, d'éthane et de propane. La présence de failles naturelles dans la roche au-dessus du Shale d'Utica peut causer une migration de gaz qui pourrait contaminer les aquifères qui sont exploités pour la consommation humaine. La contamination des aquifères peut aussi être causée par la migration de gaz biogéniques formés par des méthanogènes dans les zones humides de surface et les sédiments lacustres. Il est donc important de déterminer les concentrations et la source des gaz dans les aquifères des régions concernées avant l'exploration et l'exploitation des gaz de schiste.

Dans le cadre d'un projet soutenu en partie par la *Commission d'étude environnementale stratégique* des gaz de schiste, notre projet consiste à élaborer et implémenter les méthodes nécessaires à l'analyse de concentration et de signature isotopique de ces hydrocarbures dissous dans l'eau. Les analyses des isotopes stables aideront à déterminer leur origine biogénique ou thermogénique, y compris à discriminer entre le gaz de schiste et le gaz conventionnel.

Présentation orale :

Étude sur la présence naturelle et sur l'origine du méthane et des alcanes légers dans les aquifères des Basses-terres du Saint-Laurent, Québec

Daniele Pinti *Université du Québec à Montréal*, Diogo Barnetche *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Marie Larocque *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Yves Gélinas *Université Concordia*, Jean-François Hélie *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Anja Moritz *Université Concordia*, Châtelaine Beaudry *Institut national de la recherche scientifique - Eau Terre Environnement*, Sophie Retailleau *UQAM - Université du Québec à Montréal*

L'UQAM-GEOTOP, l'Université Concordia, l'INRS-ETE et l'Université Laval ont été appelés à conduire une étude sur la présence naturelle d'hydrocarbures (CH_4, C_2H_6 et C_3H_8) dans les eaux souterraines des Basses Terres du St. Laurent dans le cadre de l'évaluation environnementale stratégique sur les shales gaziers. Le but est de 1) mesurer leur concentration dans les eaux ; 2) déterminer leurs sources (thermogénique ou biogénique) ; et 3) modéliser leur migration le long des coffrages des puits. Actuellement, 116 puits ont été échantillonnés dans les bassins des rivières Richelieu, Yamaska, Nicolet, Saint-François et Bécancour entre le fleuve St. Laurent et le piedmont des Appalaches. Le secteur à l'étude correspond au corridor d'exploration des shales gaziers de l'Utica, où plusieurs forages avec fracturation hydraulique ont été complétés. Les concentrations de méthane, éthane et propane ont été mesurées dans l'eau ainsi que la composition isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) et les isotopes des gaz rares (^{4}He, ^{40}Ar et ^{222}Rn). La composition isotopique des alcanes permettra de déterminer l'origine biogénique (argiles du Quaternaire) ou thermogénique (shales du Lorraine et de l'Utica) du méthane. La mesure de l'hélium devrait permettre de déterminer la présence des zones favorables à la migration des fluides et, comparé au radon, de discriminer entre sources locales ou profondes de ses gaz.

Goldschmidt, Firenze, Italie. 25 au 30 Août 2013

Affiche :

Light hydrocarbons and dissolved organic carbon in shallow aquifers of the St. Lawrence Lowlands: concentrations and $\delta^{13}C$ signatures

ANJA MORITZ[1], JEAN-FRANCOIS HELIE[2], DANIELE PINTI[2], MARIE LAROCQUE[2],

DIOGO BARNETCHE[2], YVES GELINAS[1]

[1] Concordia University, 7141 Sherbrooke West, Montreal, QC, H4B 1R6, Canada
anjamoritz@hotmail.com, yves.gelinas@concordia.ca
[2] UQAM, 405 rue Sainte-Catherine East, Montreal, QC, H2L 2C4, Canada
helie.jean-francois@uqam.ca, pinti.daniele@uqam.ca,
larocque.marie@uqam.ca, barnetche.diogo@gmail.com

Recent field studies identified a new source of natural gas in Quebec: shale gas. These gases are mainly found in the Utica Shale and result from kerogen cracking. Gases formed from kerogen cracking are referred to as thermogenic gases and are mainly composed of methane, ethane and propane. Due to the presence of natural faults in the bedrock above the Utica Shale, these gases can migrate and contaminate the shallow aquifers that are exploited for human consumption. Contamination of the aquifers can also be caused by the migration of biogenic gases formed by methanogenic bacteria in surface wetlands and lake sediments. As part of an effort initiated by the Québec *Commission d'étude environnementale stratégique* on shale gases, the project consists in the development and implementation of the methods and the analysis of the concentration and the isotopic signature of these light hydrocarbons and dissolved organic carbon (DOC) in groundwater samples. The stable isotope analyses will help determine the origin of the gas and DOC in these samples, including the discrimination between Utica shale gas and conventional gas. Water samples have been collected from >100 wells in the St. Lawrence Lowlands (Québec, Canada).

Présentation Orale :

Helium isotopic gradients in a catchment basin: Constraining groundwater flow patterns and residence times

D. L. PINTI[1]*, G. VAUTOUR[1], E. ROULLEAU[2], M. C. CASTRO[3] AND Y. SANO[2]

[1]GEOTOP, Université du Québec à Montréal, QC, Canada, (*correspondence: pinti.daniele@uqam.ca)
[2]AORI, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Chiba 277-8564 Japan
[3]Earth and Environmental Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109-1005, USA

Fifty-six groundwater samples were collected for noble gases analysis from Ordovician fractured aquifers and Quaternary granular aquifers at the Bécancour Basin. This is one of several basins collecting waters from the Appalachian Mts and discharging into the St. Lawrence River, between Montreal and Quebec, eastern Canada. Multiple goals were at the origin of this extensive survey. The main goals of this study were to identify groundwater flow paths and to estimate groundwater residence times. In particular, helium was coupled to alcanes (CH_4, C_2H_6, C_3H_8) to identify gas seepage potentially originating in the deeper Utica shales, a local target for shale gas exploration.

Helium isotopic data show the occurrence of three components: atmospheric, i.e., an air saturated water (ASW) origin, tritiogenic and terrigenic. Tritiogenic helium is found both in Quaternary granular and Ordovician fractured aquifers. In the eastern border of the basin, a helium isotopic gradient with depth is observed, from values close to atmospheric $^3He/^4He$ (R) ratio of 1Ra at the surface up to 4.5Ra at 60 m depth. Preliminary minimum 3H-3He ages range from modern to 32 yrs. Waters show radiogenic ^4He concentrations from 10^{-7} to 10^{-5} ccSTP/g, i.e., up to three orders of magnitude higher than ASW. Interestingly, some of these samples contain tritium suggesting that these are young waters enriched by extraformational ^4He (^4He excess). In these two areas, concentration gradients with depth are apparent, suggesting vertical migration of He from deeper horizons. Using an advective-diffusive model, ^4He fluxes were estimated and range from 3.2×10^{-10} to 1.2×10^{-9} mol m² yr^{-1}, flux values that are smaller than the average crustal flux of 1.7×10^{-6} mol m² yr^{-1} but closer to a pure flux from *in situ* production of 2×10^{-9} mol m² yr^{-1}.

GeoMontreal 29 Septembre - 30 Octobre 2013 :
International Association of Hydrogeologists

Présentation orale :

Une étude sur la présence naturelle et sur l'origine du méthane et des alcanes légers dans les aquifères des Basses Terres du St. Laurent, Québec

DANIELE L. PINTI[1], DIOGO BARNETCHE[1], MARIE LAROCQUE[1,2], YVES GÉLINAS[3], RENÉ LEFEBVRE[4], JEAN-FRANÇOIS HÉLIE[1], ANJA MORITZ[3], CHÂTELAINE BEAUDRY[4], SOPHIE RETAILLEAU[1]

1 – GEOTOP & Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du Québec à Montréal, Succ. Centre Ville CP 8888, Montréal, QC, Canada H2X 3Y7. 2 – Centre ESCER, Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du Québec à Montréal, Succ. Centre Ville CP 8888, Montréal, QC, Canada H2X 3Y7. 3 – GEOTOP & Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, 7141 Sherbrooke St. West, Montréal, QC, Canada H4B 1R6. 4 – Institut national de la recherche scientifique (INRS), Centre Eau Terre Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9

Un consortium académique incluant l'UQAM, le GEOTOP, l'Université Concordia, l'INRS-ETE et l'Université Laval a été appelé à conduire une étude dans le cadre de l'évaluation environnementale stratégique sur les shales gaziers de l'Utica dans les Basses Terres du St. Laurent. Les objectives de l'étude sont : 1) détecter la présence naturelle d'hydrocarbures (méthane, éthane et propane) dans les eaux souterraines de la région ; 2) déterminer leur origine (thermogénique ou biogénique) ; 3) modéliser leur migration possible le long des forages utilisé pour l'exploitation des gaz de shale. Dans cette présentation ont se focalisera sur les deux premiers objectives de l'étude. Pour atteindre ces objectifs, 116 puits de particuliers et des municipalités ont été sélectionnés dans les bassins des rivières Richelieu, Yamaska, Nicolet, Saint-François et Bécancour entre le fleuve St. Laurent et le piedmont des Appalaches. Le secteur à l'étude correspond au corridor choisi pour l'exploration des shales gaziers de l'Utica où plusieurs forages avec fracturation hydraulique ont été complétés avant le moratoire imposé par le Gouvernement du Québec. Les concentrations des alcanes (méthane, éthane et propane) ont été mesurées dans l'eau ainsi que la composition isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) et les isotopes des gaz rares d'origine radiogénique (^{4}He, ^{40}Ar et ^{222}Rn). La composition isotopique des alcanes permettra de déterminer l'origine biogénique ou thermogénique du méthane ainsi la présence des inversions isotopiques (isotopic rollover) qui sont caractéristiques des zones productives des shales de l'Utica. La mesure de l'hélium (^{4}He) devrait permettre de déterminer la présence des zones favorables à la migration des fluides et ses mécanismes (diffusion vs advection). L'hélium, comparé au radon (^{222}Rn), devrait permettre de discriminer entre les sources locales ou profondes de ses deux éléments.

Methane, propane and ethane concentrations and $\delta^{13}C$ signatures in shallow aquifers of the St. Lawrence River Valley (Quebec, Canada)

Anja Moritz, Yves Gélinas
GEOTOP and Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada
Jean-François Hélie, Daniele Pinti, Marie Larocque, Diogo Barnetche
GEOTOP and Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, UQAM, Montreal, Quebec, Canada

ABSTRACT
As part of an effort initiated by the Québec *Commission d'étude environnementale stratégique* on shale gas, this project consists of the development and implementation of the methods required for analysing concentrations and isotopic signatures of methane, ethane and propane in the gas phase and dissolved in water. Water samples from shallow aquifers were collected throughout the St. Lawrence River Valley and analyzed for their hydrocarbon concentrations and $\delta^{13}C$ isotopic signatures.

RÉSUMÉ
Dans le cadre d'un projet soutenu en partie par la *Commission d'étude environnementale stratégique* sur les gaz de schiste, notre projet consiste à élaborer et implémenter les méthodes nécessaires à l'analyse de concentration et de signature isotopique du méthane, de l'éthane et du propane en phase gazeuse et dissous dans l'eau. Des échantillons d'eau d'aquifères peu profonds ont été récoltés dans trois régions des basses terres du St-Laurent et leurs concentrations en hydrocarbures ainsi que la signature isotopique $\delta^{13}C$ de ces derniers ont été déterminés.

INTRODUCTION

Recent field studies have identified a new source of natural gas in Quebec: shale gas. These gases are mainly found in the Utica Shale located at a depth of about 2 km in the Lowlands of the St. Lawrence River Valley and are the result of kerogen cracking. Gases formed from kerogen cracking are referred to as thermogenic gases and are mainly composed of methane, ethane and propane. However, kerogen cracking is not the only mechanism by which these gases are formed. Methane can also be generated by methanogenic bacteria under different conditions.

The presence of natural faults or fractures can result in a migration of thermogenic or biogenic gases and can contaminate nearby aquifers that are exploited for human consumption. The $\delta^{13}C$ stable isotope analysis of these gases can help determine their biogenic or thermogenic origin, including the discrimination between Utica shale gas and conventional gas from shallower geologic formations.

The extraction of shale gas uses a method referred to as hydraulic fracturing that consists of pumping fracturing fluids at high pressure into the shale, resulting in its fracture. The fracturing fluids, which contain toxic chemicals such as isopropyl alcohol and isopropanol, can migrate through leaks along the wellbore or through natural faults or fractures, and contaminate shallow aquifers. As the Utica source rock is targeted by energy companies for the exploration and exploitation of shale gas, it is important to assess the baseline gas concentrations and sources before drilling and fracking activities are initiated since this will help identify the source of potential contamination.

Sources of methane

Methane is the main component of natural gas, both conventional and unconventional, and is referred to as thermogenic methane. It is also the main product of methanogenesis (biogenic methane). In order to distinguish between these two sources of methane, $\delta^{13}C$ isotopic signatures are measured.

Biogenic Methane

Biogenic gases are formed near the surface, in immature sediments and soils by methanogenic bacteria that use acetate or carbonate as substrates. They are formed at relatively low temperature and pressure and are depleted in C_{2+} gases. Biogenic ethane and propane concentrations are very low compared to thermogenic sources. Biogenic methane usually has depleted $\delta^{13}C$ ratios ranging from -110 to -50‰ depending on its formation pathway and conditions.

Thermogenic Methane

Thermogenic methane is produced at high temperature and pressure and is a product of coal and/or oil and/or kerogen cracking. Thermogenic gases have higher relative concentrations of ethane and propane compared to biogenic gases. Thermogenic methane is also more enriched in ^{13}C compared to biogenic methane with values ranging from -50 to -20‰, owing to kinetic isotope effects. Previous studies have shown that thermogenic methane is generally more enriched in $\delta^{13}C$ compared to ethane, which is more enriched than propane. However, recent $\delta^{13}C$ analyses have shown a reversal of this trend for

thermogenic gases from the Utica Shale. This reversal has been used to differentiate between the hydrocarbon gases derived from the Utica Shale from those derived from conventional thermogenic gas sources.

Sampling and Analysis

Approximately 130 water samples were obtained from private wells, municipalities and observation wells in the Lowlands of the St. Lawrence Estuary and Appalachia. The dissolved gases were extracted by creating a headspace in the sample bottle and were analyzed by GC-FID to determine the concentrations of methane, ethane and propane, and by GC-IRMS to measure their $\delta^{13}C$ stable isotope signatures.

Results

Of the 130 wells sampled, 117 had detectable concentrations of methane, while 42 and 10 had detectable ethane and propane concentrations, respectively. The average concentration of methane dissolved in water samples was 3.81 mg/L, with a median of 0.09 mg/L and a range of 45.91 mg/L. The $\delta^{13}C$ isotopic signature of methane was determined for 73 samples that contained high enough concentrations of methane to allow this measurement. The isotopic signature of 19 of these wells was >-50‰ (mostly thermogenic methane), and <-64‰ for 31 others (mostly biogenic methane). The highest concentrations of methane were characterized by an important contribution from biogenic sources and were found in samples collected in the Lowlands of the St. Lawrence Valley, whereas samples with a more thermogenic signature generally contained low levels of methane and were found along the Yamaska and Logan fault lines.

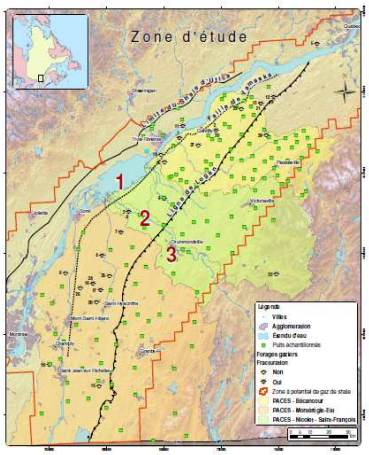


Figure 1. Stations sampled

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the contribution of Sophie Retailleau, Mina Ibrahim and Christine Boucher.

References

Burruss, R.S., Laughrey, C.D. 2010. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: evidence for limits to the stability of hydrocarbons. *Org. Geochem.*, 41: 1285–1296.

Jackson R.B., et al., 2013. Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110 (28): 11250-11255

National Energy Board. 2009. A primer for understanding Canadian shale gas.

Osborn S.G., et al. 2011. Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108 (20): 8172-8176.

Whiticar, M.J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, 161: 291-314.

Affiche :

Methane, propane and ethane concentrations and $\delta^{13}C$ signatures in shallow aquifers of the St. Lawrence Valley

ANJA MORITZ[1], JEAN-FRANÇOIS HÉLIE[2], DANIELE PINTI[2], MARIE LAROCQUE[2], YVES GÉLINAS[1]

[1]*GEOTOP and Concordia University*
[2]*GEOTOP and Université du Québec à Montréal*

Recent field studies identified a new source of natural gas in Quebec: shale gas. These gases are mainly found in the Utica Shale located at a depth of about 2 km in the Lowlands of the St. Lawrence and are a result of kerogen cracking. Gases formed from kerogen cracking are referred to as thermogenic gases and are mainly composed of methane, ethane and propane. Due to the presence of natural faults in the bedrock above the Utica Shale, these gases can migrate and contaminate the shallow aquifers that are exploited for human consumption. Contamination of the aquifers can also be caused by the migration of biogenic gases formed by methanogenic bacteria in surface wetlands and lake sediments. As the Utica source rock is targeted by energy companies for the exploration and exploitation of shale gas, it is important to assess the baseline gas concentrations and sources before drilling and fracking activities are initiated. As part of an effort initiated by the Québec *Commission d'étude environnementale stratégique* on shale gases, the project consists in the development and implementation of the methods required for the analysis of the concentration and the isotopic signature of these light hydrocarbons in gas phase and water samples. The stable isotope analyses will help determine their biogenic or thermogenic origin, including the discrimination between Utica shale gas and conventional gas from shallower geologic formations. In conventional natural gases, methane is depleted in ^{13}C compared to ethane and propane, while this trend is reversed and used as a source indicator for shale gases. Water samples have been collected from >100 wells in the St. Lawrence Lowlands and have been analyzed for concentrations and $\delta^{13}C$ composition.

Présentation orale :

Spatial Distribution of Natural Gas Concentrations and Isotopic Signatures in Shallow Aquifers of the St. Lawrence Lowlands (Québec, Canada)

Diogo Barnetche[1], Daniele L. Pinti[1], Marie Larocque[1,2], Yves Gélinas[3], René Lefebvre[4], Jean-François Hélie[1], Anja Moritz[3], Châtelaine Beaudry[4], Sophie Retailleau[1]

1 – GEOTOP & Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du Québec à Montréal, Succ. Centre Ville CP 8888, Montréal, QC, Canada H2X 3Y7.

2 – Centre ESCER, Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du Québec à Montréal, Succ. Centre Ville CP 8888, Montréal, QC, Canada H2X 3Y7.

3 – GEOTOP & Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, 7141 Sherbrooke St. West, Montréal, QC, Canada H4B 1R6.

4 – Institut national de la recherche scientifique (INRS), Centre Eau Terre Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9

An academic consortium from UQAM, Geotop, Concordia University, INRS-ETE and Laval University has initiated a study as part of the strategic environmental assessment of shale gas production from the Utica Shale in the St. Lawrence Lowlands. The objective of the study is to contribute objective data on 1) the presence of light hydrocarbons (methane and alkanes) in groundwater, 2) the origin of these hydrocarbons (bio- or thermogenic), and 3) migration mechanisms of these gases through gas well casings or natural pathways. These data will be provided through geochemical and numerical modelling methods. Here we will focus on the first two objectives of the project, whereas the study related to the third objective is the object of another paper in the same conference session (Nowamooz et al. 2013). Over one hundred private and public wells were sampled in 2012 south of the St. Lawrence River between Montreal and Quebec City. The area corresponds to the most prospective corridor for gas production from the Utica Shale, which is where several vertical and horizontal exploration wells have been drilled, some of which have already been fracked. The area includes the Richelieu, Yamaska, Nicolet, Saint-François and Bécancour River basins, between the piedmont of the Appalachians and the St. Lawrence River. Water was analyzed for light n-alkane concentrations (CH_4, C_2H_6 and C_3H_8) and carbon isotopic composition ($\delta^{13}C$) as well as for noble gas isotope ratios (^4He, ^{40}Ar and ^{222}Rn). Methane isotopic composition is useful to distinguish biogenic methane produced within the Quaternary deposits from thermogenic methane originating from the deeper Lorraine or Utica shales. To distinguish between the two shale formations, the $\delta^{13}C$ values of the heavier alkanes (C_2H_6 and C_3H_8) were also measured to quantify the isotopic rollover (where heavier gases show lighter $\delta^{13}C$ values) observed in this area as in other shale gas production regions. Noble gases, particularly ^4He, are useful tracers of gas migration and cross-formational fluid flow. ^{222}Rn is a radioactive element of the U-decay chain useful to discriminate between local sources of radiogenic ^4He from deeper sources (for which Rn and He should be decoupled). In this paper, the strategies used for this environmental study are presented along with results on the spatial distribution of hydrocarbons and associated noble gases in the region, which will be detailed in two other papers in this conference (Moritz et al., 2013; Pinti et al., 2013).

Key-words: methane, alkanes, radon, noble gas, shale gas, dissolved gas, groundwater, isotopic signature

Annexe C. Distribution des puits et dépliant distribué aux propriétaires

Zone		Bécancour	Montérégie-Est	Nicolet – Saint-François	Rive-Nord	Total
Puits échantillonnés	Quantité	59	43	24	7	133*
Caractéristiques	Altitude (m)**	118,9	80,9	110	43,9	101
	Profondeur (m)**	38,1	53	37	24	41
	Fracturé	46	36	19	0	101
	Granulaire	12	2	3	7	24
Puits	Privé	41	34	8	0	83
	Municipal	11	0	16	7	34
	d'observation	7	9	0	0	16
Province géologique	Appalaches	29	19	18	0	66
	Basses-Terres	30	24	6	7	67
Maturation Thermique	Épizone	0	2	0	0	2
	Anchizone	4	13	14	0	31
	Condensé	13	5	3	7	28
	Gaz sec	16	12	2	0	30
	Huile	19	4	2	0	25

* 130 échantillons ont été analysés pour les gaz rares et alcanes, respectivement. Néanmoins, lié à des problèmes de raccords pour les gaz rares et donc à l'impossibilité d'échantillonnage à 3 puits, 3 autres puits de notre base de données PACES ont été ajoutés pour les gaz rares, ce qui donne un total de 133 puits pour toutes les analyses confondues.

** Valeurs moyennes

Dépliant distribué aux propriétaires des puits

Comment participer au projet?

Le projet d'évaluation de la présence du gaz à l'état naturel dans l'eau souterraine nécessitera la collaboration des résidents des régions de la Montérégie, du Centre-du-Québec et de de la MRC de Lotbinière.

Les résidents pourront contribuer directement au projet en autorisant l'accès à leur puits pour l'échantillonnage d'eau souterraine.

Pour avoir plus d'information contacter Diogo Barnetche, Agent de recherche – UQAM barnetche.diogo@uqam.ca.



Photo: Daniele Pinti

POUR NOUS JOINDRE

UQÀM

Université du Québec à Montréal
Département de Sciences de la Terre et de l'atmosphère

Diogo Barnetche
Agent de recherche
barnetche.diogo@uqam.ca

Comité de l'évaluation environnementale stratégique sur le gaz de schiste

ees-gazdeschiste.gouv.qc.ca

PROJET D'ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE POUR LA PROTECTION DES EAUX SOUTERRAINES DANS LES BASSES-TERRES DU SAINT-LAURENT



Québec
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs
- Le Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies

UQÀM geotop UNIVERSITÉ LAVAL

Concordia INRS

CONTEXTE

Comme l'a fait ressortir le rapport 273 du BAPE, l'industrie du gaz de schiste au Québec en est à ses débuts et une base solide de connaissances techniques et scientifiques est à construire sur la ressource, notamment en matière de traitement des eaux usées, d'aménagement du territoire ou de cohabitation avec la population. Au printemps 2011, il y a donc eu la création d'un comité qui a pour mandat la réalisation d'une Évaluation Environnementale Stratégique (ÉES).

Ce comité (le CÉES) doit évaluer les impacts et les risques environnementaux de l'exploitation des gaz de schistes. Le CÉES a mandaté une équipe formée de spécialistes universitaires de divers domaines des sciences naturelles pour mieux comprendre la présence à l'état naturel de gaz dans les eaux souterraines des Basses-Terres du Saint-Laurent.

Les résultats obtenus dans ce projet seront remis au CÉES afin que la société québécoise puisse réaliser un débat éclairé sur les questions du développement durable et de la protection des eaux souterraines dans les Basses-Terres du Saint-Laurent.

OBJECTIFS DU PROJET

1) Connaître l'état naturel des eaux souterraines par rapport à la présence de divers types de gaz.
2) Identifier les sources des gaz éventuellement détectés dans les eaux souterraines.

Contexte hydrogéologique du secteur à l'étude

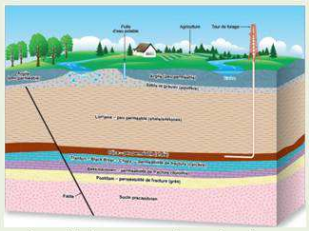


Figure tirée du Rapport 273 du BAPE (2011)

Phases de réalisation

Phase 1 – Août 2012 à Octobre 2012
Réalisation de l'échantillonnage de l'eau souterraine dans la région à l'étude.

Phase 2 – Août 2012 à Avril 2013
Analyse des échantillons en laboratoire.

Phase 3 – Avril à Juillet 2013
Interprétation des résultats des analyses et redaction du rapport d'activités pour le CÉES.

Phase 4 – Août 2013
Présentation du rapport final au CÉES qui fera la divulgation des résultats de la recherche.

Livrables

- Teneur en gaz sur tous les puits d'eau potable échantillonnés.
- Représentation spatiale et graphique des teneurs en gaz sur toute la zone à l'étude.
- Interprétation des sources possibles des gaz eventuellement présents dans l'eau souterraine.
- Modélisation de la migration des gaz vers les aquifères de surface pour éviter la pollution de la nappe par une éventuelle exploitation de gaz de schistes.
- Rapport final sur les travaux.

Annexe D. Liste des équipements utilisés

Laboratoire	Équipement	Phase
Laboratoire d'hydrogéologie de l'UQAM	Sonde Multiparamétrique Hannah HI 9828	Échantillonnage
	Sonde Multiparamétrique WTW Multiline P4	Échantillonnage
	Système de pompage submersible Grundfos Redi-Flo2®	Échantillonnage
	Compteur à scintillation liquide HX-300	Analyse de Radon
Laboratoire Environnemental de Géochimie Organique (LEGO-GEOTOP)	Chromatographe en phase gazeuse GC-FID - Agilent 6890N	Analyse des alcanes
	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un IRMS (GC-IRMS - Agilent 6890N et Spectromètre de masse Isoprime)	Analyse du ratio isotopique des alcanes
Laboratoire de Gaz Rares à Montréal (GRAM)	Ligne d'extraction et purification	Analyse des gaz rares
	Spectromètre de masse quadripolaire Pfeiffer HiQuad 410	Analyse des gaz rares

Annexe E. Résumé des paramètres de calcul des krigeages.

Krigeage - Hélium

Records - 131
Type: Ordinary
Output type: Prediction
Dataset
Trend type – First
Trend removal
Local Polynomial Interpolation
Power: 1
Bandwidth: 0.2
Kernel function: Exponential
Output type: Prediction
Spatial condition number threshold: 5.575067790445441
Searching neighborhood
Type - Standard
Neighbors to include: 30
Include at least: 5
Sector type: Eight
Angle: 0
Major semiaxis : 2.5056071840100085
Minor semiaxis : 2.5056071840100085
Searching neighborhood
Smoothing factor: 0.2
Angle : 0
Major semiaxis: 0.20307912803274888
Minor semiaxis: 0.20307912803274888
Variogram
Semivariogram
Number of lags: 12
Lag size: 0.027345936574998623
Measurement error %: 100
ShiftON: No
Model type
Gaussian
Range: 0.0782850260244086
Anisotropy: No
Partial sill : 916.6787931899063

Krigeage - Méthane

Records - 130
Type: Ordinary
Output type: Prediction
Trend type: Const
Trend removal
Local Polynomial Interpolation
Power: 0
Bandwidth: 0.061371375271150025
Kernel function: Exponential
Output type: Prediction
Searching neighborhood
Type: Standard
Neighbors to include: 15
Include at least: 6
Sector type: Full
Angle: 0
Major semiaxis: 0.4642190889375297
Minor semiaxis: 0.4642190889375297
Searching neighborhood
Type: Standard
Neighbors to include: 15
Include at least: 3
Sector type: Eight
Angle: 0
Major semiaxis: 2.4622925497186654
Minor semiaxis: 2.4622925497186654
Variogram
Semivariogram :
Number of lags: 12
Lag size: 0.20519104580988878
Nugget: 0.9772519269466488
Measurement error %: 100
ShiftON: No
Model type
Stable
Parameter: 0.2
Range: 2.4622925497186654
Anisotropy: No
Partial sill: 0

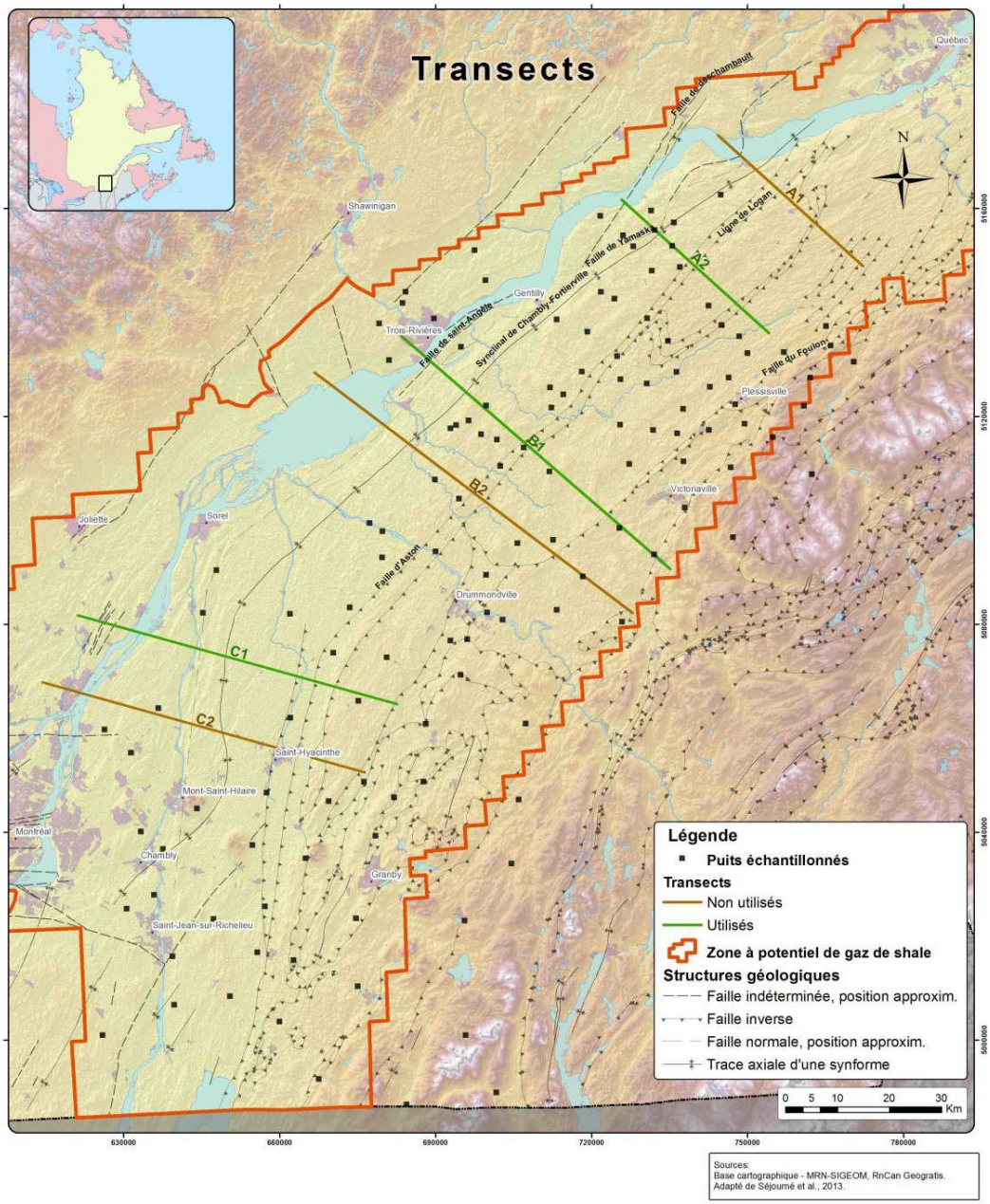
Krigeage Radon

Records: 131
Type: Ordinary
Output type: Prediction
Dataset #
Trend type: Const
-Trend removal
Local Polynomial Interpolation
Power: 0
Bandwidth: 0.07243887268552351
Kernel function: Exponential
Output type: Prediction
Searching neighborhood
Standard
Neighbors to include: 30
Include at least: 3
Sector type: Eight
Angle: 0
Major semiaxis: 0.5488099277475385
Minor semiaxis: 0.5488099277475385
Searching neighborhood
Type: Standard
Neighbors to include: 25
Include at least: 8
Sector type: Eight
Angle: 0
Major semiaxis: 1.1415283664791103
Minor semiaxis: 1.1415283664791103
Variogram
Semivariogram
Number of lags: 12
Lag size: 0.03846047763926777
Nugget: 29.438144535538708
Measurement error %: 100
ShiftON: No
Model type
Spherical
Range: 0.30768382111414216
Anisotropy: No
Partial sill: 0

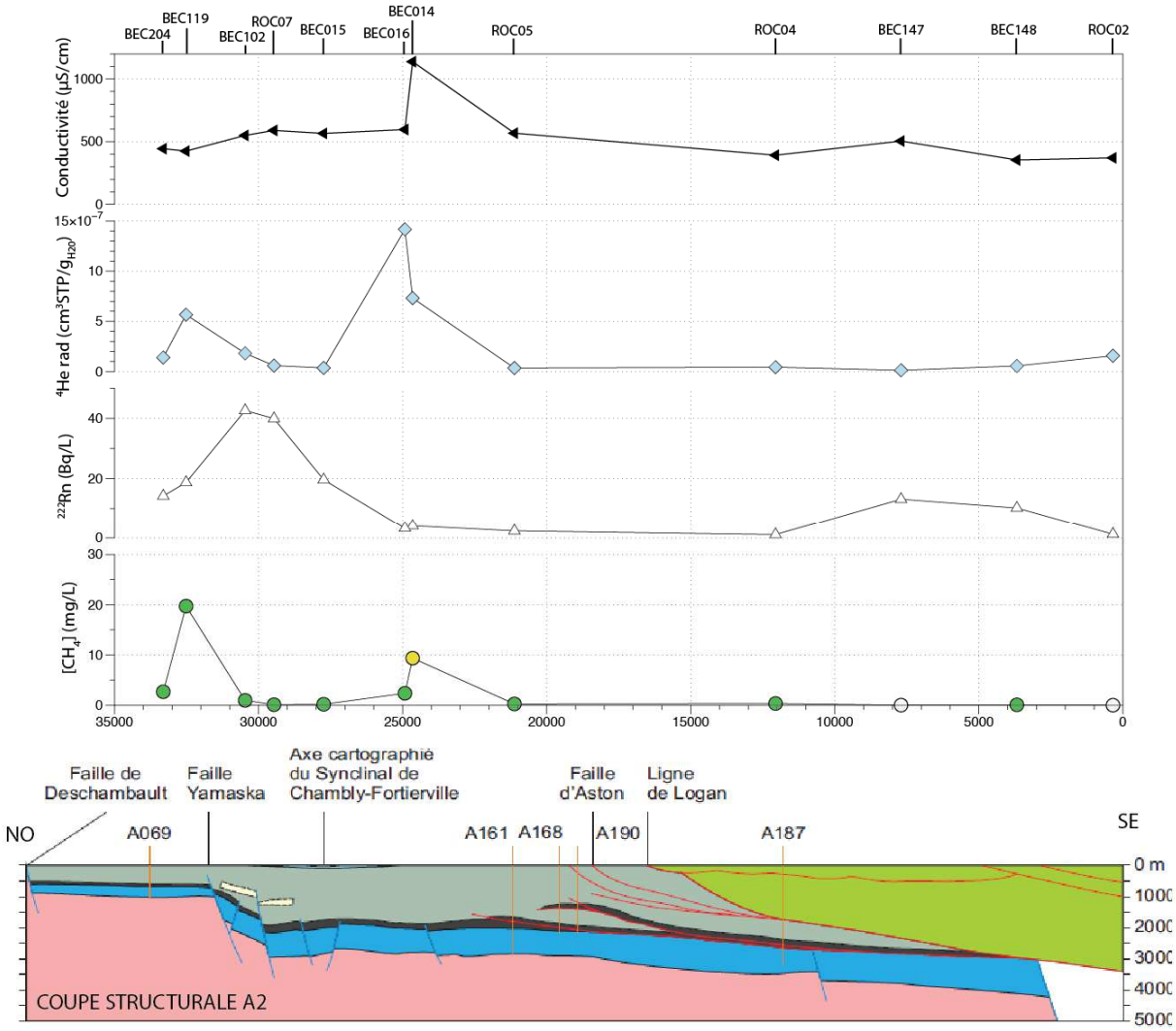
Annexe F. Base de données

Annexe G. Transects

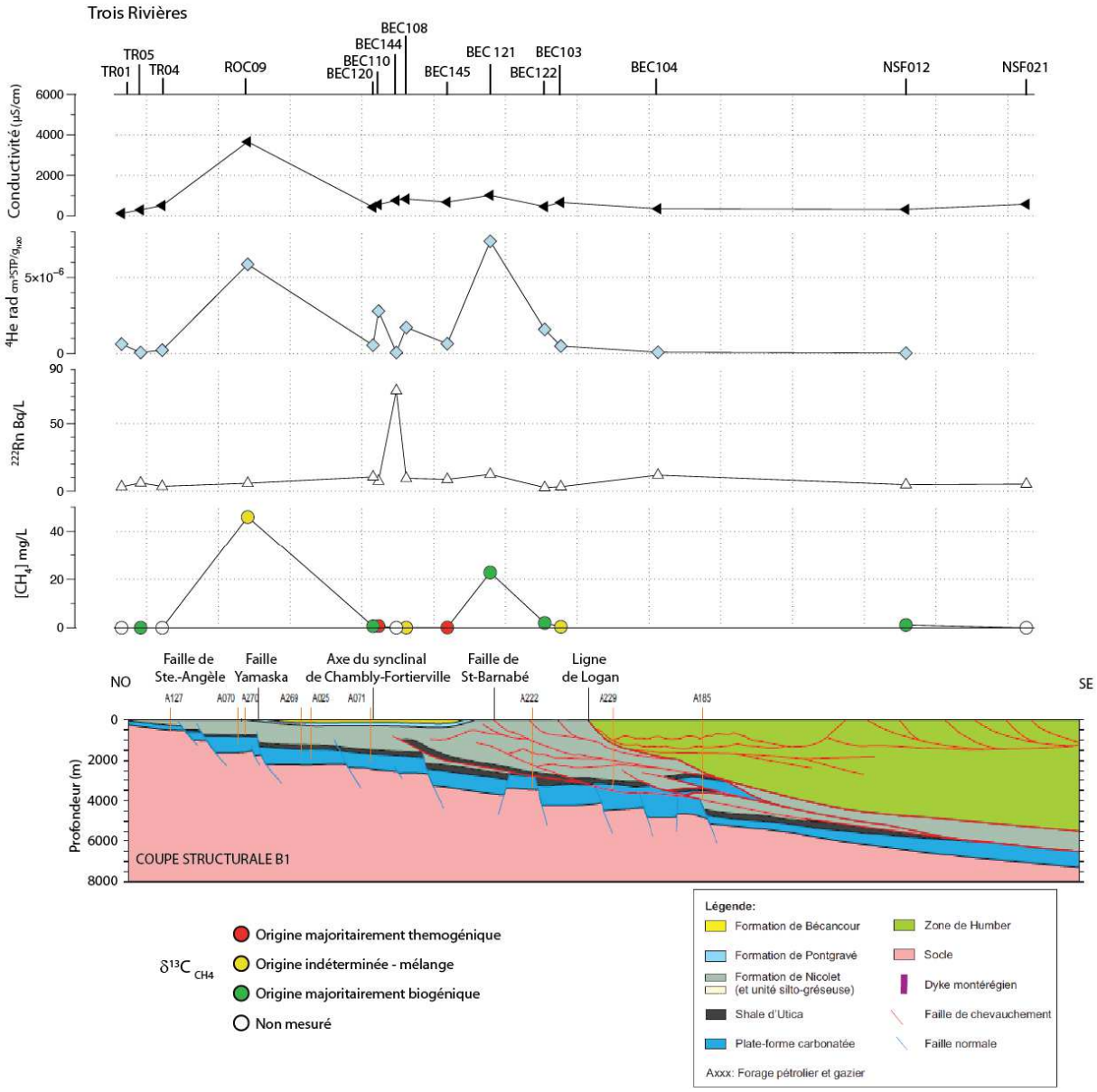
Trois transects ont été réalisés, suivant les coupes structurales intégrées de Séjourné et al. (2013) rapport livré à la commission géologique du Canada. En fonction de la distribution des puits, les transects A2, B1 et C2 ont été sélectionnés.



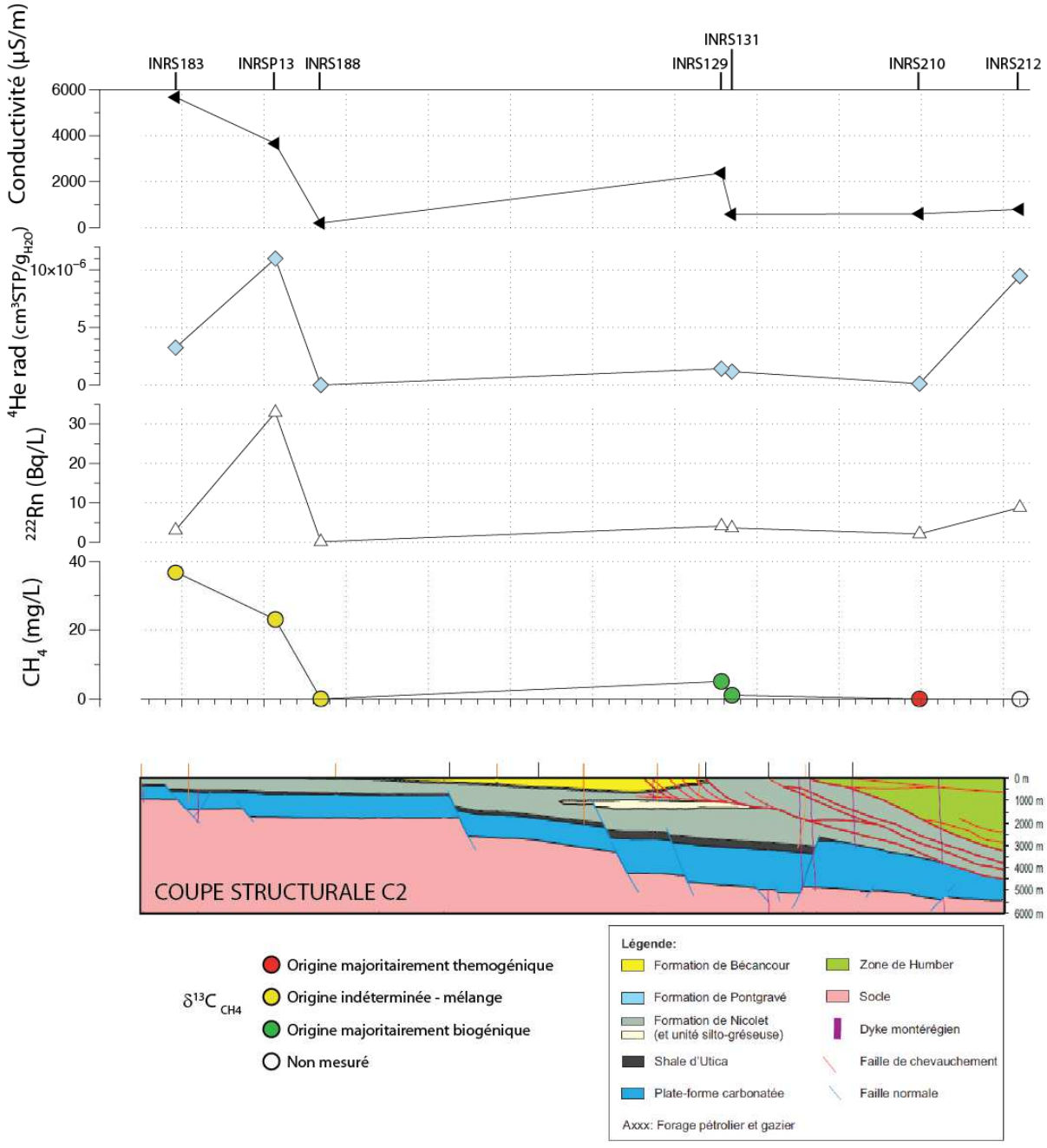
Transect A2


BEC204
BEC119
BEC102
ROC07
BEC015
BEC016
BEC014
ROC05
ROC04
BEC147
BEC148
ROC02
Conductivité (µS/cm)
^{4}He rad (cm^{3}STP/g$_{H2O}$)
^{222}Rn (Bq/L)
[CH$_4$] (mg/L)
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
Faille de Deschambault
Faille Yamaska
Axe cartographié du Synclinal de Chambly-Fortierville
Faille d'Aston
Ligne de Logan
NO
SE
A069
A161
A168
A190
A187
0 m
1000
2000
3000
4000
5000
COUPE STRUCTURALE A2

Transect B1


Trois Rivières
TR01
TR05
TR04
ROC09
BEC120
BEC110
BEC144
BEC108
BEC145
BEC 121
BEC122
BEC103
BEC104
NSF012
NSF021
Conductivité (µS/cm)
6000
4000
2000
0
4He rad cm3STP/gH2O
5x10−6
0
222Rn Bq/L
90
50
0
[CH4] mg/L
40
20
0
NO
SE
Faille de Ste.-Angèle
Faille Yamaska
Axe du synclinal de Chambly-Fortierville
Faille de St-Barnabé
Ligne de Logan
A127
A070
A270
A269
A025
A071
A222
A229
A185
Profondeur (m)
0
2000
4000
6000
8000
COUPE STRUCTURALE B1
δ13C CH4
Origine majoritairement themogénique
Origine indéterminée - mélange
Origine majoritairement biogénique
Non mesuré
Légende:
Formation de Bécancour
Formation de Pontgravé
Formation de Nicolet (et unité silto-gréseuse)
Shale d'Utica
Plate-forme carbonatée
Zone de Humber
Socle
Dyke montérégien
Faille de chevauchement
Faille normale
Axxx: Forage pétrolier et gazier

Transect C2


INRS183
INRSP13
INRS188
INRS131
INRS129
INRS210
INRS212
Conductivité (µS/m)
6000
4000
2000
0
^{4}He rad (cm^{3}STP/g$_{H2O}$)
10×10^{-6}
5
0
^{222}Rn (Bq/L)
30
20
10
0
CH$_4$ (mg/L)
40
20
0
COUPE STRUCTURALE C2
0 m
1000 m
2000 m
3000 m
4000 m
5000 m
6000 m
$\delta^{13}C_{CH4}$
Origine majoritairement themogénique
Origine indéterminée - mélange
Origine majoritairement biogénique
Non mesuré
Légende:
Formation de Bécancour
Formation de Pontgravé
Formation de Nicolet
(et unité silto-gréseuse)
Shale d'Utica
Plate-forme carbonatée
Zone de Humber
Socle
Dyke montérégien
Faille de chevauchement
Faille normale
Axxx: Forage pétrolier et gazier

Annexe H. Concentrations de méthane supérieures à 7 mg/L.

