



Développement d'un cadre méthodologique pour la détection de l'hydrogène naturel dans les aquifères du socle grenvillien du Saguenay-Lac-Saint-Jean à l'aide de puits d'eau souterraine

par Philip-Alex Guay-Hébert

Sous la direction de Julien Walter et Geneviève Bordeleau

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de
Maîtrise ès sciences appliquées (M. Sc. A.) en géologie et génie géologique**

Québec, Canada

© Philip-Alex Guay-Hébert, 2026

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le contexte de la transition énergétique et de l'intérêt croissant pour l'hydrogène naturel (H_2) comme source d'énergie à faible empreinte carbone. La région du Saguenay–Lac-Saint-Jean (SLSJ), située au cœur de la province géologique de Grenville, présente plusieurs caractéristiques favorables à la génération et à la migration de l'hydrogène naturel, notamment la présence de roches riches en éléments radiogéniques, de réseaux de fractures profonds et d'eaux souterraines à forte teneur en matières dissoutes totales. Malgré ce potentiel, la présence d'hydrogène dans les aquifères peu profonds de la région demeure peu documentée, en grande partie en raison des défis méthodologiques liés à l'échantillonnage et à la mesure de gaz faiblement concentrés dans les systèmes aquifères.

L'objectif principal de cette recherche était donc de développer une méthodologie permettant la détection et le suivi de l'hydrogène naturel et des gaz associés dans des puits d'eau souterraine existants. Six puits aménagés dans le socle rocheux fracturé du SLSJ ont été étudiés à l'aide de deux approches complémentaires : une méthode in situ reposant sur l'installation d'un système étanche de tête de puits favorisant l'accumulation des gaz libres, et une méthode ex situ basée sur le dégazage contrôlé d'échantillons d'eau souterraine en laboratoire. L' H_2 ainsi que plusieurs gaz associés (CH_4 , CO_2 , O_2 et N_2) ont été mesurés à l'aide d'un détecteur portable multi-gaz, tandis qu'un échantillonnage à différentes profondeurs a permis d'évaluer la variabilité verticale des concentrations gazeuses. Les deux méthodes combinées permettent 1) un diagnostic rapide de l'existence d'émission d'hydrogène, 2) de valider si les variations temporelles des gaz dans le puits reflètent des processus réels dans l'aquifère, ou des processus microbiens qui ont lieu dans l'eau elle-même, indépendamment des flux dans l'aquifère.

Les résultats montrent que des concentrations mesurables d'hydrogène n'ont été observées que dans les puits présentant les eaux les plus minéralisées, avec des teneurs dépassant 300 ppmv à 30 m de profondeur dans un des sites étudiés. Au-delà de la détection de l' H_2 , l'étude démontre que les puits d'eau souterraine constituent des infrastructures efficaces et peu coûteuses pour l'exploration préliminaire de l'hydrogène naturel. Les travaux mettent également en évidence l'importance des processus d'équilibration gaz–eau, des pertes lors de l'échantillonnage et des réactions biogéochimiques pouvant se produire à l'intérieur même des puits. Le mémoire propose ainsi un cadre méthodologique semi-quantitatif pour le suivi des gaz en aquifère et contribue à l'évaluation du potentiel hydrogénique encore largement inexploré du socle grenvillien au Québec.

Table des matières

Résumé.....	i
Table des matières	ii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures	v
Remerciements.....	viii
Avant-propos	ix
 <u>CHAPITRE 1 - Introduction Générale</u>	 1
1.1 Introduction	1
1.1.1 Formation de l'hydrogène géologique (naturel)	3
1.1.2 Réservoirs et résurgences d'hydrogène connus dans le monde	4
1.2 Problématique et objectifs	12
 <u>CHAPITRE 2 - Présentation de l'article scientifique</u>	 15
Introduction à l'article	16
Résumé.....	17
Abstract.....	19
 1 Introduction	 21
1.1 Study Site	26
1.1.1 Geological context of SLSJ territory	26
1.2 Hydrogeological context of the sampled wells	27
1.3 Characteristics of the sampled wells	29
1.3.1 Geological variations observed between wells	29
 2 Methods	 30
2.1 In situ free gas sampling from sealed wellhead	30
2.2 Ex-situ free gas sampling from degassed groundwater	33
2.3 Gas measurements	35
2.3.1 Groundwater Sample Collection and Transfer	35
2.3.3 Correction of Measured Gas Concentrations	35
 3 Results	 37
3.1 Wellhead Gases (in situ method)	37
3.2 Degassing bottles (ex situ method) - 30 meters sampling depth	41
3.3 Degassing bottles (ex situ method) - Multi-level groundwater & gas sampling.....	43
 4 Discussion	 45
4.1 Gas Flux in Wells	45
4.2 Association of H ₂ with Other Geochemical Indicators in Wells	46
4.2.1 Link Between H ₂ and Salinity	46
4.2.2 Link Between H ₂ and Other Gases	47

4.3	Geochemical Tools for Constraining the Origin of the Measured H ₂	48
4.4	Gas measurements between the different methods	50
4.4.1	Comparison of wellhead (In Situ) and bottle (Ex Situ) Methods	50
4.4.2	Advantages and Limitations of Both Methods	52
5	Conclusion	53
6	References	56
7	Supplementary material	63
7.1	Appendix 1 – Tables of results	63
7.2	Appendix 2 – Images	69
	 <u>CHAPITRE 3 - Discussion</u>	71
3.1	Dynamique des gaz dans les forages	72
3.2	Problématique de la perméation de l'hydrogène	73
3.3	Détermination de l'équilibre du dégazage	74
3.4	Importance du volet expérimental	75
3.5	Complémentarité des approches d'échantillonnage in situ et en laboratoire	78
	 <u>CHAPITRE 4 - Conclusion</u>	80
	 <u>Liste de références</u>	83
	 Projets et discussions complémentaires	92
	<u>ANNEXE 1 - Conception du système de capture des gaz qui émanent des forages.</u>	92
	Montage	92
	Mesure des gaz et protection du système d'échantillonnage	96
	Influence du scellement sur la dynamique des gaz dans les forages	96
	Perméabilité des matériaux utilisés dans les systèmes d'échantillonnage	97
	 <u>ANNEXE 2 - Précisions quant à l'élaboration de la méthode de mesure de dégazage en bouteille.</u>	101
	 <u>ANNEXE 3 - Méthodes existantes de collecte d'échantillons de gaz dans les forages.</u> ...	107
	Méthode # 1 : Bouteille renversée	107
	Méthode # 2 : Ébullition induite par pompage	108
	Méthode # 3 : Cellules de dégazage	111
	Méthode # 4 : Échantillonnage par diffusion des gaz dissous	113
	Méthode # 5 : Analyse des gaz en espace de tête.	116

Liste des tableaux

Chapitre 2

Table 1 : Presentation of degassing bottle results.....	64
Table 2 : Presentation of data for all samples collected using the in-situ drilling method...	65
Table 3 : Presentation of data for all samples collected using the multi-level sampling method in the ch-1 and sm-1 wells.	66

Annexes

Tableau 1 : Calcul du volume d'un cylindre de 152,4 mm (6po) et de 76,2 mm (3po) de diamètre selon la hauteur.	95
Tableau 2 : Concentrations de gaz détectées dans les chambres de dégazage après échantillonnage.	102

Liste des figures

Chapitre 1 et annexes

Figure 1 : Couleur suivant les principaux types de formation de l'hydrogène et des coûts relatifs qui y sont associés.	3
Figure 2 : Effets de la circulation de l'eau souterraine sur son évolution chimique.	6
Figure 3 : Occurrences d'hydrogène naturel dans les cratons précambriens à travers le monde.....	8
Figure 4 : Géologie générale de la région du SLSJ ainsi que les failles fragiles et ductiles répertoriées.....	10
Figure 5 : Dispositif de laboratoire pour expériences sur la génération et la répartition des gaz.	77
Figure 6 : Schéma du système de scellage prévu pour l'échantillonnage.	100
Figure 7 : Taux de dégazage calculé d'hydrogène de l'eau vers l'air en ppm/heure.	104
Figure 8 : Taux d'échange sur une échelle logarithmique (en ppm/heure) en axe y inverse et avec des lignes de tendance exponentielles ajoutées.	105
Figure 9 : Méthode de la bouteille renversée afin de collecter les gaz en phase libre.....	108
Figure 10 : Montage de la méthode de l'ébullition induite par pompage par Browne (2004).	110
Figure 11 : La cellule d'extraction de gaz Oak (gauche) et Maxxam (droite).	112
Figure 12 : Cellule de diffusion des gaz en silicone par Jacinthe et Groffman (2001).	115
Figure 13 : Ensemble d'analyse des gaz en tête de puits de type « possum belly ».	117

Chapitre 2

<i>Fig 1 : Location map of the SLSJ territory in Québec, Canada.</i>	<i>27</i>
<i>Fig 2 : Sample locations displayed on the geological map of the SLSJ region.</i>	<i>28</i>
<i>Fig 3 : Schema of the experimental setup designed for the in-situ wellhead gas sampling method.</i>	<i>32</i>
<i>Fig 4 : A) Gas detector Dräger X-Am 8000 connected to the valves of the sealed wellhead cap. B) In situ free gas sampling from sealed wellhead setup from a dedicated wellhead during the measurement intervals.</i>	<i>34</i>
<i>Fig 5 : In situ gas concentration in the wellheads of wells.</i>	<i>40</i>
<i>Fig 6 : Corrected gas concentrations in the headspace of the degassing bottles, for the different wells.</i>	<i>42</i>
<i>Fig 7 : Results of measurements taken in degassing bottles using multi-level sampling in the ch-1 well (a) and sm-1 well (b).</i>	<i>44</i>
<i>Fig 8 : Full view of the diagram presented in fig. 5.</i>	<i>67</i>
<i>Fig 9 : Full view of the diagram presented in fig. 6.</i>	<i>68</i>
<i>Fig 10 : Bin containing gas sampling bags from the fa-1 well.</i>	<i>69</i>
<i>Fig 11 : Evolution of concentration of free gases (CO₂, CH₄, H₂, O₂) in the headspace of the bottles during preliminary tests.</i>	<i>70</i>

« If a man does not keep pace with his companions, perhaps it is because he hears a different drummer. Let him step to the music he hears, however measured or far away. »

Henry David Thoreau, *Walden; or, Life in the Woods*, 1854

Remerciements

La réalisation de ce mémoire de maîtrise n'aurait jamais abouti sans l'aide, les conseils et le soutien de personnes que je tiens à remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur et ma codirectrice de maîtrise Julien Walter et Geneviève Bordeleau qui ont su me guider pas à pas et m'encourager à travers ce projet qui m'a paru parfois assez difficile. Plusieurs de vos enseignements m'ont servi ici, mais vont aussi me servir plus loin dans la vie et j'en suis vraiment reconnaissant. Vous êtes d'excellents directeurs, inspirants et porteurs d'idées nouvelles. Vous avez su me pousser au-delà de mes limites, me montrant que je suis capable de me rendre jusqu'au bout.

Évidemment, ce projet n'aurait jamais pu se réaliser sans l'aide et le dévouement du personnel de l'UQAC qui ont cru à ce projet. Je tiens plus précisément à remercier Dany Savard et Audrey Lavoie du LabMaTer d'avoir été là comme soutien technique et de m'avoir prêté l'espace et le matériel nécessaire à mes essais en laboratoire. Merci à Patrice Paquette pour avoir machiné mes nombreuses pièces nécessaires à mes montages ainsi qu'à David Noël et Patrice encore pour l'aide à la conception de mes montages.

Je suis reconnaissant à Pape Doudou Tague et à Laura-Pier Perron-Desmeules pour leurs judicieux conseils, encouragements et avis d'amis. Merci aussi Laura-Pier pour ta patience et tes talents de géomaticienne.

Un grand merci aux membres de l'équipe R2EAU qui au cours des semestres et de mes présentations à l'interne, m'ont prodigué de précieux conseils sur la forme et le contenu de mes présentations. Grâce à eux, j'ai grandement perfectionné mes présentations scientifiques.

Sur un plan plus personnel, je tiens à reconnaître l'importance de ma famille et de mes proches qui m'ont soutenu au long de ce parcours. Un gros merci à vous pour m'avoir écouté et conseillé tant au niveau personnel que professionnel. Plus particulièrement, je tiens à remercier mes parents qui m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études de manière bienveillante.

Je suis reconnaissant envers mes camarades de maîtrise qui dont certains m'accompagnent depuis le début de mes études universitaires et avec qui j'ai partagé un quotidien semblable.

Merci à toi, Léa, pour ton support émotionnel et pour tes encouragements qui, soyons honnêtes, m'ont donné le courage d'affronter et de passer à travers les dernières étapes de ce projet : la rédaction et la correction de l'article et du mémoire de maîtrise.

Avant-propos

Ce mémoire est composé d'un article rédigé et soumis pour publication lors de mes études de maîtrise en sciences de la Terre et de l'atmosphère réalisées à l'Université du Québec à Chicoutimi. Il est présenté dans sa version du premier dépôt soumis pour publication dans une revue scientifique et demeure à être revue par les pairs. Dans le cadre de cet article, j'ai conçu et assemblé les montages expérimentaux, réalisé les essais sur le terrain et assuré l'analyse statistique des données. J'ai également rédigé l'article en tant que premier auteur. Le manuscrit initial, tout comme sa version finale, a ensuite été révisé par l'ensemble des coauteurs.

Titre original de l'article : A methodological framework for monitoring natural hydrogen and associated gases in the shallow subsurface using groundwater wells

Titre de l'article traduit en français : Cadre méthodologique pour la surveillance de l'hydrogène naturel et des gaz associés dans les environnements peu profonds à l'aide de puits d'eau souterraine

CHAPITRE 1

Introduction Générale

1.1 Introduction

La transition énergétique mondiale exige de réduire la dépendance aux combustibles fossiles et de développer des sources d'énergie propres, durables et accessibles. Dans cette optique, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique clé, mais sa production industrielle demeure majoritairement issue de procédés émetteurs de CO₂ (Katebah et al., 2022; Sakthivel, 2024). L'hydrogène naturel, produit spontanément par des processus géologiques, représente une alternative prometteuse encore peu explorée (Ellis & Gelman, 2024; Musa et al., 2024; Rasul et al., 2022). Le présent projet s'inscrit dans cette perspective en cherchant à mieux comprendre la présence et l'origine de l'hydrogène naturel dans le contexte du Bouclier canadien, contribuant ainsi à l'évaluation de nouvelles ressources énergétiques durables pour appuyer la transition vers un avenir plus sobre en carbone.

Afin de ralentir les effets aggravants des changements climatiques, il est important de réduire la quantité d'émission de gaz à effet de serre (GES) anthropique à l'échelle globale. Plusieurs industries, incluant l'industrie du transport (extrêmement dépendante du pétrole à l'heure actuelle) devront donc s'adapter à ce changement. Les données d'émissions globales de GES les plus récentes montrent une tendance des émissions provenant du parc automobile comparable aux données prépandémiques, soit un peu plus de 6 gigatonnes (Gt) pour l'année 2023, 8% supérieures aux données de 2015 (IEA, 2023). D'autres sources d'énergies devront être favorisées par les industries afin de diminuer la dépendance au pétrole. Parmi ces ressources, il y a l'hydrogène. Le développement des nouvelles technologies utilisant l'hydrogène comme source d'énergie se fait à grande vitesse, et le taux de l'exploitation de l'hydrogène devra inévitablement croître lui aussi. En réponse à cette

demande grandissante, plusieurs méthodes de production d'hydrogène sont actuellement disponibles et d'autres sont en développement. Elles ont toutes des avantages et des inconvénients à prendre en considération.

La figure 1 donne un aperçu des différentes « couleurs » de l'hydrogène déterminées en fonction de leur méthode de production ainsi que leur coût relatif. Il est fort possible qu'il y ait une augmentation de la demande en hydrogène dans les pays développés d'ici quelques décennies (Rasul et al., 2022). Le taux de production de l'hydrogène devra suivre cette demande grandissante tout en gardant les objectifs de décarbonation de l'atmosphère. Pour concilier la production d'hydrogène avec les objectifs de réduction des émissions de carbone, les industries devront privilégier des formes de production plus durables, telles que l'hydrogène vert, rose, turquoise ou blanc (Arcos & Santos, 2023). L'hydrogène vert, généré par électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité issue de sources renouvelables, correspond aux principes du développement durable puisqu'il ne produit pas d'émissions directes de CO₂. Néanmoins, sa production requiert une quantité importante d'énergie électrique, ce qui en limite pour l'instant la rentabilité à grande échelle. Parmi les différentes sources d'hydrogène, la moins bien connue (en termes de volumes exploitables) demeure encore à ce jour l'hydrogène blanc, c'est-à-dire l'hydrogène produit naturellement par des processus géologiques dans la croûte terrestre. Ce type d'hydrogène est aussi appelé hydrogène naturel.

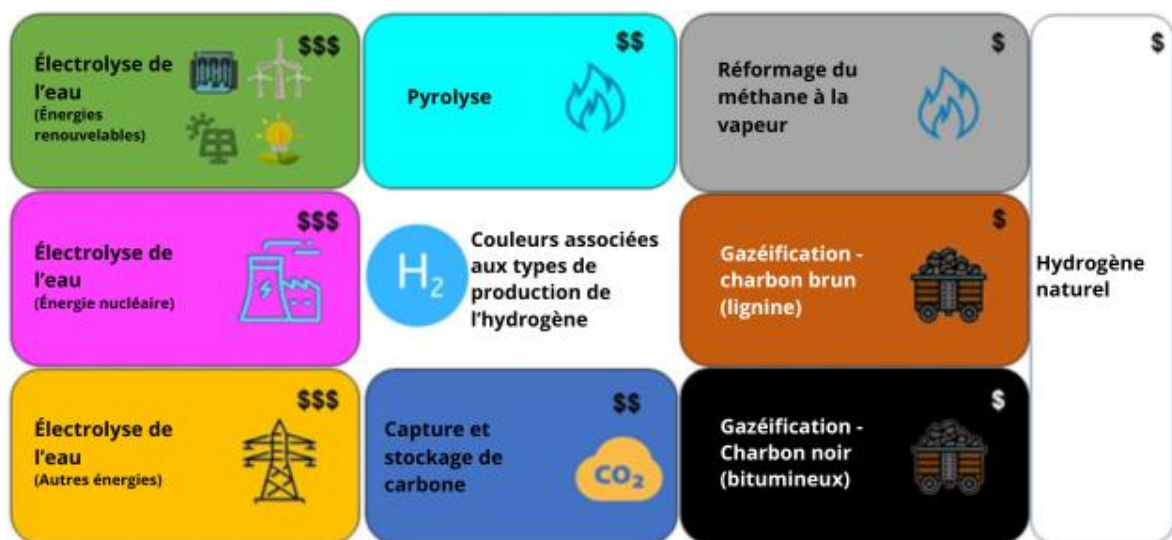


Figure 1 : Couleur suivant les principaux types de formation de l'hydrogène et des coûts relatifs qui y sont associés. Modifiée de Arcos & Santos (2023) libre de droits.

1.1.1 Formation de l'hydrogène géologique (naturel)

L'hydrogène peut être produit à la fois par des processus anthropiques et naturels, ces derniers étant d'origine biotique ou abiotique.

Les processus biotiques correspondent principalement à la production d'hydrogène par l'activité de microorganismes, notamment au cours de la décomposition anaérobie de la matière organique ou lors de réactions métaboliques bactériennes dans certains milieux réducteurs (Rawoof et al., 2021; Wiechmann et al., 2020). Bien que ces processus contribuent localement à la production d'hydrogène, ils ne sont pas considérés dans la recherche sur l'hydrogène naturel à vocation énergétique, car ils produisent généralement de faibles quantités et sont limités à des environnements superficiels (proches de la surface du sol).

À l'inverse, les processus abiotiques regroupent ceux générés directement par des réactions géologiques au sein du socle rocheux. Dans ce contexte, les deux mécanismes principaux de génération de l'hydrogène naturel dans la croûte continentale sont la serpentinitisation et la radiolyse. D'autres processus abiotiques existent, tels que le dégazage mantellique (Kadik & Lukanin, 1985) ou la formation de radicaux libres lors du broyage de la roche (Kita et al., 1982), mais leur contribution globale demeure secondaire.

1.1.2 Réservoirs et résurgences d'hydrogène connus dans le monde

Le réservoir d'hydrogène le plus pur au monde connu à ce jour est celui de Bourakebougou au Mali, avec une teneur approximative en H_2 de 98%, 1% CH_4 et 1% N_2 (Prinzhofer et al., 2018). Ce réservoir a été découvert en 1987 par une compagnie de forage de puits d'eau. Ce n'est qu'en 2010 que la compagnie Hydroma Inc. a débuté l'exploitation de cette résurgence d'hydrogène naturel, toujours en fonction aujourd'hui (Diallo et al., 2022; Maiga et al., 2023). Depuis cette découverte, les études sur les résurgences d'hydrogène naturel n'ont cessé de se multiplier. Des résurgences et des réservoirs ont été trouvés sur chaque continent, de même que dans différents environnements géologiques (Prinzhofer et al., 2018). Parmi les résurgences d'hydrogène connues, il y a le réservoir de Bourakébougou au Mali, le bassin de Sao-Francisco au Brésil, les Îles Kangourou en Australie, les ophiolites des Philippines, le mont Chiméra en Turquie et les puits riches en gaz de Junction city au Kansas (Prinzhofer & Cacas-Stentz, 2023).

Autour des années 1990, des chercheurs ont mené des études sur la présence de gaz dissous dans les eaux souterraines profondes du Bouclier canadien (Fritz et al., 1994; Sherwood Lollar et al., 1988). Les résultats de ces études ont révélé la présence quasi systématique de méthane (CH_4), d'azote (N_2), et d'hélium (He). Quelques échantillons ont aussi montré la présence d'hydrogène jusqu'à des

teneurs d'environ 30 % Vol. Les eaux souterraines profondes (jusqu'à 1000 m) qui ont été récoltées pour ces études provenaient de forages d'exploration. Dans le prolongement de ces travaux, des forages beaucoup plus profonds ont été réalisés à la mine de Kidd Creek, dans le Bouclier canadien, atteignant des profondeurs d'environ 2,4 km (Lollar et al., 2019). Les eaux de fractures échantillonnées à cette profondeur ont révélé une salinité très élevée (jusqu'à ~220 g/L de matière dissoute totale – MDT) ainsi que des teneurs en hydrogène libre moins élevées (~3–4 % vol.), mais toujours significatives (Lollar et al., 2019).

Les eaux souterraines profondes dans ces études correspondent à des saumures, car elles contiennent plus de 32 000 ppm en MDT (Boyd, 2019). En terme général, plus une eau souterraine réside longtemps dans le sous-sol, plus sa teneur en MDT est élevée (Tóth, 1999), car l'eau interstitielle entre graduellement en équilibre chimique avec les minéraux du substrat rocheux. Les processus de dissolution des minéraux primaires, d'échanges ioniques sur les surfaces minérales et, dans certains cas, de précipitation secondaire, contribuent à enrichir progressivement l'eau en éléments dissous et donc à augmenter le taux de MDT. La figure 2 présente le modèle de Tóth (1999), illustrant la circulation des eaux souterraines en cellules locales, intermédiaires et régionales. Ces régimes d'écoulement, contrôlés par la profondeur et le temps de résidence, conditionnent l'évolution géochimique de l'eau.

paragneiss et des granites, issus d'un socle métamorphique profond et ancien. Cette province est une partie plus jeune du Bouclier canadien, dominée par une géologie plus felsique que celle de Supérieur. Ces lithologies, souvent riches en minéraux porteurs d'uranium, de thorium et de potassium, présentent des concentrations élevées en éléments radioactifs naturels. La désintégration de ces éléments favorise la radiolyse de l'eau interstitielle présente dans les fractures du socle, menant à la production d'hydrogène.

Dans ce contexte, la présence étendue de paragneiss dans la province de Grenville suggère un potentiel pour la génération d'hydrogène d'origine radiolytique (Laurin & Sharma, 1975; Gouvernement du Québec, n.d.). Ce potentiel a récemment été souligné dans les rapports d'évaluation du Ministère de l'Économie de l'Innovation et de l'Énergie (MEIE), qui présentent la synthèse la plus complète à ce jour sur le potentiel en hydrogène naturel au Québec selon les caractéristiques géologiques régionales (Séjourné et al., 2024). Malgré cela, la province de Grenville demeure encore largement inexplorée, aucune campagne d'exploration spécifique à l'hydrogène naturel n'y ayant encore été menée.

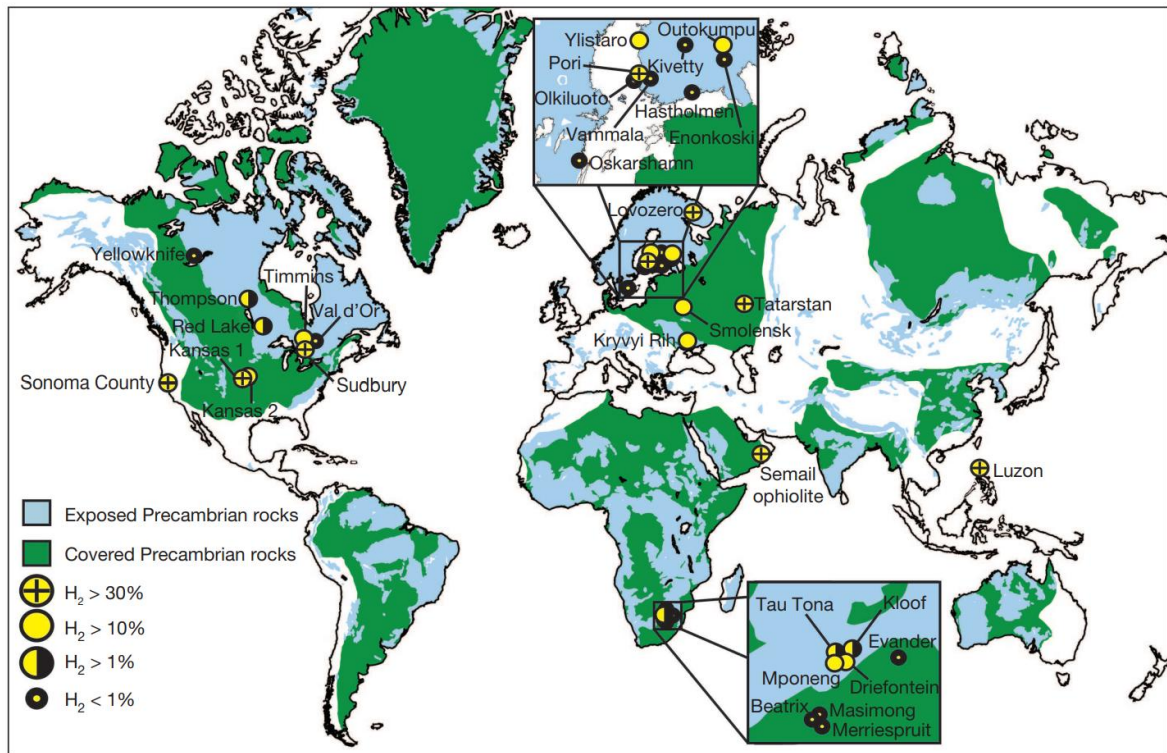


Figure 3 : Occurrences d'hydrogène naturel dans les cratons précambriens à travers le monde (Sherwood Lollar et al., 2014) avec permission.

La région du SLSJ est située dans le cœur de la province géologique de Grenville, dans la partie sud du Bouclier canadien. Tout comme le reste de cette province, son socle cristallin est dominé par des roches métamorphiques et plutoniques, formées lors de l'orogénèse grenvillienne. On y retrouve principalement des paragneiss, des granites, des migmatites et d'autres roches plutoniques altérées à des degrés métamorphiques allant du faciès schiste vert au faciès granulite. Les paragneiss du SLSJ, issus de sédiments riches en minéraux radioactifs, constituent des hôtes favorables à la production d'hydrogène naturel par radiolyse de l'eau (Le Caër, 2011). À cela s'ajoute la présence d'intrusions alcalines et peralcalines, notamment les carbonatites de Crevier et de Saint-Honoré, qui sont connues

pour leurs teneurs anormalement élevées en éléments radioactifs (Hogarth & Horne, 1989; Mathieu et al., 2022).

La figure 4 représente la géologie générale de la région du SLSJ ainsi que les failles et fractures majeures et mineures qui sont présentes dans le socle rocheux. Les failles majeures de la région sont associées à un événement de rifting qui serait arrivé au tardi-grenvillien et constituent les limites du graben du Saguenay. Ces failles majeures sont d'envergure crustale mesurant plusieurs kilomètres de profondeur (Rouleau et al., 2011). Elles pourraient agir comme plomberie souterraine et des fluides pourraient donc circuler le long de ces failles provenant des profondeurs de la croûte et remontant vers la surface (Ngombe et al., 2025).

Ce contexte géologique, combinant roches riches en éléments radiogéniques et un socle fracturé propice à la circulation et au confinement des fluides, fait du SLSJ un laboratoire naturel idéal pour l'étude du potentiel en hydrogène du Grenville.

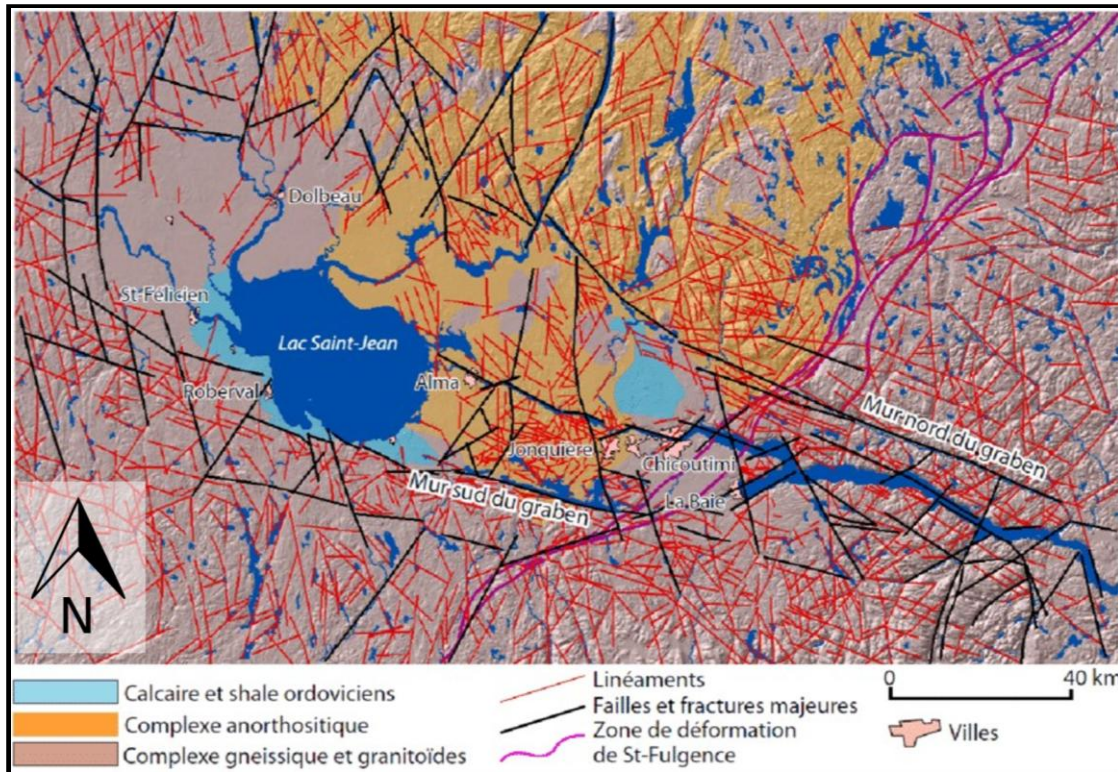


Figure 4 : Géologie générale de la région du SLSJ ainsi que les failles fragiles et ductiles répertoriées (Rouleau et al., 2013) libre de droits.

Les glaciations survenues depuis la formation du socle ont érodé le socle rocheux à la surface du continent, et laissé une importante quantité de sédiments meubles. On retrouve en majorité sur le territoire des sédiments d'origine glaciaire et glaciomarine déposés directement sur le socle (Roy et al., 2011; Walter et al., 2023). À la toute fin de la glaciation Wisconsinienne, les basses terres ont été temporairement enfoncées sous le niveau marin en raison de la charge glaciaire, permettant l'invasion marine et la déposition d'une épaisse couche de sédiments glaciomarins, pouvant dépasser 90 mètres selon certains rapports géologiques (LaSalle & Tremblay, 1978; Roy et al., 2011). Cette couche de sédiments glaciomarins composée de laminations de silt argileux et d'argiles silteuses est beaucoup moins perméable que les sables et les graviers. De ce fait, elle agit comme un aquitard naturel pour

plusieurs aquifères de la région (Leduc, 2016; Roy et al., 2011). Les aquitards créés par cette couche sédimentaire peu perméable représentent un potentiel pour le confinement et la concentration de gaz tels que l'hydrogène dans les aquifères sous-jacents.

La remontée isostatique qui a suivi le retrait de la dernière calotte glaciaire, toujours active aujourd'hui, constitue un mécanisme potentiel susceptible d'avoir modifié récemment la connectivité des systèmes de fractures dans le socle cristallin (Ahlrichs et al., 2023; Kern et al., 2025). La décompaction progressive associée au relâchement des contraintes glaciaires peut entraîner la réouverture de fractures préexistantes ou l'augmentation de leur perméabilité, favorisant ainsi la mise en communication de réseaux de fractures auparavant isolés. Ces réseaux de fractures, restés fermés pendant plusieurs millions d'années, auraient pu permettre l'accumulation lente de gaz réduits, notamment de l'hydrogène produit par radiolyse. La réouverture récente de ces structures pourrait ainsi faciliter la migration ascendante de fluides profonds vers les aquifères superficiels et, ultimement, vers la surface.

La région du SLSJ a des aquifères qui contiennent des eaux salées qui proviennent soit de l'intrusion marine survenue à la fin de la dernière déglaciation, ou encore de saumures diluées du socle précambrien (Walter et al., 2023). Ces eaux à composition chimique très particulière ont été découvertes à la suite d'analyses d'eau potable dans des puits résidentiels. Elles ont comme élément particulier une très forte teneur en MDT pouvant aller jusqu'à 29 600 mg/L les rendant impropres à la consommation humaine (Ngombe et al., 2025). Certaines de ces eaux souterraines ont des signatures chimiques d'eau souterraine profonde, ce qui suggère un temps de résidence long et une circulation lente (Ngombe et al., 2025).

1.2 Problématique et objectifs

La géologie de la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean, caractérisée par une abondance de gneiss et de roches riches en éléments radioactifs, suggère un potentiel favorable à la génération d'hydrogène par radiolyse. La présence de failles majeures associées au graben du Saguenay ainsi que de réseaux de fractures secondaires pourrait permettre la migration de fluides profonds vers la surface. Par ailleurs, certains aquifères de la région contiennent des eaux à forte teneur en MDT, dont la signature géochimique s'apparente à celle de saumures profondes décrites ailleurs dans le Bouclier canadien. Ces caractéristiques indiquent des temps de résidence prolongés et des conditions propices à la production d'hydrogène naturel. Toutefois, la continuité hydraulique entre les zones potentielles de production, les structures de migration et les aquifères superficiels demeure largement incertaine. En particulier, le lien entre les processus de génération de l'hydrogène à grande profondeur et sa présence éventuelle dans les systèmes aquifères peu profonds n'a jamais été démontré dans le contexte du SLSJ.

Dans ce cadre, la remontée isostatique postglaciaire, toujours en cours, constitue un mécanisme plausible pouvant avoir modifié récemment la connectivité des réseaux de fractures du socle cristallin. La décompaction associée au relâchement des contraintes glaciaires pourrait avoir favorisé la réouverture ou la mise en communication de fractures auparavant isolées, permettant ainsi la migration actuelle de fluides et de gaz accumulés sur de très longues périodes. Toutefois, un tel transport vers la surface impliquerait inévitablement des processus de dilution et de mélange avec des eaux météoriques plus récentes, susceptibles d'atténuer significativement les concentrations initiales en H_2 . À ce titre, les teneurs mesurées en surface sont attendues nettement inférieures à celles rapportées en profondeur par Fritz et al. (1994) et Sherwood Lollar (1988), ce qui complique l'interprétation directe des signaux géochimiques.

Malgré ces indices convergents, il n'existe à ce jour aucune certitude quant à la présence effective d'hydrogène naturel dans les aquifères du SLSJ, ni quant au fonctionnement d'un système hydrogène connecté. Il est par ailleurs reconnu que l'hydrogène présent dans les eaux souterraines peut provenir à la fois de processus géologiques et d'activités microbiennes. Ces dernières peuvent produire ou consommer du H_2 à l'échelle locale, apportant aussi une source d'incertitude quant aux quantités d'hydrogène mesurées. Le présent projet vise à évaluer la présence d' H_2 dans les puits d'eau potable, en développant notamment une méthode d'échantillonnage adaptées aux faibles flux gazeux.

L'objectif principal vise à développer, adapter et à valider des protocoles permettant le suivi des gaz libres et dissous dans les puits à l'aide d'un détecteur de gaz portatif, tout en minimisant la perturbation de l'équilibre naturel eau-atmosphère du système. Cette approche méthodologique vise à améliorer la capacité de détection de faibles concentrations et flux gazeux et à donner, en première approximation rapide, une idée de l'origine de l' H_2 , à savoir si ce dernier est plutôt d'origine abiotique ou biotique.

Les objectifs principaux du projet sont :

1. Développer un montage expérimental assorti d'un protocole adapté aux mesures in situ des gaz libres à partir de forages existants en minimisant la perturbation de l'équilibre naturel eau-atmosphère du système;
2. Proposer en première approximation une origine probable à l' H_2 lorsque ce dernier est détecté;
3. Faire le suivi des émissions de gaz libres au fil du temps, dans quelques puits sélectionnés au SLSJ;

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre présente le contexte scientifique, les objectifs du projet et les enjeux liés à la recherche sur l'hydrogène naturel dans les aquifères. Le chapitre 2 contient l'article rédigé en anglais et qui sera soumis à la revue *International Journal of Hydrogen Energy*, lequel regroupe les aspects méthodologiques de l'étude ainsi que les principaux résultats obtenus. Le chapitre 3 propose une discussion élargie des contributions du projet. Enfin, le chapitre 4 expose la conclusion générale du mémoire, qui synthétise les principaux résultats et met en perspective les retombées scientifiques et appliquées de cette recherche.

CHAPITRE 2

Présentation de l'article scientifique

Titre original de l'article : A methodological framework for monitoring natural hydrogen and associated gases in the shallow subsurface using groundwater wells

Titre de l'article traduit en français : Cadre méthodologique pour la surveillance de l'hydrogène naturel et des gaz associés dans les environnements peu profonds à l'aide de puits d'eau souterraine

Journal : International Journal of Hydrogen Energy

Statut : Bientôt prêt à soumettre après derniers ajustements. Soumission prévue à l'automne 2026

Auteurs : Philip-Alex Guay-Hébert^{1,2}, Julien Walter^{1,2}, Geneviève Bordeleau³

1 Département des Sciences Appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Saguenay (Québec), G7H 2B1, Canada

2 Laboratoire de métallogénie et d'hydrogéochimie expérimentale et quantitative (LAMHEQ), Université du Québec à Chicoutimi, Saguenay (Québec), G7H 2B1, Canada

3 Institut national de la recherche scientifique (INRS), Centre Eau Terre Environnement, Québec (Québec), G1K 9A9, Canada

Introduction à l'article

L'article présenté dans ce mémoire s'intègre au cœur du projet de maîtrise et expose les principaux résultats obtenus sur la présence d'hydrogène naturel et des gaz associés dans les aquifères peu profonds du socle grenvillien au SLSJ. Il présente la méthodologie développée pour l'échantillonnage dans les puits et l'analyse des mesures de gaz selon l'évolution des concentrations, ainsi que les interprétations issues des observations de terrain et de laboratoire. L'originalité du travail réside dans l'adaptation d'un protocole expérimental appliqué à un contexte géologique encore peu étudié sous cet aspect. Les résultats mettent aussi en évidence le potentiel hydrogénique du socle grenvillien dans la région du SLSJ. L'article, rédigé en anglais sous le titre « A methodological framework for monitoring natural hydrogen and associated gases in the shallow subsurface using groundwater wells », sera soumis à International Journal of Hydrogen Energy vers l'automne 2026 pour évaluation par les pairs. Cet article a été rédigé en grande partie par Philip-Alex Guay-Hébert, sous la supervision de Julien Walter et Geneviève Bordeleau. Ces derniers ont contribué de manière déterminante à la gestation d'idées, à la révision scientifique, à la structuration du texte et à l'amélioration de la clarté générale du manuscrit.

Cadre méthodologique pour la surveillance de l'hydrogène naturel et des gaz associés dans les environnements peu profonds à l'aide de puits d'eau souterraine

Résumé

L'hydrogène naturel (H_2) suscite un intérêt croissant en tant que source d'énergie potentielle à faible émission de carbone, mais son occurrence et son suivi dans les environnements de subsurface peu profonds demeurent mal contraints, en partie en raison de limitations méthodologiques associées à l'échantillonnage des gaz dans les systèmes d'eau souterraine. Cette étude présente et évalue un cadre méthodologique pour la prospection de l' H_2 naturel à faible profondeur à partir de puits d'approvisionnement en eau souterraine existants et de détecteurs multigaz portatifs, en se concentrant sur les aquifères peu profonds de socle fracturé de la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean, Québec, Canada. L'approche explore la faisabilité d'utiliser des puits ouverts comme points d'observation peu invasifs pour l'occurrence et l'évolution temporelle des gaz dans des systèmes d'eau souterraine régis par des processus d'équilibre gaz–liquide. La méthode proposée ici s'avère surtout utile dans les régions où la méthode de prospection de l' H_2 la plus répandue (insertion de sondes dans le sol) n'est pas possible en raison d'une couverture de sol mince ou simplement absente. Six puits forés dans le socle grenvillien ont été étudiés à l'aide d'approches complémentaires in situ et ex situ, soit (1) un système de tête de puits scellé permettant l'accumulation de gaz libre sur plusieurs semaines, et (2) une méthode de dégazage en bouteille conçue pour évaluer le partitionnement des gaz peu après l'extraction de l'eau souterraine en surface. Un échantillonnage multi-niveaux a également été réalisé dans deux puits afin d'évaluer la variabilité verticale de la composition gazeuse. Les mesures ont ciblé les gaz couramment associés aux systèmes porteurs d' H_2 , notamment H_2 , CH_4 , CO_2 , O_2 et N_2 , à l'aide

d'un détecteur multigaz portatif couramment utilisé au sein de la communauté de recherche sur l'hydrogène naturel. De l' H_2 détectable n'a été observé que dans les deux puits présentant les plus fortes concentrations en matière dissoute totale (TDS), avec des concentrations dépassant 300 ppm en volume à 30 m de profondeur dans un cas. Cependant, la principale contribution de cette étude réside dans l'évaluation méthodologique des approches de suivi des gaz. Un suivi répété a démontré que les détecteurs multigaz portatifs peuvent saisir de subtiles variations temporelles des proportions de gaz et fournir des estimations semi-quantitatives de l'occurrence et des flux de gaz dans les puits. Les mesures ex situ ont été utilisées pour appuyer l'interprétation des observations in situ, en aidant à distinguer les variations temporelles de gaz reflétant des processus aquifères de celles influencées par l'équilibration des gaz, les pertes de transfert et les effets à l'échelle du puits, particulièrement pour les gaz à faible solubilité comme H_2 et CH_4 dans des conditions standards de température et de pression (SATP). Le suivi temporel a en outre suggéré qu'une partie de la variabilité gazeuse observée pourrait refléter des processus redox et microbiens se produisant au sein même du système du puits, plutôt qu'exclusivement des fluctuations des concentrations gazeuses de l'aquifère. Dans l'ensemble, les résultats démontrent le potentiel des puits d'eau souterraine existants en tant qu'infrastructure pratique et économique pour l'exploration et le suivi précoces de l' H_2 naturel. Bien que le cadre proposé doive être considéré principalement comme semi-quantitatif, il offre une approche peu invasive et adaptable pour détecter de subtiles occurrences gazeuses et orienter les futurs efforts d'exploration de l'hydrogène naturel, à condition que des protocoles d'échantillonnage normalisés et les processus géochimiques à l'échelle du puits soient soigneusement pris en compte.

A methodological framework for monitoring natural hydrogen and associated gases in the shallow subsurface using groundwater wells

Abstract

Natural hydrogen (H_2) is gaining attention as a potential low-carbon energy source, yet its occurrence and monitoring in shallow subsurface environments remain poorly constrained, partly due to methodological limitations associated with gas sampling in groundwater systems. This study presents and evaluates a methodological framework for near-surface natural H_2 prospection using existing groundwater supply wells and portable multi-gas detectors, focusing on shallow fractured bedrock aquifers of the Saguenay–Lac-Saint-Jean region, Quebec, Canada. The approach explores the feasibility of using open boreholes as minimally invasive observation points for gas occurrence and temporal evolution in groundwater systems governed by gas–liquid equilibrium processes. The method proposed here proves particularly useful in regions where the most widely used H_2 prospection method (soil probe insertion) is not feasible due to a thin or simply absent soil cover. Six wells completed in the Grenvillian basement were investigated using complementary in-situ and ex-situ approaches, including (1) a sealed wellhead system enabling free gas accumulation over several weeks, and (2) a degassing bottle method designed to evaluate gas partitioning shortly after groundwater extraction at the surface. Multi-level discrete sampling was additionally conducted in two wells to assess vertical variability in gas composition. Measurements targeted gases commonly associated with H_2 -bearing systems, including H_2 , CH_4 , CO_2 , O_2 and N_2 , using a portable multi-gas detector commonly used within the natural hydrogen research community. Detectable H_2 occurred only in the two highest-total dissolved solids (TDS) wells, with concentrations exceeding 300 ppm by volume at 30 m depth in one case. However, the primary contribution of this study lies in the

methodological evaluation of gas monitoring approaches. Repeated monitoring demonstrated that portable multi-gas detectors can capture subtle temporal variations in gas proportions and provide semi-quantitative estimates of gas occurrence and fluxes in wells. Ex-situ measurements were used to support the interpretation of in-situ observations by helping distinguish temporal gas variations reflecting aquifer processes from those influenced by gas equilibration, transfer losses, and well-scale effects, particularly for low-solubility gases such as H₂ and CH₄ under standard ambient temperature and pressure (SATP). Temporal monitoring further suggested that part of the observed gas variability may reflect redox and microbial processes occurring within the well system itself, rather than exclusively fluctuations in aquifer gas concentrations. Overall, the results demonstrate the potential of existing groundwater wells as practical and cost-effective infrastructure for early-stage natural H₂ exploration and monitoring. While the proposed framework should primarily be regarded as semi-quantitative, it provides a minimally invasive and adaptable approach for detecting subtle gas occurrences and guiding future natural hydrogen exploration efforts, provided that standardized sampling protocols and well-scale geochemical processes are carefully considered.

Keywords: Natural hydrogen in aquifers; Subsurface gas monitoring; Hydrogen prospection methods; In-situ gas-measurement techniques; Groundwater–gas interactions.

Introduction

Natural hydrogen (H_2) is attracting growing interest as a renewable energy resource, particularly because of its low carbon footprint potential and its presence in a variety of geological settings (Knez & Zamani, 2023). H_2 is produced continuously in the Earth's continental crust by a variety of natural processes, the three main ones responsible for its formation being (i) redox reactions between Fe^{2+} and H_2O , also known as serpentinization (Holm et al., 2015; Sleep et al., 2004), (ii) radiolysis of water (Le Caër, 2011; Lin et al., 2005A; Lin et al., 2005B), and (iii) organic maturation (Boreham et al., 2023; Lévy et al., 2023; Lin et al., 2005; Moretti et al., 2024). Other mechanisms are also suggested, such as outgassing from the mantle into the continental crust (Kadik & Lukanin, 1985), pyritization in volcanic context (Arrouvel & Prinzhofer, 2021), and the formation of free radicals by rock grinding (Kita et al., 1982; Lefeuvre et al., 2025), although their role is generally considered less significant (Milkov, 2022). Recent estimates suggest a H_2 generation capacity of 0.36 to 2.29×10^{11} g H_2 in the Precambrian lithosphere, opening up prospects for its exploitation in continental environments (Sherwood Lollar et al., 2014).

The production of H_2 at depth leads to the migration of this gas to the surface or its trapping in natural reservoirs (Ferrando et al., 2025; Nicoletti et al., 2025). Until now, only one exploitable geological H_2 gas reservoir has been documented among many natural H_2 seepages around the world, i.e. the Bourakébougou reservoir in Mali (Maiga et al., 2024). Other known (unexploited) natural H_2 seepages include the São Francisco Basin in Brazil, the Kangaroo Islands in Australia, the ophiolites of the Philippines, Mount Chimera in Turkey and the Junction City gas wells in Kansas (Prinzhofer & Cacas-Stentz, 2023). Although accumulations of natural H_2 have been identified in various geological contexts, its migration and accumulation processes remain poorly understood (Langhi & Strand, 2023; Zgonnik, 2020). In a crystalline basement, gas migration is essentially controlled by

the interconnectivity of fractures (Sherwood Lollar et al., 2007). In this context, fractured rock aquifers could play an underestimated role in the transport and natural degassing of H_2 and other dissolved gases towards the surface. Unsealed boreholes drilled into the rock connect the rock fractures to the atmosphere, inducing an equilibration process that results in the degassing of fluids contained in these fractures (Coveney Jr et al., 1987).

The gases most frequently encountered in groundwater include CH_4 , N_2 , CO_2 , H_2S , O_2 , Ar and Rn (Morais & Ryan, 2023). Although less common, H_2 can also be detected in aquifers, such as in deep (up to 1000m) briny groundwaters in a southern part of the Canadian Shield (Fritz et al., 1994; Sherwood Lollar et al., 1988). Saline groundwater, usually found at great depths, is sometimes also detected at shallow depths ($< 100m$) in aquifers, including in the lowlands of the Saguenay-Lac-Saint-Jean (SLSJ) region (Walter et al., 2023), suggesting a possible association with natural H_2 . However, no study about the presence of natural H_2 in shallow aquifers has yet been published in this area.

Current methods for subsurface H_2 prospection mainly concentrate on measurements of H_2 and associated gases in shallow soils (typically 50-100 cm depth), using a porous-end probe and a portable multi-gas detector (Prinzhofer et al., 2019). These methods allow good ground coverage in a time-efficient manner, but are criticized for their lack of clarity, since H_2 fluxes vary significantly over time and space, potentially leading to hasty or misleading interpretations (Aimar et al., 2023). These methods rely on the presence of sufficient soil cover to allow probe insertion, a condition that is not always met in Precambrian terrains such as the Canadian Shield, where bedrock is frequently exposed or covered only by a thin, discontinuous till layer (Salsabili et al., 2021). Furthermore, the ongoing production and consumption of H_2 by microorganisms in the shallow subsurface complicates the identification of a geological signal from near-surface measurements (Cascone et al., 2025; Gregory

et al., 2019). Indeed, microbial activity is generally more significant in the root zone than in deeper geological strata (Ghiorse & Wilson, 1988; Roscioli et al., 2021). Extending sampling depth to several meters (up to 7 m) has been attempted, with results remaining comparable to shallower measurements, suggesting the additional effort may not be worthwhile (Patino et al., 2024). Conversely, gas fluxes are also sometimes measured directly at the soil surface using soil gas chambers, which have been widely applied in agricultural studies for decades (Anthony et al., 1995; Collier et al., 2014; Zaman et al., 2021). However, because these chambers are installed at the soil surface, the measured H_2 fluxes may be disproportionately influenced by microbial activity in the root zone, potentially masking deeper geological contributions. Consequently, while porous probes and surface chambers can help delineate areas of elevated H_2 , the measured values can be substantially affected by near-surface microbial reactions, complicating their interpretation in terms of deep geological sources.

Despite these constraints, portable multi-gas detectors have proven effective for measuring in situ free-phase H_2 in shallow soils, providing a low-cost and rapid detection method once the device is acquired (Mainson et al., 2022; Patino et al., 2024). The use of these handheld devices is growing among scientific teams conducting field studies. While measurement precision is lower than with conventional laboratory instruments, it remains appropriate for the intended purposes and allows for efficient field campaigns. The in situ measurements avoid sample preservation constraints, as H_2 easily leaks out of most types of convenient containers.

In this study, we leverage the use of these portable detectors in a complementary approach, by investigating dissolved H_2 and other gases in shallow aquifers, more specifically using existing water well infrastructure, which is widespread in several rural environments. Sampling can be done using:

1) existing water supply wells, typically privately owned and supplying individual houses, 2) an existing network of monitoring wells, often government-owned, or 3) dedicated monitoring wells drilled at targeted locations for a given natural H_2 project. All these well types provide direct access to shallow underground environments through which deep-seated gas may percolate, and offer untapped potential for passive gas monitoring. However, with such an approach, careful consideration must be given to the constraints associated with sampling dissolved low-solubility gases.

Private wells are widespread in many rural areas and may offer good spatial coverage, however their submersible pump with associated tubing/wiring and pressure reservoir cause degassing of low-solubility gases such as H_2 , making them poorly suited for direct H_2 sampling. Inserting a second, low-flow pump (appropriate for dissolved H_2 sampling) directly in the well risks entangling and damaging owners' system, and is therefore not advisable. In contrast, environmental monitoring wells allow the use of low-flow pumps, but existing networks are often more sparse — for example, the province of Quebec, Canada, houses a network of around 270 government-owned monitoring wells, against a several hundred thousand private wells (Patenaude et al., 2020).

A previously reported comparison of dissolved versus wellhead gas (focusing on CH_4) demonstrated that free gases in the wellhead provide valid estimates of dissolved gases in aquifers (Humez et al., 2016), though that study did not allow quantification of free-phase gas fluxes escaping from unsealed wellheads. This is particularly important for H_2 , as it is more volatile and chemically reactive than CH_4 , and therefore more susceptible to losses and transformations in the well and after sampling. In this study, we propose the design of a sampling apparatus that allows monitoring free-phase H_2 in the wellhead of water wells used as private wells for drinking water. To allow adequate sampling for H_2 , the apparatus proposed here seals the wellhead to prevent the escape of highly

volatile gases, while allowing the pressure in the wellhead to remain the same as atmospheric pressure with the help of a pressure equilibration bladder which double-duties as a gas sampling bag. This bag prevents the alteration of natural degassing from the groundwater that would occur if pressure was allowed to build up in the wellhead as a result of sealing. The setup is simple to install and allows repeated wellhead free gas measurements over time, with little work involved in subsequent campaigns, as once the caps and bags are in place, the gas detector can be connected and disconnected easily. We conducted such wellhead gas monitoring in six shallow wells.

Water samples were collected using a low-flow pump and subsequently stored in exsolution bottles in the laboratory. Exsolved gases were then monitored over time using the same portable gas detector to determine whether the temporal variations observed in wellhead gases resulted from variable outgassing from the aquifer or from biogeochemical transformation processes occurring within the well water itself, independently of aquifer outgassing processes. Soil samples were also collected at the base of the monitored wells for comparison purposes.

More specifically, this paper: 1) presents the proposed sampling apparatus and the (semi-quantitative) gas fluxes measured in situ over time in the 6 wells, 2) reports the minimum time that was required to reach equilibrium necessary for representative measurements in these wells, and 3) compares gas concentrations over time in the wellhead with concentrations exsolving from water that has been isolated from the well, therefore providing insights into the processes responsible for temporal variations. Hence, the results from this exploratory project not only shed light on the possible presence of geological natural H_2 in the SLSJ region of Quebec, Canada, but may also lay the foundations for alternative methods of H_2 prospecting in the shallow subsurface in areas where water is supplied through private wells.

1.1 Study Site

1.1.1 Geological context of SLSJ territory

The study takes place in SLSJ region, Quebec, Canada (Fig. 1), which is located at the heart of the allochthonous part of the Grenville geological province, in the Canadian Shield. The surface geology is predominantly felsic, characterized by migmatitic paragneisses to the west of Lac-Saint-Jean (LSJ), the anorthositic suite of LSJ to the northeast with intrusions of mangerite and charnockite scattered all around it, and granites to the southeast of LSJ (Gouvernement du Québec, n.d.; Walter et al., 2018). The SLSJ region also features major faults to the north and south of the lowlands (partly visible on Fig. 1), related to a Late-Grenvillian rifting event, forming the boundaries of the Saguenay graben (Rouleau et al., 2011). These major faults characterize the region's topography by a drastic separation of highlands and lowlands. These crustal-scale faults could act as underground conduits, promoting the upwelling of deep-seated fluids (Ngombe et al., 2025; Walter et al., 2023; Walter et al., 2018).

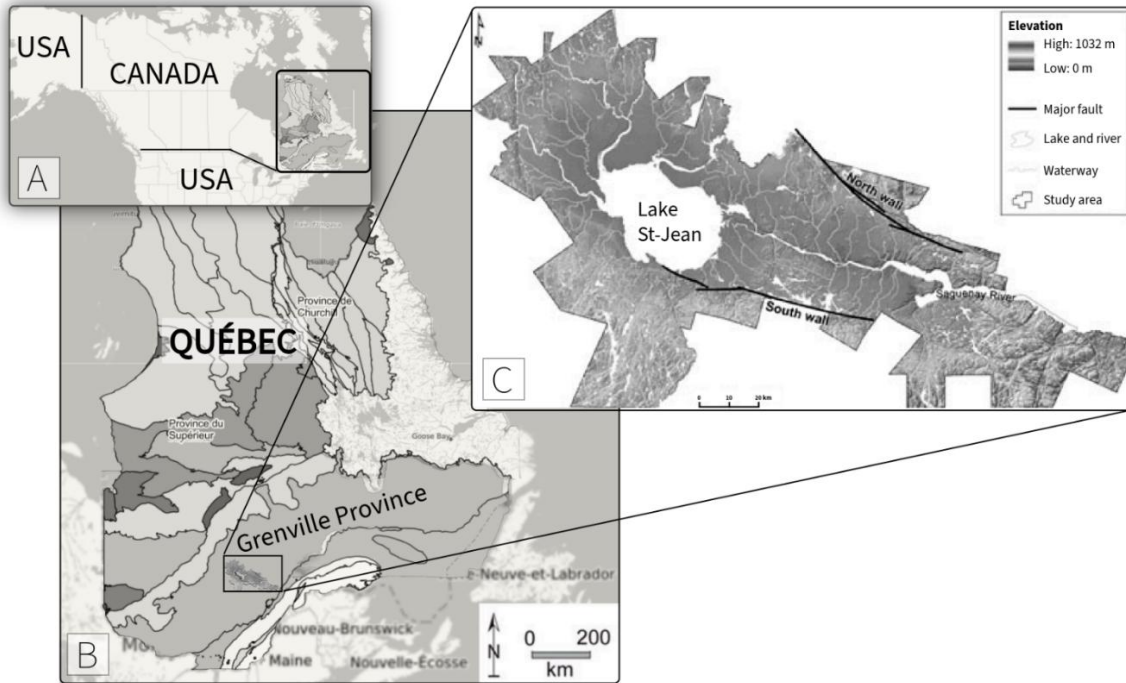


Fig. 1 Location map of the SLSJ territory in Québec, Canada. Modified and remixed from Walter et al. (2018). A) Map of Canada with parts of United States of America (USA) separated by black lines. The Québec Province is located in the eastern part of Canada and is highlighted by a transparent square with black contours. B) Map of the general geology of the Québec Province. The Grenville geological province is in the southern part of the Québec Province. C) Topographical map of the SLSJ territory.

1.2 Hydrogeological context of the sampled wells

Two main types of aquifers are found in SLSJ region; fractured rock aquifers, which have low primary porosity, where water circulation is mainly controlled by fractures and faults, and quaternary sedimentary aquifers, which are composed of tills, fluvio-glacial sands and deltaic and marine deposits (Rouleau et al., 2011). The aquifer productivity is highly dependent on the bedrock fracturing and on

the thickness and permeability of the quaternary deposits. The presence of saline waters at unusually shallow depths suggests hydraulic connections with deeper basement reservoirs containing ancient groundwater (Ngombe et al., 2025; Walter et al., 2023).

Six shallow (36 - 153 m) wells were sampled in this study (Fig. 2). They are each located in a different municipality, and their names represent a short form of the municipality name. One of the well (CH) is a private homeowner well; the others (SM, VT, MT, LA, FA) are owned by the provincial government. They were drilled in the context of a major province-wide set of studies on groundwater knowledge acquisition called “PACES” (CERM, 2013).

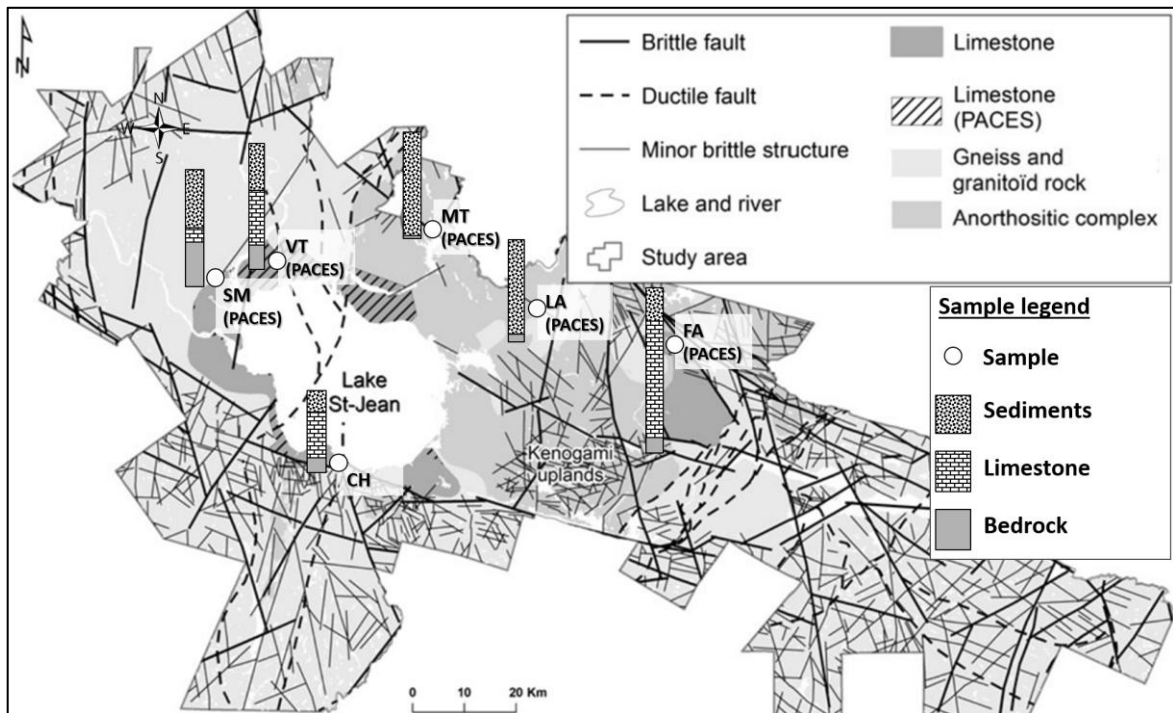


Fig. 2 Geological map of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region including sample locations, modified and remixed from Walter et al. (2018). The locations of the six sampled wells are represented by white dots. Government monitoring wells

drilled for the PACES projects are specified. A column indicating the approximate geology and the proportional depth of the wells is indicated to the left of each sample (not to scale).

1.3 Characteristics of the sampled wells

All sampled wells are open to bedrock and are free of daily pumping activity. Indeed, even the homeowner well is not used for drinking water sourcing, due to the salinity of the water. The wells were selected mainly based on availability to sample, absence of regular pumping, and the intentional representation of various salinity levels (105 mg/L to >35 000 mg/L total dissolved solids - TDS), lithology, as well as the presence of fine sediments (glacial clays) above the bedrock. All wells have an internal diameter (ID) of 15.88 cm and an iron casing running from above ground surface, through the unconsolidated sediments, into approximately the first meter of bedrock. The depth of the wells varies between 36 and 153 m, and the height of the water table from the top of the well casing varies between 4.8 and 14.8 m. Measurements are referenced from the top of the well to account for the total air column within the well, including the volume contained in the above-ground casing, the height of which varies between wells.

1.3.1 Geological variations observed between wells

A conceptual model of the stratigraphy of each selected well is presented in Fig. 2. The CH-1, FA-1, SM-1 and VT-1 wells cross a layer of carbonate rock before reaching crystalline bedrock. The FA-1 well traverses 24 m of glaciomarine sediments consisting of sand and clay before reaching a grey Ordovician limestone formation. This well reaches bedrock at 111 meters, which is composed of chloritized anorthosite. The VT-1 well traverses 57 meters of glaciomarine and deltaic deposits, followed by 68 meters of limestone with some local schistosity, before reaching the granitic basement in which the aquifer is located. The SM-1 well crosses 70 meters of glaciomarine and deltaic

sediments, followed by 12.3 meters of limestone above the granitic basement. The CH-1 well intersects around 8 meters of sandy sediment, followed by 20 meters of limestone. Data on the exact nature of the limestone, basement and depth of contact are incomplete for this well. The LA-1 well crosses 62 meters of fluvioglacial sediments, with grain size decreasing with depth (i.e. sands and gravels at the surface, towards silts and clays at depth). Finally, the MI-1 well traverses almost 80 meters of sediments composed mainly of fine sands and silty clays, before reaching a pink granitoid basement.

2 Methods

Two sampling methods were used for this study – (1) the (in situ) sealed wellhead method for free gas sampling, and (2) the (ex situ) degassing bottle method for dissolved gas sampling.

2.1 Design of the Wellhead Sampling Apparatus

Conventional water wells are closed by a lid which is not hermetically sealed, allowing the wellhead gases to escape. Here, we have designed a system to hermetically seal the wellhead to allow the accumulation of free gasses exsolving from the groundwater (or conversely, the dissolution of atmospheric gases into the groundwater). Unlike conventional well caps, which maintain gas partial pressures equal to that of the atmosphere through screened openings, this apparatus completely isolates the air column of the wellhead from the atmosphere, while allowing the wellhead to remain at atmospheric pressure to prevent pressure buildup resulting from degassing, which would then affect exsolution rates (Fig. 3).

Once the well is sealed, gas exchanges are governed by gas-water equilibrium, resulting in a gradual re-equilibration between dissolved gas concentrations in groundwater, and free gas

concentrations in the wellhead air column. The underlying assumption is that certain dissolved gases (H_2 , CH_4 , O_2 , CO_2 among others) are not at equilibrium between groundwater and the wellhead air, and will partition between the two phases until equilibrium is reached according to Henry's law (Sander, 2023).

The experimental system comprises an airtight cap, PVC tubing and two gas sampling bags (Fig. 3, Fig. 4A and Fig. 4B). The cap consists of two aluminum discs, which compress a rubber gasket using zinc-plated steel screws. Two high density polyethylene (HDPE) valves connect the tubing, ensuring air circulation between the well and the sampling bags. The tubes (internal diameter (ID): 3.18 mm; external diameter (ED): 6.35 mm; length: 1300 mm) connect the well to the bags in series, which have a volume of 10 L each. As 20 L gas sampling bags were unavailable, two 10 L bags were used instead; a single 20 L bag would have been preferred to reduce setup complexity. Before installation, the bags are each pre-filled with 5 L of atmospheric air. These gas sampling bags, half-filled, exert negligible air pressure within the system and act as a buffer reservoir, maintaining the pressure inside the well at atmospheric conditions. This compensates for volume variations resulting from changes in temperature, water level, or aquifer degassing.

Data from the Quebec government groundwater monitoring network were used to evaluate seasonal groundwater-level fluctuations in the SLSJ region (Gouvernement du Québec, 2025). Groundwater level data from monitoring wells located within the study area were compiled and analyzed by the authors for the period corresponding to the planned sampling campaign (June to September). This analysis showed that groundwater level variations did not exceed 0.5 m during the considered period. For a standard 152.4 mm (6-inch) diameter water well, a 0.5 m change in water level corresponds to an air volume displacement of approximately 9.12 L. To accommodate such

variations while preventing overfilling or complete collapse of the gas sampling bags, the total volume of the sampling bags was deliberately chosen to be at least twice this calculated air displacement (20 L).

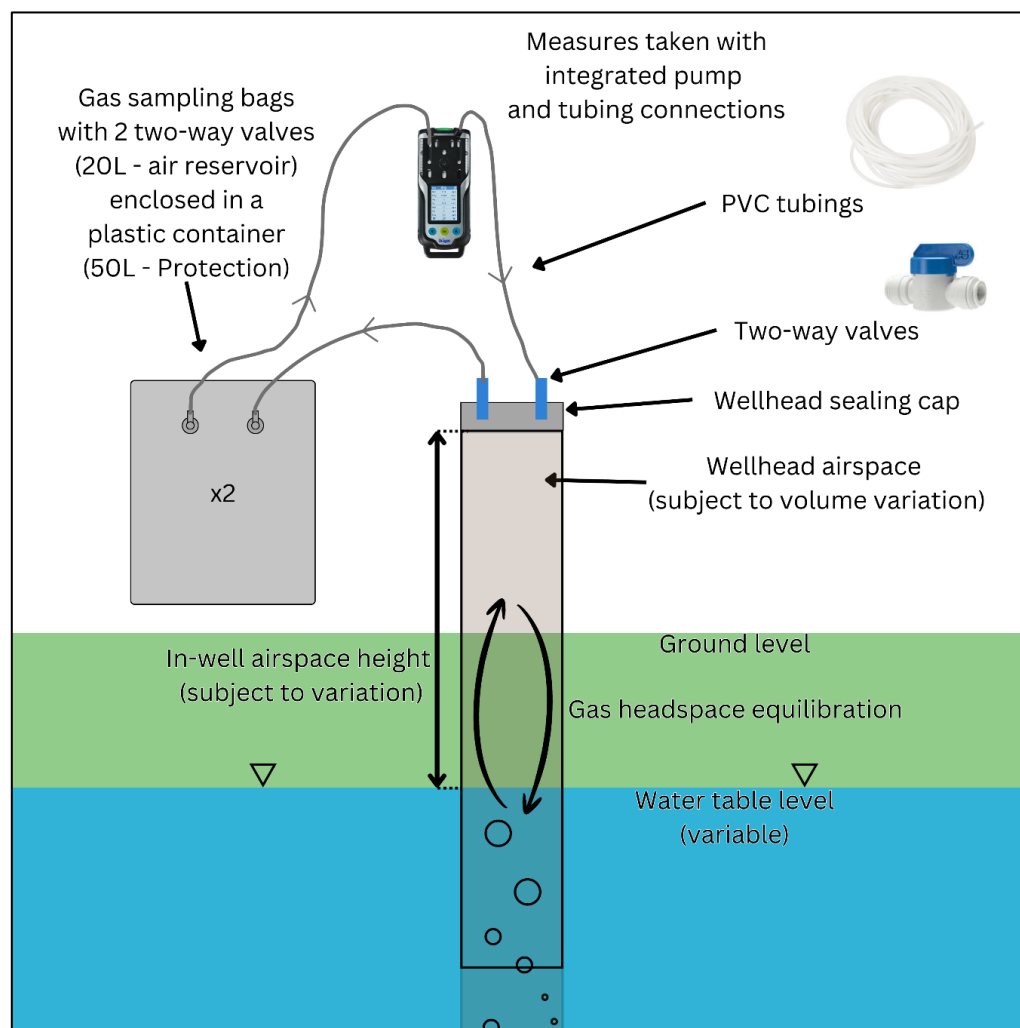


Fig. 3 Schema of the experimental setup designed for the in situ wellhead gas sampling method. See Fig. 4 for pictures of the experimental setup.

2.2 Field Wellhead Free Gas Measurements (in situ)

Sampling campaigns took place weekly during a five to six-week period. The comparison of the gas volume contained in the bags before and after deployment provided a direct means to assess whether the well was producing or consuming free gas, or remaining in a near-steady-state condition during the monitoring period. Even small gas fluxes could be monitored across a multi-week period. The air volume in the bags was carefully measured by emptying the bags with a 200 ml graduated syringe, on site, during the disassembly. Along with the air volume difference inside the bags, ambient temperature inside the well, atmospheric pressure, and groundwater level were recorded at the start and end of the sampling event to allow estimating the corrected air volume variation contained in the well.

Then, in situ measurement of the various free-phase gases (CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2) were conducted, where the inlet and outlet of the gas detector were connected respectively to a valve on the air-tight cap and to one of the sampling bags. Once the connections were secured, the valves were opened, and the gas detector circulated the air with its pump at a flow rate of 0.35 L/min, enabling a reading of the gas concentrations present in the well.

The gas measurements were conducted using a Dräger (Lübeck, Germany) X-Am 8000 gas detector (Fig. 4A), equipped with the following sensors: H_2 0-2000ppm (detection limit: 10 ppm, resolution: 5 ppm, Electrode type: electrochemical [XS EC]), H_2 0-4 Vol % (detection limit: 0,02 Vol %, resolution: 0,01 Vol %, Electrode type: electrochemical [XXS H_2]), CH_4 0-100 % LIE (detection limit: 2 % LIE, resolution: 1 % LIE, Electrode type: Infrared), CO_2 0-5 Vol % (detection limit: 0,1 Vol %, resolution: 50 ppm, Electrode type: Infrared), O_2 0-5 Vol % (detection limit: 0,1 Vol %, resolution: 0,1 Vol %, Electrode type: electrochemical [XXS O_2]).

The detector is fitted with an internal air pump and two inlet and outlet nozzles (ID.: 3.18, ED.: 6.35 mm, length: 0.2 m). The measurement mode is continuous, but as each sensor has its own response time (all under 60 seconds), minimum and maximum values are recorded within a 30-second interval, 60 seconds after the valves are opened.

A full calibration of the CO₂ sensor was carried out before the 5 weeks sampling campaign. The other sensors were calibrated in the open air before each series of measurements to ensure accurate reading.



Fig. 4 A) Gas detector Draeger X-Am 8000 connected to the valves of the sealed wellhead cap. B) In situ free gas sampling setup from a dedicated wellhead during the measurement intervals (without the gas detector connected).

2.3 Laboratory exsolved gas measurements (ex situ)

2.3.1 Groundwater Sample Collection and Transfer

To distinguish aquifer outgassing from well-related biogeochemical processes, groundwater samples were collected in hermetically sealed degassing bottles and exsolved gases were monitored over time. Similar to the method of Banks et al. (2017), this approach minimizes gas loss by limiting depressurization during sampling. However, the origin of the observed gases and the mechanisms responsible for their production will remain hypothetical and will not be conclusively demonstrated in this study. First, groundwater was withdrawn from each well at a 30-m depth using a downhole pump (Solinst 425-D) that enables discrete sampling with a precision of ± 0.25 meters. Furthermore, in the SM-1 and CH-1 wells, which were the only sites where significant H_2 concentrations were detected in the wellhead, multi-level groundwater sampling was conducted, at several depths spaced generally 10 or 15 meters apart, to assess the vertical variability in dissolved gases in these wells. This groundwater sampling was done at the beginning of the in situ free gas sampling manipulation.

Upon reaching the surface, the water was rapidly transferred to a 1.1 l-L HDPE degassing bottle fitted with two HDPE two-way valves.

2.3.2 Degassing Experiments

Once closed, the bottle was kept in the laboratory at standard ambient temperature and pressure (SATP – 20°C, 1 atm) to allow degassing until gas-water equilibrium was reached in the closed system. The time required to reach equilibrium in the bottle headspace, and therefore to start

monitoring, was estimated from preliminary tests carried out with three groundwater samples from wells other than the six wells studied here but located in the same region, which were collected as part of another investigation (See supplementary Fig. 11). Following these preliminary tests, it was decided to set the timing of repeated gas measurements in our degassing bottles at time steps of approximately 100, 120, 150, 280 and 640 hours. Upon making the gas measurements, the gas detector was connected to the valves to allow direct, closed-loop measurement of gases in the bottle headspace.

2.3.3 Correction of Measured Gas Concentrations

To minimize variability in gas loss associated with differences in water transfer time from the pump to the sampling bottle, a maximum transfer time of 120 s was established. . This resulted in different quantities of water collected in the degassing bottles, ranging from 200 ml to 450 ml, with a fixed total volume of 1110 ml per bottle. This variability affected the volume of air available for degassing, thus influencing the concentration of gases measured in the gas phase. Since gases are distributed between the air and water phases according to their solubility (dictated by Henry's law), a difference in air volume can lead to significant deviations in measured concentrations, even if the dissolved gas concentrations in the water were initially similar (Sander, 2023).

To ensure comparability of results between samples, a correction was applied to all measured concentrations, reducing them to a standardized ratio of 500 ml water and 610 ml air (total volume 1110 ml). The corrected concentration (C_c) for a given gas was calculated from the measured concentration (C_m), the actual air volume in the bottle's headspace ($V_{\text{air, actual}}$), and the standardized air volume ($V_{\text{air, std}}$) of 610 ml, according to equation 2:

$$C_c = C_m \times \frac{V_{air,actual}}{V_{air,std}} \quad (2)$$

where $(V_{air,actual}) = 1110 \text{ ml} - V_W$, with V_W corresponding to the volume of water measured in the bottle. This linear correction assumes that the total quantity of gas degassed in the headspace is proportional to the volume of water, and that the gas is uniformly distributed in the gas phase at the time of measurement.

The same correction has been done for the in situ method since all wells have a different water table height, thus a difference of wellhead volume. The data have been corrected to the mean wellhead volume.

3 Results

3.1 Wellhead Gases (in situ method)

For the in situ method, gas measurements were taken during installation, then weekly over a period of 4 to 5 weeks. H_2 was detected only in the SM-1 and CH-1 wells, while CH_4 was detected in all wells except CH-1 and MI-1. O_2 and CO_2 were detected in all wells, and the evolution of gas concentrations over time differed between the wells (Fig. 5).

The SM-1 well exhibited the highest H_2 concentrations, with a maximum of 158 ppm (Fig. 5A). The maximum CH_4 concentration in this well was 226 ppm. H_2 and CH_4 concentrations show a similar pattern, with an increase in the first two weeks (338 hours), followed by a decrease thereafter. O_2 dropped drastically, then steadily from 20.89% to 14.7% after 4 weeks (652 hours). CO_2

concentrations also dropped steadily from 595 ppm to 390 ppm. The trends suggests that CO₂ and O₂ concentrations would continue to fall if the experiment continued after the 4th week.

In the CH-1 well (Fig. 5B), the H₂ concentration increased to a maximum of 20 ppm after 2 weeks (337 hours), then decreased slightly thereafter. No CH₄ was detected, and O₂ concentrations remained at 20.89% throughout the experiment. CO₂ concentrations increased in the first week from 491 ppm to 560 ppm and stabilized at around 370 ppm thereafter.

In the FA-1 well (Fig. 5C), no H₂ was detected, O₂ dropped from 20.89% to 20.10% in the first 96 hours of degassing, CO₂ concentration decreased from 600 ppm to 520 ppm within a week (192 hours), then stabilized. CH₄ concentrations rose steadily, reaching over 750 ppm after 5 weeks (863 hours). It should be noted that the FA-1 well is the only tested well where a gas outflow was clearly identified. Indeed, it was estimated that approximately 12 liters of gas escaped from the well and inflated the gas sampling bags (See section 0).

In the VT-1 well (Fig. 5D), H₂ was also below detection limit. O₂ remained stable at 20.89% for the first 2 weeks (352 hours), then gradually decreased to 20.37% after 4 weeks (667 hours). The rate of CO₂ outgassing was higher in the first week (186 hours), with concentrations rising from around 500 ppm to 1100 ppm. This outgassing rate subsequently decreased thereafter but kept increasing to 1525 ppm. The trend in CH₄ concentrations followed that of CO₂ for the first 2 weeks but declined slightly after week 3 (522 hours), then rose again after 4 weeks, reaching a maximum concentration of 817 ppm. The trend in CO₂ and CH₄ concentrations shows that equilibrium has not been reached, as concentrations of both gases continue to rise.

In the MI-1 well (Fig. 5E), H₂ and CH₄ remained below detection limits throughout the experiment. O₂ concentrations stayed stable at 20.89%, while CO₂ increased rapidly during the first 100 hours, reaching over 2500 ppm, before gradually declining to around 1500 ppm by the end of the monitoring period.

In the LA-1 well (Fig. 5F), no H₂ was detected, and CH₄ concentrations remained near or below detection limit. CO₂ concentrations rose sharply from ~600 ppm to nearly 17 000 ppm over the monitoring period, while O₂ concentrations dropped steadily from 20.89% to 16.88%. This inverse trend between CO₂ and O₂ indicates an active and ongoing degassing process, potentially reflecting microbial or geochemical activity releasing CO₂ within the well. The continuous increase in CO₂ with no sign of stabilization suggests that equilibrium was not reached during the experiment.

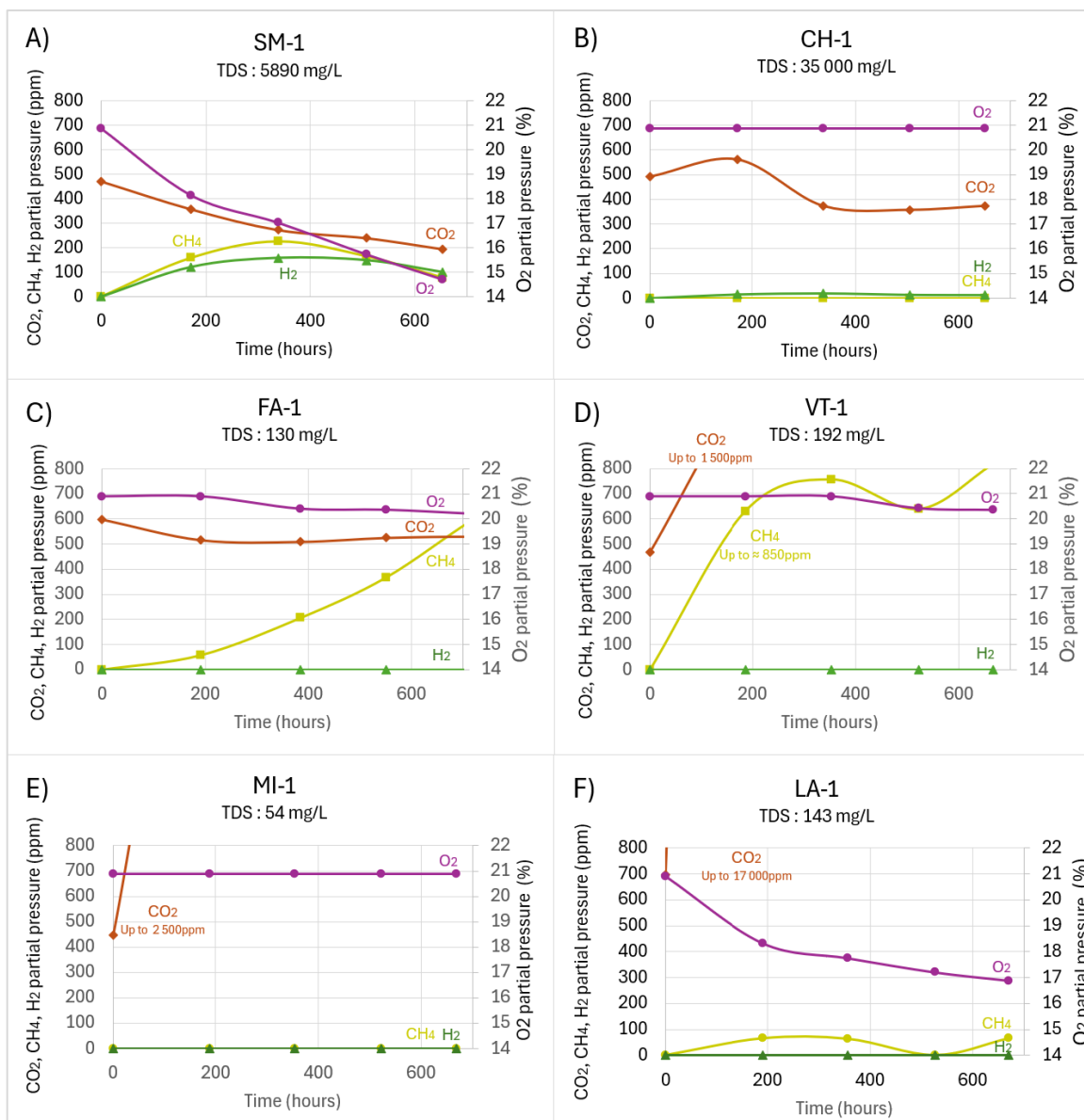


Fig. 5. In situ free gas concentration in wellheads of the following wells; A) SM-1 ; B) CH-1; C) FA-1; D) VT-1; E) MI-1 and F) LA-1. The TDS content of the water in the wells is shown at the top of each graph. Time on the x-axis represents the number of hours since the tight well caps were installed. Concentrations on the y-axes are expressed as ppm Vol. for CO₂, CH₄, H₂ and % Vol. for O₂ as this gas is found in much higher concentration than the other measured gases. The diagrams are presented in full view in supplementary materials.

3.2 Degassing bottles (ex situ method) - 30 meters sampling depth

In the degassing bottles, an equilibrium of dissolved gases is reached, in most cases, after approximately 120 hours (Fig. 6). Subsequent measurements not only confirm the gas-water equilibrium state but also highlight the appearance of additional gas production and consumption mechanisms. Results on Fig. 6 are shown for the same representative wells as on Fig. 5 except for the FA-1 well which was not sampled due to the presence of oils at the surface of the water.

The SM-1 sample is the most H₂-productive sample in the series, with maximum concentrations just over 360 ppm (Fig. 6A). CH₄ concentrations are also high, reaching around 880 ppm. By contrast, CO₂ concentrations are depleted compared with ambient air, with minimum values close to 200 ppm. This is the only well in the sample set to show CO₂ depletion in the degassing bottles. A decrease in O₂ concentration was also observed, from 20.89% to 20.41% after 120 hours. The CH-1 sample is the only other one for which measurable H₂ concentrations are detected using the degassing bottle method in the laboratory (Fig. 6B). H₂ concentrations reach a maximum of 14 ppm after 104 hours of degassing, before dropping below detection limit after the 120 hours. This sample is also enriched in CH₄ and CO₂, with maximum concentrations of 160 ppm and 2300 ppm, respectively. In contrast, O₂ concentrations remained stable at 20.89% throughout the experiment. The LA-1 sample is the second most CO₂-rich (Fig. 6C). Measurements taken after 120 hours show that CO₂ concentrations increase from 4500 ppm to 5600 ppm. CH₄ concentrations decreased from 360 ppm to 120 ppm, and O₂ concentrations decreased from 20.89% to 20.21%, only after the estimated 120-hour degassing period. In the MI-1 sample, there is a slight increase in CO₂ and CH₄, from 600 ppm to 760 ppm and from 0 ppm to 69 ppm, respectively (Fig. 6D). H₂ measurements remain below the detection limit for all measurements before 300 hours. The measurement taken after 644 hours of degassing revealed an H₂ concentration of 17 ppm. After 300 hours, CH₄ concentrations begin to decrease. However, CO₂

concentrations continue to rise steadily. Finally, O₂ concentrations remain constant throughout the experiment at 20.89%.

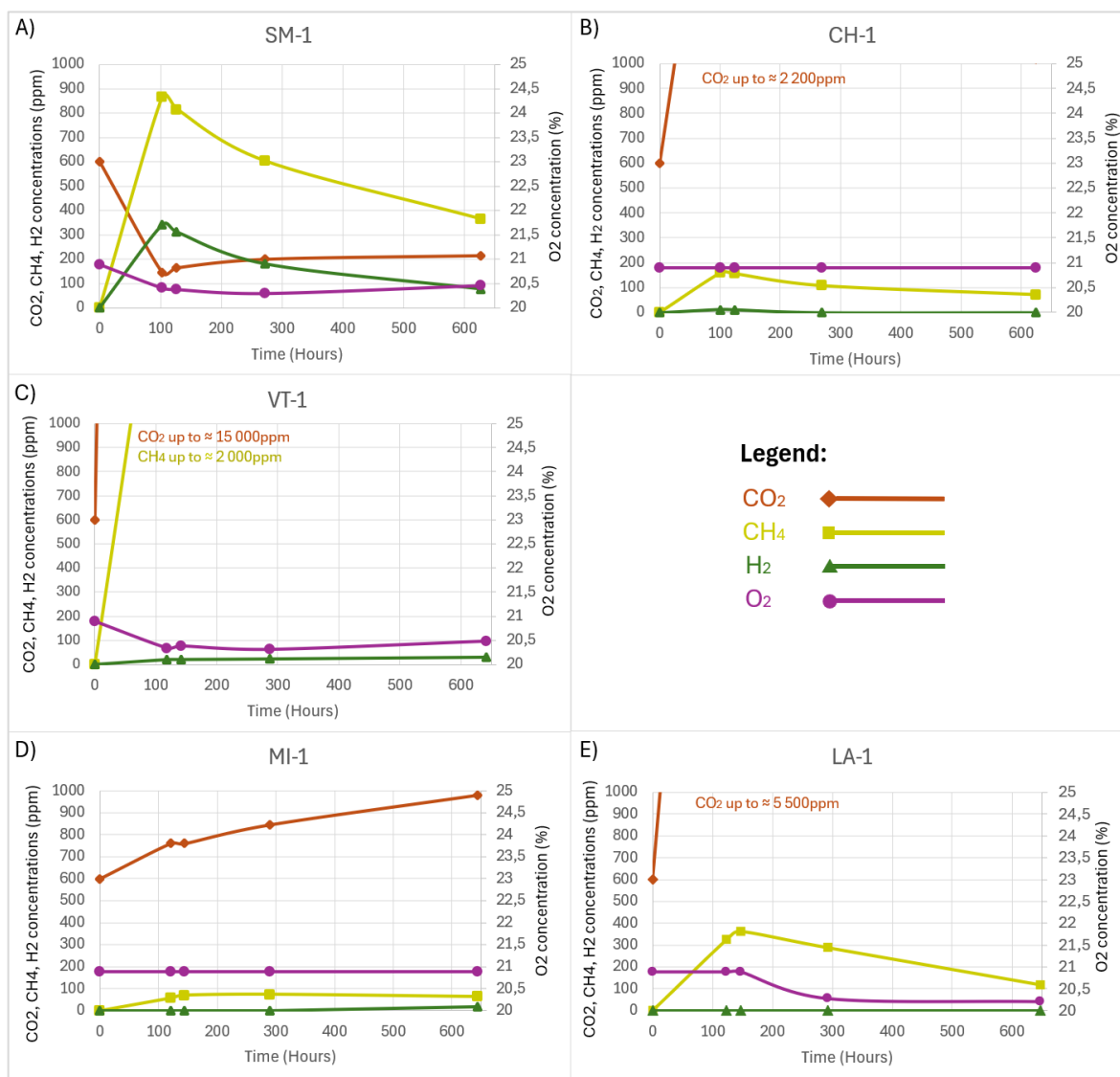


Fig. 6. Corrected gas concentrations in the headspace of the degassing bottles, for the different wells: A) SM-1; B) CH-1; C) LA-1; and D) MI-1. Time on the x-axis represents the number of hours since the samples were bottled. Concentrations

on the y-axes are expressed as ppm (CO₂, CH₄, H₂) or % (O₂). The diagrams are presented in full view in supplementary materials.

3.3 Degassing bottles (ex situ method) - Multi-level groundwater & gas sampling

In the two wells exhibiting measurable H₂ concentrations (CH-1, Fig. 7A; and SM-1, Fig. 7B), multi-level sampling was conducted, and laboratory exsolved gas measurements were recorded after approximately 140 hours. The samples for the multi-level sampling (CH-1-15, CH-1-30A, CH-1-30B, SM-1-10, SM-1-20, SM-1-30) follow the same nomenclature as the in situ and ex situ sampling method and have their sampling depth indicated.

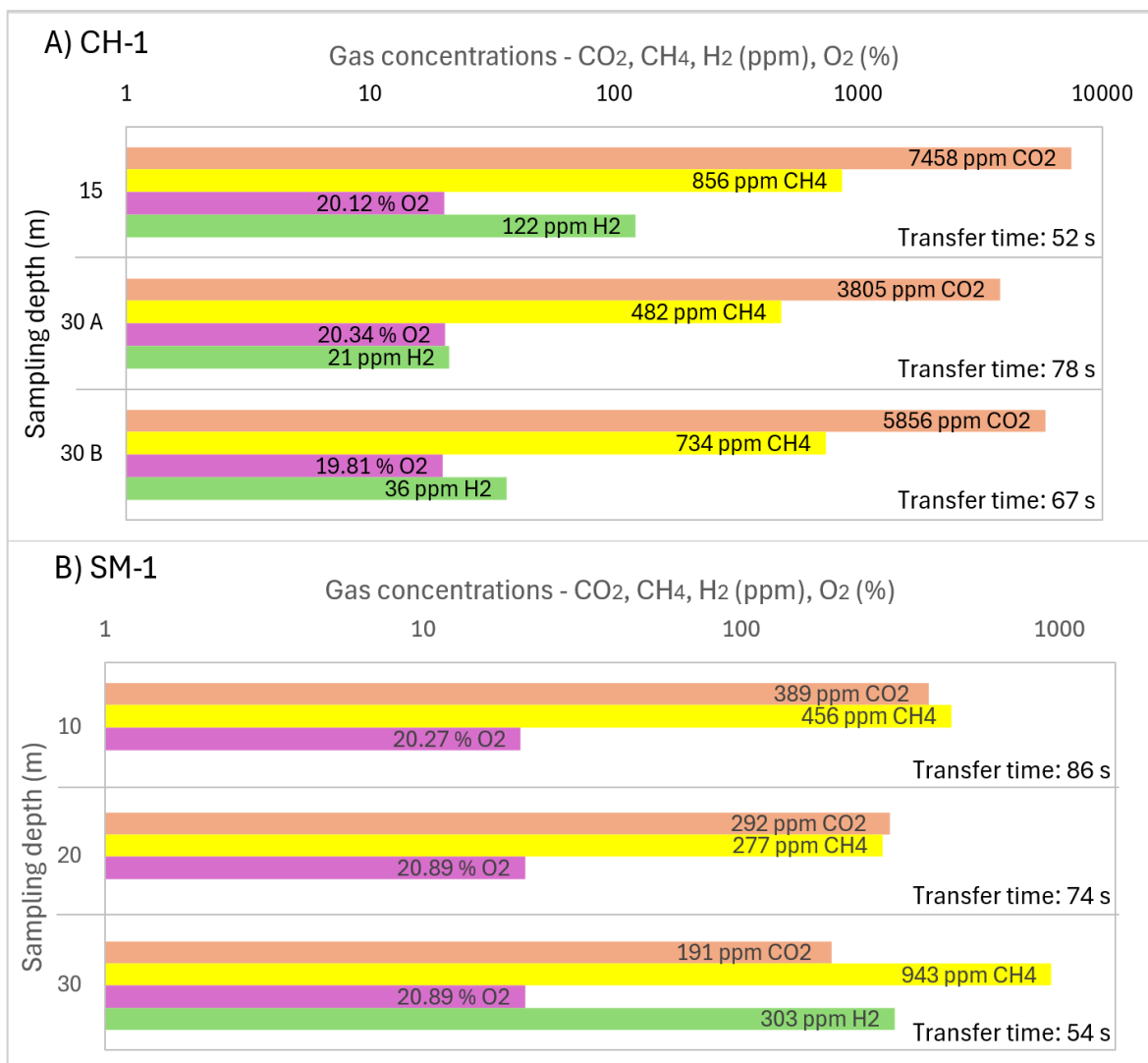


Fig. 7 Results of measurements taken in degassing bottles using multi-level sampling in the CH-1 well (A) and SM-1 well (B); A) Samples were collected at 15 and 30 meters. B) Samples were collected at 10, 20 and 30 meters. *Note that H₂ concentrations at 10 and 20 meters were below the instrument's detection limit. Concentrations are displayed on a logarithmic scale. The transfer time from the downhole pump to the bottle is indicated for each sample.

A sample and its duplicate were taken at a depth of 30 m in well CH1 (Samples called CH-1-30A and CH-1-30B).

A high variability of gas concentrations according to sampling depth can be observed in the CH-1 well in Fig. 7A. In CH-1-15, H₂ concentrations are higher than CH-1-30A and CH-1-30B. O₂ concentrations appear erratic. CO₂ and CH₄ reach concentrations almost twice as high CH-1-15 as CH-1-30A. However, in CH-1-30B, CO₂ and CH₄ concentrations are higher than those measured in CH-1-30A. The transfer time between the discrete sampling pump and the cylinder varied between samples, thus influencing on the loss of poorly soluble gases.

Degassing results from the SM-1 well, shown in Fig. 7B indicate a decrease in CO₂ concentrations with depth. A similar trend is observed for CH₄ between SM-1-10 and SM-1-20, although the concentration of SM-1-30 exceeds more than twice that measured in SM-1-10. O₂ concentrations appear lower at the surface than at depth. As for H₂, concentrations are below the detection limit for SM-1-10 and SM-1-20 but reach over 300 ppm in SM-1-30.

Thus, the multi-level results show significant vertical variations in gas concentrations along the water column. This shows that sampling depth is a determining factor likely to have a significant influence on the results obtained using the degassing bottle method.

4 Discussion

4.1 Gas Flux in Wells

Among the six studied wells, only FA-1 exhibited clear evidence of substantial degassing. This was identified by the notable inflation the sampling bags (see supplementary Fig. 11) despite the air

volume correction, with no detectable H_2 . Over six weeks, this degassing was marked by a steady increase in CH_4 concentrations, exceeding 750 ppm by the end of the monitoring period. At the same time, O_2 concentrations decreased slightly from 20.89% to 20.10%, while CO_2 concentrations declined from 600 ppm to 520 ppm during the first week, before stabilizing. The measured increase in CH_4 partial pressure alone cannot account for the total increase in gas volume observed in the system. This implies that additional gas species, not measured during this study, contribute to the overall gas flux. Among possible contributors, N_2 is the most likely candidate, as it is the only major groundwater gas that could not be analyzed using the portable gas detector.

In wells other than FA-1, wells VT-1, MI-1, and SM-1 exhibited a slight reduction in gas sampling bag volume (<1 L). However, these decreases remained minor compared with the substantial volume change observed in FA-1. Therefore, variations in gases in these other wells over the sampling period should not be viewed as an indication of active aquifer outgassing, but rather as a first period of equilibration between the wellhead gases and dissolved gases in the groundwater, followed by potential biogeochemical reactions within the aquifer (e.g. circulation of water with variable gas proportions through the well) or within the well water itself (unrelated to aquifer dynamic processes).

4.2 Association of H_2 with Other Geochemical Indicators in Wells

4.2.1 Link Between H_2 and Salinity

Sherwood et al. (1988) and Lin et al. (2005) suggest that abiotically derived H_2 , particularly from radiolysis, is generally associated with ancient groundwater, which typically exhibits high salinity due to prolonged interaction between water and rock. High salinity in groundwater does not

necessarily imply that it is very old, as it can result from multiple processes (Li et al., 2020; Mirzavand et al., 2020). However, our results suggest a possible correlation between high groundwater salinity and the presence of H₂. Among the six wells, only two (SM-1 and CH-1) showed detectable H₂ concentrations, and these were also the only two with high TDS. Well SM-1, which recorded the highest H₂ concentration, presented a TDS of 5890 mg/L, while well CH-1, where H₂ was also detected but at lower levels, showed a TDS of 35,000 mg/L. Of note, experimental and thermodynamic studies have shown that increasing salinity affects gas solubility through salting-out effects, modifying the partitioning of H₂ between the aqueous and gas phases (Lopez-Lazaro et al., 2019). In saline waters, reduced solubility and enhanced exsolution may favor the persistence and accumulation of free H₂, thereby increasing its likelihood of detection in the wellhead. Consequently, the association observed in wells SM-1 and CH-1 may reflect a physicochemical control exerted by salinity on H₂ retention rather than a direct genetic relationship. This effect may bias comparisons of potential H₂ reservoirs when taking measurements in saline versus freshwater aquifers.

4.2.2 Link Between H₂ and Other Gases

The two wells containing H₂ (SM-1 and CH-1) display distinct gas profiles compared to the other studied wells. The wellhead of SM-1 is characterized by higher H₂ (up to 158 ppm) and CH₄ (up to 226 ppm), coupled with low (and continuously decreasing) O₂ and CO₂ levels, which decreased significantly below ambient atmospheric air levels. Only one other wellhead (LA-1) had O₂ levels depleted relative to ambient air, and no other had depleted CO₂ relative to ambient air, making well SM-1 quite unique among the sampled wells. In contrast, well CH-1 shows lower concentrations of H₂ (up to 20 ppm), no CH₄ in the wellhead (although CH₄ was detected in the CH-1 bottle during ex situ measurements), while O₂ and CO₂ levels remained around atmospheric levels.

The wells without detectable H₂ (FA-1, VT-1, MI-1, LA-1) displayed two different profiles. FA-1 and VT-1 were rich in CH₄ (reaching >750 ppm), with O₂ levels consistent with ambient air, and CO₂ being slightly (FA-1; around 500 ppm) to greatly (VT-1; up to 1565 ppm) elevated relative to ambient air. In contrast, the wellheads of LA-1 and MI-1 showed no or low CH₄ levels, O₂ levels similar to (MI-1) or below (LA-1) ambient air, but were very rich in CO₂, reaching up to 2500 ppm (MI-1) or even 17 000 ppm (LA-1). In LA-1, the strong increase in CO₂ correlated with a sharp decrease in O₂, suggesting microbial activity.

4.3 Geochemical Tools for Constraining the Origin of the Measured H₂

The H₂ detected in the wellhead gases of the monitored wells may originate from a variety of geological and biological processes, and the free-phase gas measurements reported in this study do not, in themselves, allow definitive attribution of source. However, the geological context of the study area and the existing geochemical data provide a foundation upon which targeted follow-up investigations could meaningfully constrain the origin of the measured H₂. Several complementary analytical approaches are outlined below.

The Saguenay–Lac-Saint-Jean region is underlain by Precambrian crystalline basement, and the structural architecture of the Saguenay Graben (crustal faults) creates conditions potentially favorable for the upwelling of deep-seated fluids (Walter et al., 2019; Ngombe et al., 2025). The proximity of CH-1 to a major graben-bounding fault (<200 m), combined with the documented presence of radiogenic ⁴He and a mantle helium signature at that site (Ngombe et al., under review), is consistent with fluid connectivity between the deep crystalline basement and the shallow aquifer. In cratonic Precambrian settings, prolonged water–rock interaction within U-, Th-, and K-bearing lithologies constitutes a favorable condition for H₂ generation via radiolysis (Lin et al., 2005;

Sherwood Lollar et al., 2014). Fracture-induced reduction of water represents another plausible abiotic mechanism in such environments as the SLSJ region is characterized with moderate seismic activity (Hossain et al., 2024; Kita et al., 1982).

The most direct next step would be the collection of dissolved gas samples from the monitored wells using low-flow pumping protocols appropriate for low-solubility gases (Humez et al., 2016), combined with laboratory-grade gas chromatographic analysis. Such samples would allow precise quantification of dissolved H₂ alongside associated gases (CH₄, N₂, CO₂, He), providing a more robust geochemical fingerprint than wellhead free-gas measurements alone.

Carbon isotope ratios of methane ($\delta^{13}\text{C-CH}_4$), combined with hydrogen isotope ratios ($\delta^2\text{H-CH}_4$), constitute standard tools for discriminating between microbial, thermogenic, and abiotic CH₄ (Milkov & Etiope, 2018). These measurements would be particularly valuable at SM-1, where the co-occurrence of H₂ and relatively elevated CH₄ raises the question of whether CH₄ reflects an independent thermogenic or abiotic CH₄ source, or hydrogenotrophic methanogenesis, a well-documented process in Precambrian shield environments (Karolytė et al., 2022; Sherwood Lollar et al., 1993). Under favorable energetic and substrate conditions, microbial communities from hydrogenotrophic methanogenesis progressively lower ambient H₂ while driving CH₄ accumulation (Oze et al., 2012; Hoehler, 2005), a process that would be detectable through characteristically negative $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ values (Milkov, 2022).

Noble gas analyses, specifically $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios alongside Ne and Ar isotopic compositions, represent robust tracers of deep fluid provenance (Byrne et al., 2018). The radiogenic ^4He signature already documented at CH-1 (Ngombe et al., under review) is consistent with long water–rock interaction times in U- and Th-rich crystalline basement, supporting the plausibility of co-generated

radiolytic H₂ (Sherwood Lollar et al., 2014). Extending noble gas isotopic datasets to SM-1, where salinity, and by extension microbial activity and gas solubility (Chen et al., 2022; Guo et al., 2025), differs markedly from CH-1, would help evaluate contrasts in fluid residence times and circulation depths between the two sites.

Taken together, dissolved gas sampling, $\delta^2\text{H-H}_2$ and $\delta^{13}\text{C}/\delta^2\text{H-CH}_4$ isotopic analyses, and noble gas systematics would provide the multi-proxy framework necessary to move beyond the observational scope of the present study and meaningfully constrain the origin of the H₂ detected in the shallow aquifers of the Saguenay–Lac-Saint-Jean region.

4.4 Gas measurements between the different methods

4.4.1 Comparison of wellhead (In Situ) and bottle (Ex Situ) Methods

The evolution of gases was compared between the wellhead (in situ) and bottle (ex situ) methods for given wells. While absolute concentrations cannot be compared between both methods due to variable water:gas ratios, the evolution of gas profiles may be compared to distinguish between variations that may be due to dynamic aquifer processes (e.g. circulation of groundwater with variable gas proportions, that lead to variable gas profiles over time in the wellhead), from variations related to biogeochemical reactions occurring within the well water itself (independently of dynamic aquifer fluid processes). The following discussion applies to the portion of the curves beyond the initial equilibration period (approximately 100-150 hrs).

In the wells where H₂ was present alongside CH₄ (SM-1 and CH-1), the concentrations of these two gases either remained stable (CH-1) or decreased (SM-1), both at the wellhead and in the corresponding bottle. This observation suggests that biogeochemical processes may have occurred in

the water independently of processes related to the geological environment (i.e., in the aquifer). In this case, H_2 is detectable in the well. This was not the case for CO_2 and O_2 in these wells; in SM-1 (i.e. the well with the highest measured H_2 concentrations), CO_2 and O_2 decreased in the wellhead but remained stable in the bottles, suggesting a dominance of aquifer-driven processes affecting these two gases. Conversely, in well CH-1, O_2 concentrations remained stable around atmospheric levels, while concentrations of CO_2 decreased in the wellhead, however in the bottle they increased by more than 3-fold, indicating different processes between the bottle and the well. This again outlines the unicity of well SM-1, with its high H_2 levels, significant salinity, and dominance of aquifer-driven processes influencing the gas profile.

In wells where H_2 was absent but CH_4 concentrations were high (reaching >750 ppm; FA-1, VT-1), CH_4 concentrations increased drastically both in the wellhead and bottles throughout the experiments. Likewise, CO_2 concentrations increased greatly in VT-1 (3-fold in the wellhead and 25-fold in the bottle), but not in the wellhead of FA-1 (no ex situ measurements were made for FA-1). In wells where CH_4 concentrations were low (<100 ppm; M-1 and LA-1), CO_2 levels increased at the wellhead and in the degassing bottles, suggesting biogeochemical processes affecting CH_4 and, in some cases, CO_2 , but not O_2 , which remained stable. These reactions may occur in well water and are significant enough to be detectable at wellhead as well. Iron reduction and methanogenesis, whether occurring simultaneously or sequentially, can alter the ratios of CH_4 or CO_2 relative to the expected ratios of these components when either reaction occurs alone (Herndon et al., 2015; Conrad, 2020). These processes are strictly anaerobic and involve neither O_2 consumption nor production in their biochemical mechanism (Deppenmeier et al., 1996).

4.4.2 Advantages and Limitations of Both Methods

Both approaches have clear strengths and weaknesses. The in situ sealed wellhead method provides a robust overview of gas presence at the head of the well. It simply requires site visits for repeated measurements. It also allows identification and potential quantification of outgoing gas fluxes, as observed in FA-1. However, it does not provide depth-resolved information and requires potential well modifications (removing pump wires if present) to install a hermetic cap, which is not always feasible.

The ex situ degassing bottle method, by contrast, is better suited for multi-level sampling, capturing vertical variations in gas concentrations, and is applicable in wells that cannot be fitted with sealing devices. Its disadvantages are strong susceptibility to gas losses during water transfer, higher logistical demands, and the risk of missing key zones if samples are collected with a multi-level approach since it only provides discrete depth snapshots. For example, H₂ in SM-1 was detected only at 30 m, and using ex situ sampling alone would risk missing such intervals. However, the transferring method could be improved by installing an intermediary fitting between the downhole pump and the degassing bottles. HDPE bottles can slowly lose CH₄ and H₂ by diffusion through the walls of the bottles during prolonged storage (Mou et al., 2025). Using more impermeable materials for the bottles such as glass or stainless steel should be considered to reduce gas losses during equilibration period. In addition, because the degassing process occurs in a closed, fixed-volume container, the release of dissolved gases during equilibration is expected to increase the total internal gas pressure between bottle closure and measurement. Such pressure buildup may alter gas partitioning and potentially influence measured concentrations. One possible mitigation strategy would be to equip degassing bottles with an external gas sampling bag acting as a flexible volume reservoir, similar to the in situ

system, thereby maintaining near-atmospheric pressure conditions during equilibration. Replacing the degassing bottles with a flexible vessel would also prevent pressure buildup.

Overall, while the in situ method appears more robust for assessing bulk gas presence and fluxes using a multi-gas detector, the ex situ approach remains valuable for depth-resolved investigations. However, its reliability depends on minimizing transfer losses, diffusion through container walls, and pressure-related artifacts. Further methodological refinements are therefore necessary before applying the ex situ method to depth-controlled gas measurements in wells. Nevertheless, the combined application of both methods demonstrates that existing private wells can provide a practical and minimally invasive platform for near-surface natural H₂ prospection using portable multi-gas detectors already available to many researchers in the field. The approach proposed here proves especially useful in regions where soil accumulation is thin or absent. Although measurements should primarily be interpreted in a semi-quantitative manner, it appears robust for establishing order-of-magnitude estimates of gas occurrence, identifying subtle gas fluxes, and guiding early-stage exploration efforts.

5 Conclusion

This study aimed to develop and evaluate a practical sampling apparatus and methodological framework for near-surface natural H₂ prospection using existing drinking water supply wells and portable multi-gas detectors as accessible analytical tools. By leveraging infrastructure already present in many regions and instrumentation commonly available within the natural H₂ research community, the proposed approach provides a minimally invasive and operationally simple means of investigating gas occurrence and behavior in shallow aquifers especially in areas where the soil cover is thin or absent.

The approach was tested on 6 wells in the SLSJ region of Quebec, Canada, and allowed identifying wells with active outgassing (increasing sampling bag volume), along with wells with H₂ occurrences (measurements using the portable detector attached to the sampling bags). In an exploratory and complementary approach, relative gas profiles in the wells were compared between in situ wellhead free gas measurements and laboratory (ex situ) measurements of gases on groundwater samples collected from the same wells. This provided insights into the dominance of aquifer-driven processus, versus processus occurring in the well water itself (independently of aquifer flow processes), and identifying two wells where H₂ is present but likely from different origins.

The wellhead measurement method proposed here therefore presents itself as complementary to other existing strategies for near-surface natural H₂ prospection, including groundwater sampling and soil gas measurements. While groundwater sampling offers the advantage to provide values at various depths (which may indicate the depth where H₂ enters the well, as indicated by our results), its use in private wells is complicated by the presence of a household pump which is not adequate for H₂ sampling, but which could be damaged through entangling if a low-flow pump is also inserted in the well. Wellhead measurements are comparatively minimally intrusive and while losing depth resolution of gas entering the well, they allow integrating the presence of H₂ over the full well depth, and over longer time periods. Wellhead measurements also have the advantage of tapping the subsurface well below the root zone, where conventional soil gas measurements are typically made, but where biological activity is at its highest and may mask true geological H₂ occurrences.

Overall, this work should be regarded primarily as a methodological proof-of-concept for near-surface natural H₂ exploration. While additional validation through larger datasets, isotopic analyses and experimental controls on microbial activity remains necessary, the proposed framework offers a

practical, adaptable, and minimally invasive tool for supporting early-stage natural H₂ exploration. Importantly, it demonstrates that existing private well infrastructure may represent an underutilized resource for detecting and monitoring subtle H₂ occurrences, provided that measured temporal variability is interpreted within the context of well-scale geochemical processes.

6 References

- Aimar, L., Frery, E., Strand, J., Heath, C., Khan, S., Moretti, I., & Ong, C. (2023). Natural hydrogen seeps or salt lakes: how to make a difference? Grass Patch example, Western Australia. *Frontiers in Earth Science*, 11, 1236673.
- Anthony, W., Hutchinson, G., & Livingston, G. (1995). Chamber measurement of soil-atmosphere gas exchange: Linear vs. diffusion-based flux models. *Soil Science Society of America Journal*, 59(5), 1308-1310.
- Arrouvel, C., & Prinzhofer, A. (2021). Genesis of natural hydrogen: new insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(36), 18780-18794.
- Banks, E. W., Smith, S. D., Hatch, M., Burk, L., & Suckow, A. (2017). Sampling dissolved gases in groundwater at in situ pressure: A simple method for reducing uncertainty in hydrogeological studies of coal seam gas exploration. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(12), 535-539.
- Boreham, C. J., Edwards, D. S., Feitz, A. J., Murray, A. P., Mahlstedt, N., & Horsfield, B. (2023). Modelling of hydrogen gas generation from overmature organic matter in the Cooper Basin, Australia. *The APPEA Journal*, 63(2), S351-S356.
- Byrne, D. J., Barry, P. H., Lawson, M., & Ballentine, C. J. (2018). Noble gases in conventional and unconventional petroleum systems. *Geological Society, London, Special Publications*, 468(1), 127–149.
- Cascone, M., Climent Gargallo, G., Migliaccio, F., Corso, D., Toniatti, L., Cordone, A., Pietrini, I., Franchi, E., Carpani, G., Di Benedetto, A., Luciani, G., Anzelmo, G., Giovannelli, A., Iacopini, D., Parente, M., Edlmann, K., Moracci, M., & Giovannelli, D. (2025). Hydrogenotrophic metabolisms in the subsurface and their implications for underground hydrogen storage and natural hydrogen prospecting [Preprint]. *EarthArXiv*.
- CERM, PACES. (2013). *Résultats du programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de la région Saguenay–Lac-Saint-Jean (PACES-SLSJ) : Rapport scientifique*. <https://www.donneesquebec.ca/recherche/fr/dataset/projets-d-acquisition-de-connaissances-sur-les-eaux-souterraines-paces>
- Chen, H., Ma, K., Huang, Y., Fu, Q., Qiu, Y., & Yao, Z. (2022). Significant response of microbial community to increased salinity across wetland ecosystems. *Geoderma*, 415, 115778.
- Collier, S. M., Ruark, M. D., Oates, L. G., Jokela, W. E., & Dell, C. J. (2014). Measurement of greenhouse gas flux from agricultural soils using static chambers. *Journal of Visualized Experiments*, (90), e52110.

- Conrad, R. (2020). Methane production in soil environments—Anaerobic biogeochemistry and microbial life between flooding and desiccation. *Microorganisms*, 8(6), 881.
- Coveney, R. M., Jr., Goebel, E. D., Zeller, E. J., Dreschhoff, G. A., & Angino, E. E. (1987). Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bulletin*, 71(1), 39-48.
- Das, P., Mohapatra, P., Goswami, S., Mishra, M., & Pattanaik, J. (2020). A geospatial investigation of interlinkage between basement fault architecture and coastal aquifer hydrogeochemistry. *Geoscience Frontiers*, 11(4), 1431-1440.
- Deppenmeier, U., Müller, V., & Gottschalk, G. (1996). Pathways of energy conservation in methanogenic archaea. *Archives of Microbiology*, 165(3), 149–163.
- Ferrando, N., Cacas-Stentz, M. C., Patacchini, F., Willien, F., & Braconnier, B. (2025). Chapter 14: Numerical simulation of hydrogen phase equilibrium and migration at basin scale. In R. Reza & J. E. Brian (Eds.), *Natural Hydrogen Systems* (pp. 385-416). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783111437040-014>
- Fritz, P., Frape, S., Drimmie, R., Appleyard, E., & Hattori, K. (1994). Sulfate in brines in the crystalline rocks of the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 57-65.
- Ghiorse, W. C., & Wilson, J. T. (1988). Microbial ecology of the terrestrial subsurface. *Advances in Applied Microbiology*, 33, 107-172.
- Gouvernement du Québec. (2025). Réseau de suivi des eaux souterraines. *Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs*. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/piezo/index.htm>
- Gouvernement du Québec. (n.d.) SIGÉOM – Carte interactive du Québec. Consulted in august 2025. *Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs*. https://sigecom.mines.gouv.qc.ca/signet/classes/I1108_afchCarteIntr
- Gregory, S. P., Barnett, M. J., Field, L. P., & Milodowski, A. E. (2019). Subsurface microbial hydrogen cycling: Natural occurrence and implications for industry. *Microorganisms*, 7(2), 53.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K. D., & Deville, E. (2017). Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841–1865.
- Guo, L., Fang, H., Ding, Y., An, C., & Yang, N. (2025). Microbial community assembly mechanisms of groundwater under salinity–oxygen stress in the Golmud River Watershed, Northwest China. *Life*, 15(8), 1301.

- Herndon, E. M., Yang, Z., Bargar, J., Janot, N., Regier, T., Graham, D., Wulfschleger, S. D., Gu, B., & Liang, L. (2015). Pathways of anaerobic organic matter decomposition in tundra soils from Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(11), 2345–2359.
- Hoehler, T. M. (2005). Biogeochemistry of dihydrogen (H₂). In A. Sigel, H. Sigel, & R. K. O. Sigel (Eds.), *Metal ions in biological systems* (Vol. 43, pp. 9–48). Marcel Dekker. <https://doi.org/10.1201/9780824751999.ch2>
- Holm, N. G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J., & Guilbert-Lepoutre, A. (2015). Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). *Astrobiology*, 15(7), 587–600.
- Hossain, A. S., Saeidi, A., Salsabili, M., Nastev, M., & Suescun, J. (2024). Soil dynamic response and site amplification parameters for Saguenay, Eastern Canada. *Japanese Geotechnical Society Special Publication*, 10(52), 1952–1957. <https://doi.org/10.3208/jgssp.v10.OS-41-03>
- Humez, P., Mayer, B., Nightingale, M., Ing, J., Becker, V., Jones, D., & Lam, V. (2016). An 8-year record of gas geochemistry and isotopic composition of methane during baseline sampling at a groundwater observation well in Alberta (Canada). *Hydrogeology Journal*, 24(1), 109–122.
- Kadik, A., & Lukanin, O. (1985). Paths for mantle outgassing during melting: changes in fluid composition and conditions in basaltic magmas during migration to the surface. *International Geology Review*, 27(5), 573–586.
- Karolyt , R., Warr, O., Van Heerden, E., Flude, S., De Lange, F., Webb, S., Ballentine, C., & Lollar, B. S. (2022). The role of porosity in H₂/He production ratios in fracture fluids from the Witwatersrand Basin, South Africa. *Chemical Geology*, 595, 120788.
- Kita, I., Matsuo, S., & Wakita, H. (1982). H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: an experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 87(B13), 10789–10795.
- Knez, D., & Zamani, O. A. M. (2023). Up-to-Date Status of Geoscience in the Field of Natural Hydrogen with Consideration of Petroleum Issues. *Energies*, 16(18), 6580.
- Langhi, L., & Strand, J. (2023). Exploring natural hydrogen hotspots: a review and soil-gas survey design for identifying seepage. *Geoenergy*, 1(1).
- Le Ca r, S. (2011). Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water*, 3(1), 235–253.

- Lefeuvre, N., Truche, L., Donzé, F.-V., Vandenborre, J., Gaucher, E. C., & Magnin, V. (2025). The contribution of mechanoradical reactions to crustal hydrogen generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 660, 119363.
- Lévy, D., Roche, V., Pasquet, G., Combaudon, V., Geymond, U., Loiseau, K., & Moretti, I. (2023). Natural H₂ exploration: tools and workflows to characterize a play. *Science and Technology for Energy Transition*, 78, 27.
- Li, C., Gao, X., Li, S., & Bundschuh, J. (2020). A review of the distribution, sources, genesis, and environmental concerns of salinity in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41157-41174.
- Lin, L. H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J. A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T. M., & Mislowack, B. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), Q07003.
- Lin, L. H., Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., & Onstott, T. C. (2005). The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 893–903.
- Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., & Ferrando, N. (2019). Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 190, 34.
- Maiga, O., Deville, E., Laval, J., Prinzhofer, A., & Diallo, A. B. (2024). Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H₂ field in Mali. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 640-647.
- Mainson, M., Heath, C., Pejic, B., & Frery, E. (2022). Sensing hydrogen seeps in the subsurface for natural hydrogen exploration. *Applied Sciences*, 12(13), 6383.
- Milkov, A. V., & Etiope, G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry*, 125, 109–120.
- Milkov, A. V. (2022). Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth-Science Reviews*, 230, 104063.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. – MELCC (n.d.). *Réseau de surveillance des eaux souterraines*. Retrieved June 2026, from <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/piezo/index.htm>

- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S., & Bagheri, R. (2020). An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(4), 2463-2476.
- Morais, T. A., & Ryan, M. C. (2023). In-Well Degassing of Monitoring Wells Completed in Gas-Charged Aquifers. *Groundwater*, 61(1), 86-99.
- Moretti, I., Bouton, N., Ammouial, J., & Ramirez, A. C. (2024). The H₂ potential of the Colombian coals in natural conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77, 1443-1456.
- Mou, W., He, G., Zhou, C., Gan, B., Liu, Y., Shi, S., & Xia, M. (2025). Molecular dynamics study on hydrogen permeation behavior and mechanism in polyethylene type IV hydrogen storage cylinder liner. *The Journal of Chemical Physics*, 162(23).
- Ngombe, O. G., Walter, J., Molson, J., & Chesnaux, R. (2025). Numerical modeling and isotopic evidence of upwelling and mixing of deep, old groundwater with shallow fresh groundwater within the Grenville Province of the Canadian Shield. *Hydrogeology Journal*, 1-20.
- Ngombe, O. G., Walter, J., Chesnaux, R. Molson, J., & Pinti D. (under review) Geochemistry of ancient brines and glacial meltwaters reveals a hydraulic connection between the deep Canadian Precambrian Shield and shallow aquifers.
- Nicoletti, L., Hidalgo, J. C., Strapoć, D., & Moretti, I. (2025). H₂ Transport in Sedimentary Basin. *Geosciences*, 15(8), 298.
- Oze, C., Jones, L. C., Goldsmith, J. I., & Rosenbauer, R. J. (2012). Differentiating biotic from abiotic methane genesis in hydrothermally active planetary surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(25), 9750–9754.
- Patenaude, M., Baudron, P., Labelle, L., & Masse-Dufresne, J. (2020). Evaluating bank-filtration occurrence in the Province of Quebec (Canada) with a GIS approach. *Water*, 12(3), 662.
- Patino, C., Piedrahita, D., Colorado, E., Aristizabal, K., & Moretti, I. (2024). Natural H₂ transfer in soil: Insights from soil gas measurements at varying depths. *Geosciences*, 14(11), 296.
- Prinzhofner, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., d'Agostino, A., Werly, J., & Rupin, F. (2019). Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 5676-5685.
- Prinzhofner, A., & Cacas-Stentz, M.-C. (2023). Natural hydrogen and blend gas: A dynamic model of accumulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(57), 21610–21623.

- Roscioli, J. R., Meredith, L. K., Shorter, J. H., Gil-Loaiza, J., & Volkmann, T. H. (2021). Soil gas probes for monitoring trace gas messengers of microbial activity. *Scientific Reports*, 11(1), 8327.
- Rouleau, A., Walter, J., Daigneault, R., Chesnaux, R., Roy, D. W., Germaneau, D., Lambert, M., Moisan, A., & Noël, D. (2011). Un aperçu de la diversité hydrogéologique du territoire du Saguenay–Lac-Saint-Jean (Québec). In *GeoHydro 2011, Joint Meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists*.
- Roy, J., & Ryan, M. (2010). In-well degassing issues for measurements of dissolved gases in groundwater. *Groundwater*, 48(6), 869-877.
- Salsabili, M., Saeidi, A., Rouleau, A., & Nastev, M. (2021). 3D probabilistic modelling and uncertainty analysis of glacial and post-glacial deposits of the city of Saguenay, Canada. *Geosciences*, 11(5), 204.
- Sander, R. (2023). Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(19), 10901-12440.
- Sherwood Lollar, B., Fritz, P., Frape, S., Macko, S., Weise, S., & Welhan, J. (1988). Methane occurrences in the Canadian Shield. *Chemical Geology*, 71(1-3), 223-236.
- Sherwood Lollar, B., Frape, S., Fritz, P., Macko, S., Welhan, J., Blomqvist, R., & Lahermo, P. (1993). Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian Shield and Fennoscandian Shield rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23-24), 5073-5085.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T., Onstott, T. C., & Pratt, L. (2007). Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks—energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7(6), 971-986.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516(7531), 379-382.
- Sleep, N., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R., & Bird, D. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(35), 12818-12823.
- Walter, J., Chesnaux, R., Rouleau, A., Lambert, M., & Daigneault, R. (2018). Characterization of general and singular features of major aquifer systems in the Saguenay-Lac-Saint-Jean region. *Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques*, 43(2), 75-91.

- Walter, J., Chesnaux, R., Gaboury, D., & Cloutier, V. (2019). Subsampling of regional-scale database for improving multivariate analysis interpretation of groundwater chemical evolution and ion sources. *Geosciences*, 9(3), 139.
- Walter, J., Chesnaux, R., Boumaiza, L., Brindha, K., & Regenspurg, S. (2023). Conceptual model for the chemical evolution of groundwater in a region of the Canadian Precambrian shield covered by soft Quaternary deposit of glacial and marine origin. *Applied Geochemistry*, 150, 105574.
- Zaman, M., Kleinedam, K., Bakken, L., Berendt, J., Bracken, C., Butterbach-Bahl, K., Cai, Z., Chang, S., Clough, T., & Dawar, K. (2021). Methodology for measuring greenhouse gas emissions from agricultural soils using non-isotopic techniques. In Measuring emission of agricultural greenhouse gases and developing mitigation options using nuclear and related techniques: Applications of nuclear techniques for GHGs (pp. 11-108). *Springer International Publishing*.
- Zgonnik, V. (2020). The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203, 103140.

7 Supplementary material

7.1 Appendix 1 – Tables of results

Tables of outgassing measurements and sample metadata for each method are presented below.

Table 1. Presentation of degassing bottle results.

Ex-Situ Degassing Bottle Method									
Sample	Transfer Time	Water volume in bottle	TDS	Sampling Time	Time past since sampling	CO2	CH4	O2	H2
Name	Seconds	ml	mg/L	yyyy-mm-dd hh:mm	Hours	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)
LA-1	57	260	103	2024-10-30 11:25	0	600	0	20,89	0
				2024-11-04 15:15	124	5420	664	20,89	14
				2024-11-05 15:10	148	5280	652	20,89	13
				2024-11-11 16:06	293	5380	492	20,4	14,5
				2024-11-26 11:00	648	4630	149	20,44	0
MT-1	46	400	53,9	2024-10-30 14:28	0	600	0	20,89	0
				2024-11-04 15:30	121	1220	0	20,89	10,5
				2024-11-05 15:20	145	1220	83	20,89	12,5
				2024-11-11 16:11	290	1300	79	20,89	13,5
				2024-11-26 11:04	645	1330	71	20,89	16,5
VA-1	120	185	192	2024-10-30 17:30	0	600	0	20,89	0
				2024-11-04 15:40	118	14920	1950	20,34	21
				2024-11-05 15:30	142	14360	1820	20,38	21,5
				2024-11-11 16:17	287	12380	1630	20,31	24
				2024-11-26 11:08	642	9020	1169	20,48	31,5
SM-1	78	400	5890	2024-10-31 08:47	0	600	0	20,89	0
				2024-11-04 15:50	103	145	867	20,41	342
				2024-11-05 15:35	127	165	815	20,38	312
				2024-11-11 16:21	272	200	603	20,3	181
				2024-11-26 11:10	626	215	365	20,46	77,5
CH-1	57	380	35000	2024-10-31 11:05	0	600	0	20,89	0
				2024-11-04 15:55	101	2195	159	20,89	11
				2024-11-05 15:40	125	2150	156	20,89	10
				2024-11-11 16:24	269	1615	108	20,89	0
				2024-11-26 11:15	624	1005	72	20,89	0

Table 2. Presentation of data for all samples collected using the in situ drilling method.

In-Situ Method										
Well	TDS	Jour & heure	Time past since T0	CO2	CH4	O2	H2	Deposits Type & Depth	Limestone Depth	Cristalline Basement Depth
Name	mg/L	yyyy-mm-dd hh:mm	Hours	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	Meters	Meters	Meters
FA-1	103	45587,38542	0	598,1491	0	20,89	0	24,4	111,2	153,9
		2024-10-30 09:04	192	516,2292	58	20,89	0	80% Sand, 20% Clay (granulometric)	Grey limestone	Chloritized Anorthosite
		2024-11-07 09:10	384	509,5228	206	20,4	0			
		2024-11-14 07:40	550	525,3255	368	20,36	0			
		2024-11-21 09:20	720	529,7892	601	20,2	0			
		2024-11-27 08:45	864	519,0498	762	20,1	0			
LA-1	143	2024-10-30 12:03	0	695,8613	0	20,89	0	62,5	0	62,5
		2024-11-07 10:08	190	10741,03	67	18,33	0	Normal Granoclassification from Sand to Clay	None	No Info
		2024-11-14 08:38	357	13734,2	65	17,76	0			
		2024-11-21 10:05	526	15849,73	0	17,2	0			
		2024-11-27 10:00	670	16923,55	67	16,88	0			
MT-1	53,9	2024-10-30 15:10	0	448,2625	0	20,89	0	79,2	0	79,2
		2024-11-07 11:03	188	2429,773	0	20,89	0	60% Fine Sand, 38% Silt & Clay, 2% Basement Till	None	Pink-grey Granitoid
		2024-11-14 09:37	354	2051,084	0	20,89	0			
		2024-11-21 10:05	523	2275,622	0	20,89	0			
		2024-11-27 11:15	668	1412,709	0	20,89	0			
VA-1	192	2024-10-30 17:55	0	467,222	0	20,89	0	57,4	67,6	125
		2024-11-07 12:02	186	1087,836	630	20,89	0	45% Grey compact Clay with Silt Traces, 55% Fine to Coarse Grained	Limestone with Schistosity and Strong Sulfur Odor	Pink Granit
		2024-11-14 10:20	352	1302,461	756	20,89	0			
		2024-11-21 11:35	522	1460,659	638	20,43	0			
		2024-11-27 12:15	666	1525	817	20,37	0			
SM-1	5890	2024-10-31 08:57	0	472,187	0	20,89	0	70	12,3	82,3
		2024-11-07 13:03	172	357,9443	159	18,15	120,5	48% Fint to Coarse Grained Sand, 45% Compact Silt & Clay, 7% Basement Till	Dark Limestone	Finely Grained, Dark Color with Pink and Grey Fragments
		2024-11-14 11:15	338	273,2408	226	17,03	157,5			
		2024-11-21 12:25	507	239,9488	165	15,73	148			
		2024-11-27 13:20	652	195,172	78	14,71	100			
CH-1	35000	2024-10-31 11:15	0	491,5988	0	20,89	0	8	30	38
		2024-11-07 14:10	171	560,8554	0	20,89	15,5	Suspected 8 Meters Sands but no Data	Suspected Limestone but no Data	Suspected Granit but no Data
		2024-11-14 12:20	337	374,1075	0	20,89	20			
		2024-11-21 12:25	505	357,9443	0	20,89	14			
		2024-11-27 14:40	651	374,1075	0	20,89	13			

Table 3. Presentation of data for all samples collected using the multi-level sampling method in the CH-1 and SM-1 wells.

Bottles Multi-level										
Sample	Transfer Time	Water volume in bottle	Air Volume	Sampling day	Measurement date	Time since sampling	CO2	CH4	O2	H2
Name	(sec)	ml	ml	yyyy-mm-dd hh:mm	yyyy-mm-dd hh:mm	Hours	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
SM-1-10	86	405	705	2024-11-27 13:55	2024-12-03 09:40	140	389	457	20,27	1
SM-1-20	74	400	710	2024-11-27 14:10	2024-12-03 09:45	140	293	278	20,89	2
SM-1-30	54	375	735	2024-11-27 14:25	2024-12-03 09:50	139	192	943	20,89	303
CH-1-15	52	375	735	2024-11-27 16:12	2024-12-03 09:55	138	7458	857	20,12	123
CH-1-30A	78	423	687	2024-11-27 16:28	2024-12-03 10:00	138	3806	483	20,34	21
CH-1-30B	67	338	772	2024-11-27 16:44	2024-12-03 10:05	137	5856	734	19,81	36

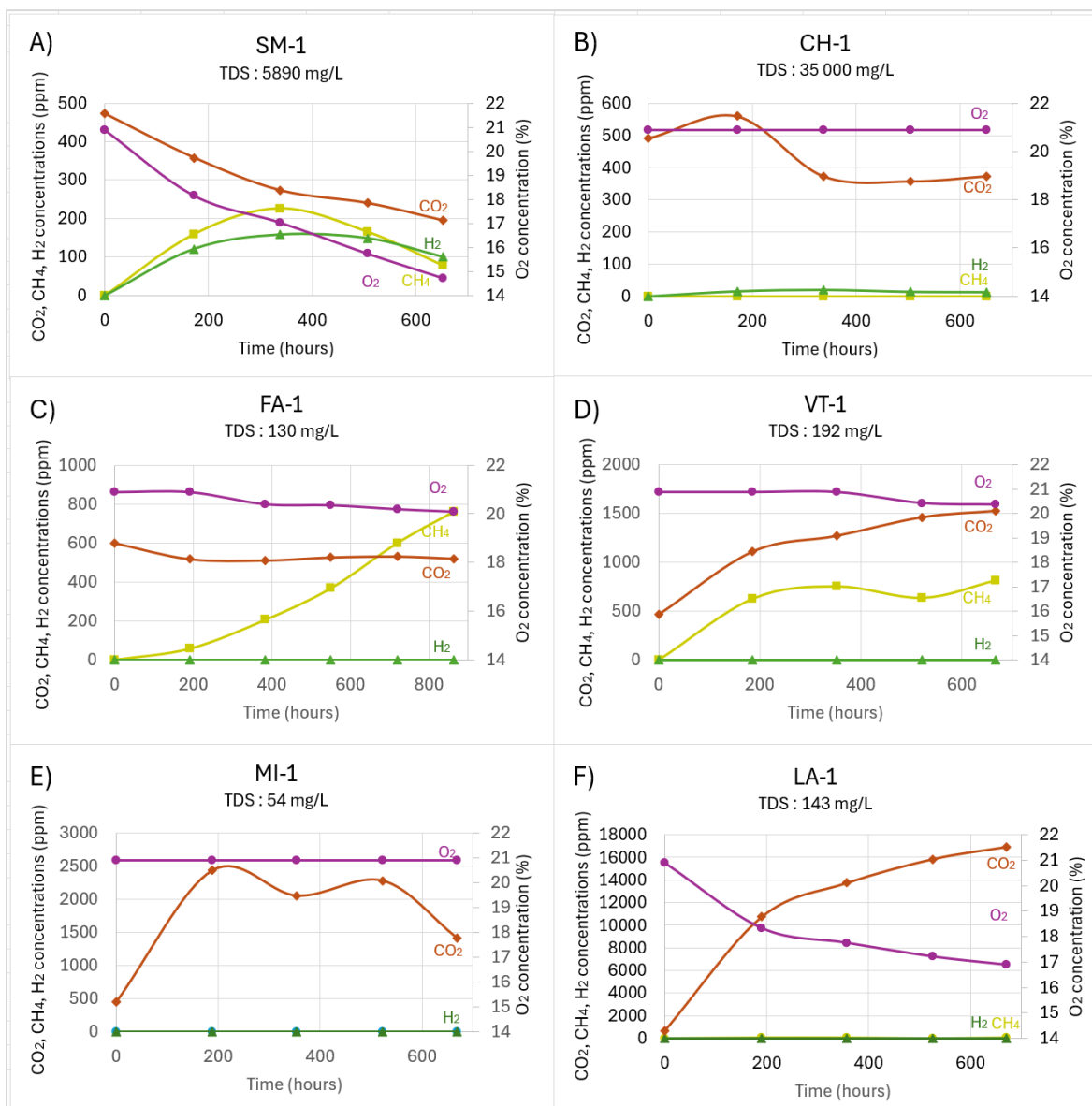


Fig. 8 Full view of the diagram presented in Fig. 5

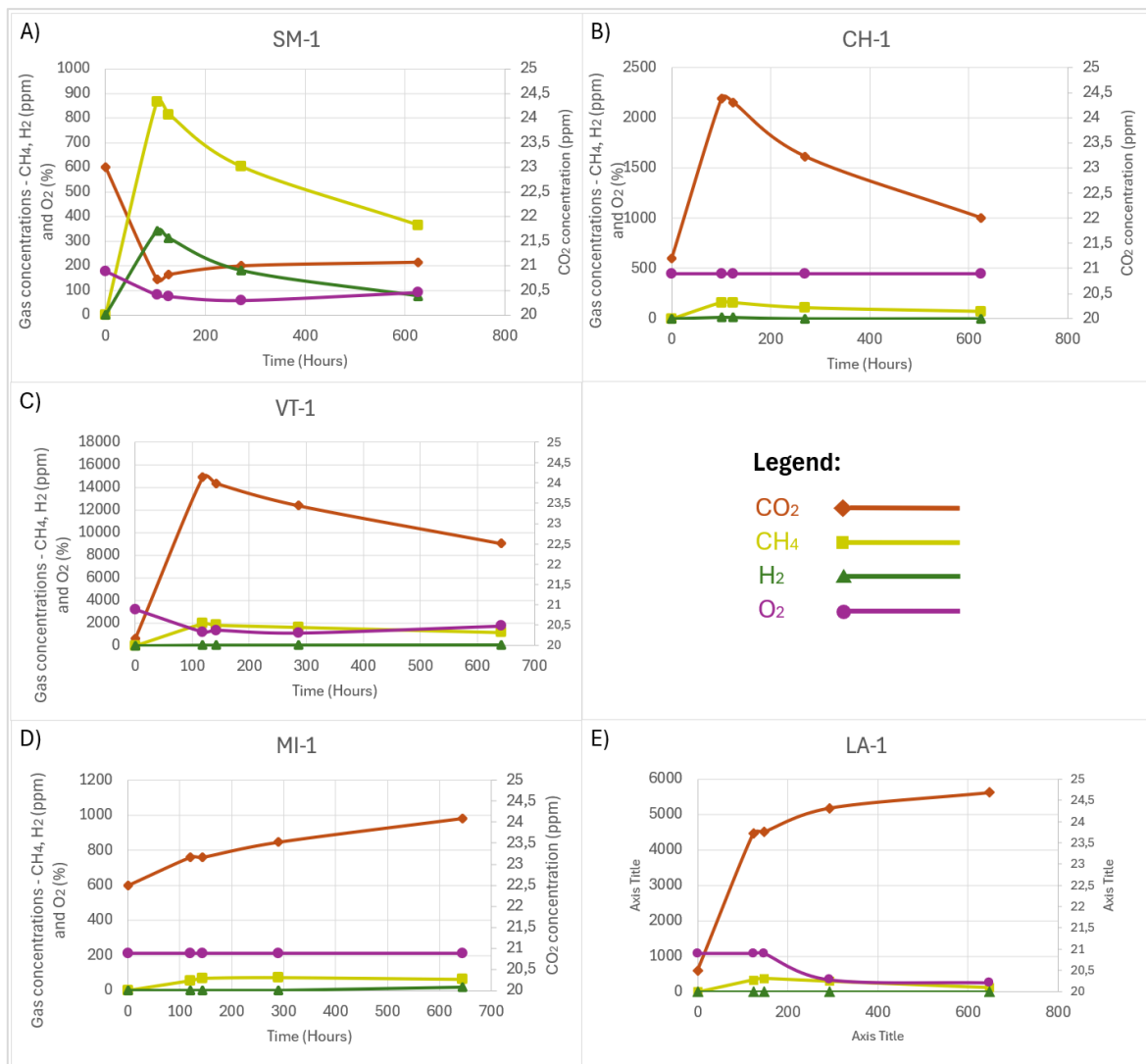


Fig. 9 Full view of the diagram presented in Fig. 6

7.2 Appendix 2 – Images



Fig. 10 Bin containing gas sampling bags from the FA-1 well. The volume of gas recovered (after correction for P and T) was approximately 12L.

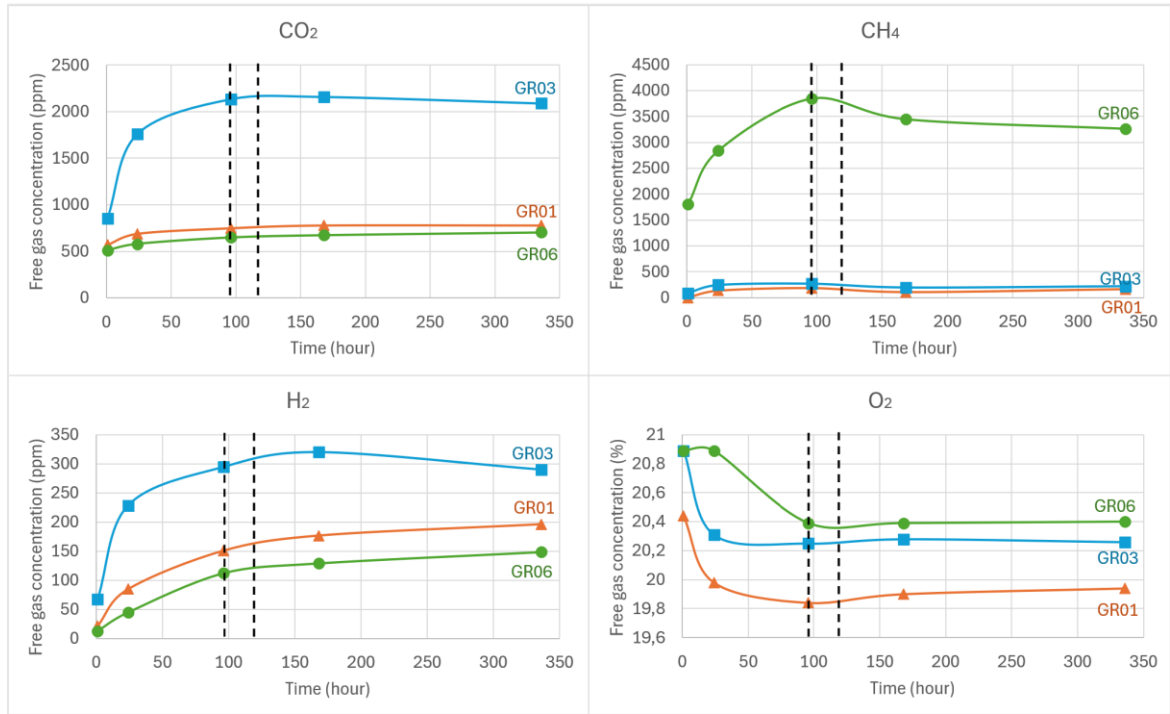


Fig. 11 Evolution of concentration of free gases (CO₂, CH₄, H₂, O₂) in the headspace of the bottles during preliminary tests conducted on groundwater samples from other wells in the study region (GR01, GR03, GR06). Vertical dotted black lines indicate the approximate buffer of time when equilibrium is assumed to be reached.

CHAPITRE 3

Discussion

Aux contributions présentées dans l'article s'ajoutent celles issues des autres volets de ce projet, qui portent principalement sur la dynamique des gaz dans les forages, les défis méthodologiques associés à la mesure de l'hydrogène et la détermination de l'équilibre gazeux dans les échantillons d'eau. Ces travaux ont permis de mieux comprendre les facteurs influençant la fiabilité des mesures d'hydrogène dans les milieux souterrains. Ils montrent notamment que la précision de ces mesures dépend de plusieurs éléments interreliés :

1. Section 3.1 : La dynamique des gaz dans les forages, influencée par le scellement, le volume d'air présent et la pression interne, qui peuvent modifier la composition gazeuse observée,
2. Section 3.2 : Le choix des matériaux utilisés, puisque certains favorisent la perméation de l'hydrogène et compromettent ainsi la représentativité des échantillons,
3. Section 3.3 : La compréhension des processus d'équilibrage entre les phases gazeuse et aqueuse, ainsi que des phénomènes de consommation biologique pouvant altérer la concentration mesurée d'hydrogène.

Ensemble, ces constats mettent en évidence l'importance d'une approche intégrée combinant des considérations physiques, chimiques et biologiques pour assurer la fiabilité des mesures d'hydrogène dans les forages. Ces 3 éléments sont présentés dans les sections suivantes. La section 3.4 discute de l'intérêt de réaliser des essais expérimentaux dans le cadre de l'étude des émissions de gaz en forages. Les détails techniques et les calculs associés à ces sections sont présentés en annexe (annexes 1 et 2), afin d'éviter de surcharger le texte principal. Finalement, la section 3.5 discute de la complémentarité des approches in situ et ex situ.

De façon plus générale, ce projet exploratoire pose les bases d'une démarche plus large qui combinerait les observations de terrain, les essais en laboratoire et la modélisation. L'objectif est de mieux évaluer les incertitudes, qu'elles soient d'origine matérielle, physique ou biologique, qui influencent la mesure de l'hydrogène naturel. Un tel cadre peut servir de point de départ pour la caractérisation des flux gazeux dans les systèmes hydrogéologiques et appuyer les efforts d'exploration de ce gaz d'intérêt stratégique.

3.1 Dynamique des gaz dans les forages

La conception d'un système de capture des gaz a mis en lumière l'importance d'un scellement complet et efficace pour l'étude des gaz émanant des forages (présenté plus en détails à l'annexe 1). Un forage conventionnel est muni d'un capuchon contenant une ouverture qui permet la libre circulation de l'air à l'intérieur du forage et donc l'air qui se situe à la tête du forage a sensiblement la même composition des gaz que l'atmosphère.

Lorsqu'un forage est scellé, certains gaz diminuent ou augmentent en concentration dans l'espace d'air à la tête du puits en raison du phénomène d'équilibrage des concentrations avec l'eau du puits. Les gaz provenant de l'aquifère/des aquifères du forage, normalement retrouvés en très faible concentration dans l'atmosphère, tendent à s'accumuler dans la chambre d'air située entre le sommet de la nappe phréatique et la tête du forage. Cette zone de transition constitue un microréacteur géochimique où s'équilibrent partiellement les phases dissoutes et gazeuses.

En mesurant le volume de cette chambre d'air au moment du scellement, l'augmentation des concentrations d'un gaz donné (par exemple, l'hydrogène) sans signe d'équilibre relatif aux autres gaz

peut être rapportée à un flux potentiel de gaz provenant de l'aquifère. Dans le cadre de cette étude, les mesures de gaz ont été réalisées à raison d'une mesure par semaine pendant 5 à 6 semaines.

La réalisation de mesures plus rapprochées dans le temps, à des intervalles inférieurs à une semaine, voire sur une base quotidienne, permettrait de mieux caractériser la cinétique du dégazage et de distinguer les différentes hypothèses liées à la production d'hydrogène in situ. L'ajout de forages instrumentés comparatifs (scellés vs. non scellés) offrirait aussi la possibilité d'évaluer de façon quantitative l'effet du confinement sur la dynamique des gaz. Une alternative plus économique, mais plus exigeante sur le plan du travail, serait d'augmenter la fréquence des mesures aux têtes de forages afin de mieux comprendre les processus d'équilibrage des gaz dans ce milieu.

3.2 Problématique de la perméation de l'hydrogène

L'hydrogène est la plus petite molécule stable existante, ce qui rend son passage à travers la matière (la perméation) un facteur crucial à considérer lors du choix des matériaux de scellement. Cela constitue une source d'erreur majeure pour les mesures à faibles concentrations.

Le silicone, bien qu'étant un matériau stable souvent utilisé, possède un coefficient de perméabilité connu pour l'hydrogène (650 Barrer à 20°C). En simulant son utilisation comme scellant, il a été déterminé que la perte d'hydrogène serait significative, engendrant une erreur d'environ 49 ppm sur la mesure de concentration d'hydrogène après une semaine, dans le cas où l'on cherche à mesurer un équilibre des gaz à moins de 100 ppm (voir détail des calculs et considérations à l'annexe 1 et 2). Pour cette raison, une membrane en silicone est à éviter pour contenir l'hydrogène dans ce contexte.

Matériaux recommandés : Il est préférable d'utiliser des matériaux plus étanches à l'hydrogène comme des métaux ou d'autres polymères tels que l'ABS et le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) afin de réduire l'incertitude liée à la perte de gaz par perméation. L'analyse de la membrane en PTFE doublée d'une couche d'aluminium utilisée pour les sacs d'échantillonnage a montré que la perte d'hydrogène par perméation est négligeable. Cela suggère que les plus grandes pertes de gaz dans le système seraient uniquement liées soit à l'étanchéité des joints, aux erreurs de manipulation ou encore à la consommation biologique de ce gaz.

Il serait pertinent de réaliser des tests de perméation des matériaux sous température et pression contrôlées, afin de comparer les performances de différents polymères et alliages métalliques dans des conditions représentatives des aquifères (salinité, pH, température). Ces essais permettraient d'établir un protocole normalisé de scellement pour la mesure de l'hydrogène en milieu souterrain, incluant une estimation systématique du taux de fuite admissible en fonction de la concentration cible.

3.3 Détermination de l'équilibre du dégazage

Des essais ont été réalisés afin de suivre l'évolution des concentrations de gaz mesurées dans des échantillons d'eau souterraine (annexe 2), en particulier ceux présentant une salinité anormalement élevée (de 6 000 à plus de 35 000 mg/L). Les variations observées ont été représentées à l'aide de courbes de régression logarithmiques décrivant l'augmentation des concentrations de gaz dans la chambre de dégazage. Les résultats montrent une hausse continue des concentrations, qui ralentit progressivement sans jamais atteindre un véritable plateau d'équilibre.

Afin d'interpréter plus objectivement les conditions d'équilibre, un critère fondé sur le taux d'échange d'hydrogène a été proposé. Plutôt que de déterminer visuellement un point d'équilibre à

partir des courbes, il s'agit de fixer une valeur seuil du taux d'échange entre l'eau et l'air. Un taux inférieur à 0,1 ppm/heure est considéré comme suffisamment faible pour indiquer que les échantillons sont très proches de l'équilibre. Toutefois, à ces faibles vitesses d'échange, d'autres phénomènes environnementaux peuvent interférer avec le dégazage. Par exemple, une partie de l'hydrogène peut s'échapper à travers les parois du récipient ou être consommée par des microorganismes plus rapidement qu'il ne se dégage. Ce type de phénomène, lié à la différence de pression partielle du H_2 entre le récipient et l'air ambiant, pourrait expliquer la diminution de concentration observée dans l'échantillon GR03 après 336 heures d'incubation.

À de faibles taux de dégazage, les pertes additionnelles dues à la perméation, à la consommation microbienne ou aux variations de pression partielle deviennent donc non négligeables. Pour mieux comprendre ces interactions, il est recommandé de développer un modèle cinétique couplé (diffusion-dégazage-consommation microbienne). Ce modèle permettrait de reproduire les trajectoires temporelles des concentrations mesurées et de quantifier la contribution relative de chaque processus à la disparition de l'hydrogène. Sa validation pourrait être réalisée expérimentalement dans un environnement contrôlé (eau-gaz-biofilm), afin d'affiner les critères de stabilisation de l'équilibre gazeux.

3.4 Importance du volet expérimental

Un projet complémentaire a été mené avant les travaux de terrain afin de mieux comprendre le comportement des gaz dans un environnement contrôlé. Pour ce faire, un montage expérimental a été conçu pour réaliser des essais en laboratoire. L'une des hypothèses testées concernait la séparation par densité, selon laquelle l'hydrogène, plus léger que les autres gaz composant l'air ambiant, pourrait

avoir tendance à s'accumuler à la tête des forages. Les résultats ont montré que l'importance de cet effet dépend fortement de paramètres tels que la température, la convection, les gradients de pression, la hauteur de la colonne d'air, ainsi que la solubilité du gaz dans l'eau et dans l'espace d'air.

Ce dispositif de laboratoire (figure 5) est constitué d'un tube de verre scellé aux extrémités d'environ 0,25 m dia. et 1,5 m de haut. L'intérieur du cylindre est rempli de 12 L d'eau distillée et le reste d'air ambiant (79 % Vol. N_2 , 21 % Vol. O_2 , 0,06 % Vol. CO_2). Un port d'injection des gaz se trouve à la base permettant d'injecter de l' H_2 libre dans le système. 3 ports d'entrée et 3 ports de sortie des gaz sont localisés à la tête et sont connectés à des tubes permettant de prendre des mesures de gaz dans la colonne d'air à la base, au milieu et au sommet de la colonne d'air. Finalement, un sac d'échantillonnage des gaz est connecté au tube permettant à la pression interne du système de s'équilibrer avec l'air ambiant.



Figure 5 : Dispositif de laboratoire pour expériences sur la génération et la répartition des gaz.

Le dispositif de laboratoire constitue un cadre expérimental pertinent pour étudier les interactions entre l'eau, la roche et les gaz, ainsi que pour reproduire des conditions physico-chimiques comparables à celles observées dans les aquifères. Il pourrait notamment servir à explorer la production d'hydrogène gazeux par des réactions d'oxydoréduction de métaux ferreux, susceptibles d'être influencées par la composition chimique de l'eau ou par l'activité microbienne, ou encore à étudier l'effet du dioxyde de carbone sur l'acidification de l'eau. À terme, le dispositif pourrait être adapté vers une cellule expérimentale multiparamétrique, permettant de contrôler entre autres la température et la pression. L'objectif serait alors d'examiner les conditions favorables à la production naturelle d'hydrogène dans les milieux souterrains et d'évaluer leurs interactions avec la microbiologie autochtone. Un tel montage offrirait une base solide pour le développement d'un modèle de prédiction du potentiel géologique en hydrogène naturel.

3.5 Complémentarité des approches d'échantillonnage in situ et ex situ

La combinaison des mesures in situ (capuchons étanches installés sur les forages) et des analyses ex situ sur l'eau prélevée (méthode de dégazage en bouteille) a été utilisée afin d'appuyer l'interprétation des observations in situ et d'évaluer dans quelle mesure les variations de gaz mesurées dans les puits reflètent des processus aquifères ou des processus se produisant lors de l'échantillonnage et du stockage. Les mesures in situ permettent de suivre directement les conditions du forage et la dynamique des gaz en équilibre partiel avec l'eau souterraine. En parallèle, les analyses ex situ servent principalement à vérifier la sensibilité des gaz dissous aux étapes de transfert et de dégazage, notamment pour les gaz peu solubles comme l' H_2 et le CH_4 , et à distinguer les effets liés à l'aquifère de ceux associés au traitement des échantillons.

L'association de ces approches (terrain et laboratoire) permet une caractérisation plus robuste du système gazeux et une meilleure appréciation des processus de génération, de migration et d'accumulation des gaz. Ces aspects sont discutés plus en détail dans la section « 4 Discussion » de l'article joint au chapitre 2.

CHAPITRE 4

Conclusion

Ce projet de maîtrise vise à investiguer la présence d'hydrogène naturel dans les aquifères peu profonds (<160 m) du socle rocheux grenvillien au SLSJ. Il s'inscrit dans une démarche scientifique contribuant à l'avancement des connaissances sur l'hydrogène naturel et des gaz qui y sont associés, spécifiquement dans un contexte de dégazage des aquifères. L'hydrogène naturel, produit par des processus géologiques tels que la radiolyse et la serpentinisation, représente une voie encore peu explorée et qui a un grand potentiel écologique et économique. Ce travail a cherché à approfondir la compréhension de la dynamique et de l'équilibre des gaz associés à l'hydrogène s'échappant des aquifères par les forages, de manière à vérifier l'utilisation des puits d'alimentation en eau potable comme vecteur d'exploration pour ce gaz stratégique. L'objectif premier du projet était de développer une méthodologie d'échantillonnage et d'analyse des gaz libres présents dans ces forages. Pour atteindre cet objectif, un système expérimental d'échantillonnage a été conçu, assemblé et testé d'abord en laboratoire, puis sur le terrain. Ce dispositif a permis de collecter des échantillons de gaz libres dans divers puits pendant plusieurs semaines, tout en maintenant les conditions d'échantillonnage les plus naturelles possibles pour assurer la représentativité des résultats. L'application du protocole d'échantillonnage a permis d'obtenir des données sur la composition gazeuse des forages étudiés qui démontrent la dynamique des gaz libres dans les forages. Certains ont révélé la présence de méthane et d'hydrogène en quantité mesurable. L'analyse de l'évolution temporelle des concentrations des gaz a permis d'identifier des tendances et d'établir des hypothèses quant à la provenance des gaz détectés. Les observations ne permettent pas d'écarter l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène mesuré pourrait être lié à des processus de radiolyse de l'eau au contact des minéraux riches en éléments radioactifs présents dans le socle métamorphique du Grenville.

D'un point de vue méthodologique, l'élaboration et la mise en œuvre de la méthode d'échantillonnage dans ce projet constituent une avancée pour la recherche sur l'hydrogène naturel en milieu continental. Le montage conçu dans ce projet a démontré sa fiabilité et sa facilité d'installation dans les puits d'alimentation en eau potable. Bien que les résultats demeurent préliminaires, ils confirment la pertinence d'approfondir les recherches sur la production et la circulation de l'hydrogène naturel en milieu continental, dans les aquifères peu profonds. La poursuite de ces travaux permettrait d'améliorer le système et le protocole d'échantillonnage, ainsi que la caractérisation des systèmes de génération et de piégeage de l'hydrogène. Avec un plus large éventail d'échantillons et la perfection des méthodes d'échantillonnage, il serait possible de réduire l'incertitude vis-à-vis les pressions partielles d'hydrogène mesurées. À plus grande échelle, la poursuite des travaux permettrait aussi d'évaluer plus précisément le potentiel économique et énergétique de l'hydrogène naturel en milieu continental. Un certain nombre de recommandations ont été émises visant à améliorer davantage la fiabilité des mesures d'hydrogène dans les forages en fonction de la dynamique des gaz dans les forages (scellement, volume d'air, pression), du choix des matériaux pour limiter la perméation, et de la compréhension fine des processus d'équilibrage gaz-eau et de consommation biologique. De plus, il ressort de cette étude que la combinaison d'une approche terrain (mesure in situ) et en laboratoire (dégazage en environnement contrôlé) permet de mieux comprendre en première approximation les processus à l'origine des gaz mesurés. De ce point de vue, la méthode semi-quantitative proposée dans cette étude peut s'avérer intéressante à déployer dans le cadre d'une campagne d'échantillonnage régionale à des fins d'exploration. Enfin, l'utilisation de puits d'eau souterraine existants comme infrastructure d'échantillonnage représente également un avantage pratique dans une perspective d'exploration, puisqu'elle permet d'exploiter un réseau déjà largement réparti sur le territoire, souvent situé à proximité des zones habitées et des infrastructures existantes. Cette approche pourrait ainsi contribuer à réduire les coûts associés aux phases

d'exploration et, à plus long terme, faciliter l'évaluation du potentiel de développement d'une éventuelle filière de production d'hydrogène naturel.

Sur le plan écologique, le projet s'inscrit dans les efforts mondiaux visant à diversifier les sources d'énergie propres et à développer des solutions adaptées aux défis environnementaux contemporains. Il ouvre également la voie à une réflexion plus large sur la valorisation durable des ressources du sous-sol, dans une perspective à la fois scientifique, environnementale et sociétale.

En somme, ce projet de maîtrise aura permis de démontrer la faisabilité d'une approche méthodologique appliquée à l'étude des gaz présents dans les aquifères peu profonds et qui révèle son efficacité et son importance dans les régions où la couverture de sol est très mince ou inexistante. Ce travail pose ainsi des bases concrètes pour l'exploration de l'hydrogène naturel dans le contexte du Bouclier canadien, contribuant à l'avancement des connaissances géoscientifiques dans ce domaine d'études.

Liste de références

- Ahlrichs, N., Hübscher, C., Andersen, T. R., Preine, J., Bogner, L., & Schäfer, W. (2023). The Langeland Fault System unravelled: Quaternary fault reactivation along an elevated basement block between the North German and Norwegian–Danish basins. *Boreas*, 52(3), 381–401.
- Aimar, L., Frery, E., Strand, J., Heath, C., Khan, S., Moretti, I., & Ong, C. (2023). Natural hydrogen seeps or salt lakes: how to make a difference? Grass Patch example, Western Australia. *Frontiers in Earth Science*, 11, 1236673.
- Anthony, W., Hutchinson, G., & Livingston, G. (1995). Chamber measurement of soil-atmosphere gas exchange: Linear vs. diffusion-based flux models. *Soil Science Society of America Journal*, 59(5), 1308-1310.
- Arcos, J. M. M., & Santos, D. M. F. (2023). The hydrogen color spectrum: Techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production. *Gases*, 3(1), 25–46.
- Arrouvel, C., & Prinzhofer, A. (2021). Genesis of natural hydrogen: new insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(36), 18780-18794.
- Banks, E. W., Smith, S. D., Hatch, M., Burk, L., & Suckow, A. (2017). Sampling dissolved gases in groundwater at in situ pressure: A simple method for reducing uncertainty in hydrogeological studies of coal seam gas exploration. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(12), 535-539.
- Barrer, R. M. (1951). Diffusion in and through solids. *Cambridge University Press*.
- Boreham, C. J., Edwards, D. S., Feitz, A. J., Murray, A. P., Mahlstedt, N., & Horsfield, B. (2023). Modelling of hydrogen gas generation from overmature organic matter in the Cooper Basin, Australia. *The APPEA Journal*, 63(2), S351-S356.
- Boyd, C. E. (2020). Water quality: An introduction (3rd ed.). *Springer Nature*.
- Browne. (2004). Pumping-induced ebullition: A unified and simplified method for measuring multiple dissolved gases. *Environmental Science & Technology*, 38(21), 5729-5736.
- Byrne, D. J., Barry, P. H., Lawson, M., & Ballentine, C. J. (2018). Noble gases in conventional and unconventional petroleum systems. *Geological Society, London, Special Publications*, 468(1), 127–149.
- Cascone, M., Climent Gargallo, G., Migliaccio, F., Corso, D., Tonietti, L., Cordone, A., Pietrini, I., Franchi, E., Carpani, G., Di Benedetto, A., Luciani, G., Anzelmo, G., Giovannelli, A., Iacopini, D., Parente, M., Edlmann, K., Moracci, M., & Giovannelli, D. (2025). Hydrogenotrophic metabolisms in the subsurface and their implications for underground hydrogen storage and natural hydrogen prospecting [Preprint]. *EarthArXiv*.

- CERM, PACES. (2013). *Résultats du programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de la région Saguenay–Lac-Saint-Jean (PACES-SLSJ) : Rapport scientifique*. <https://www.donneesquebec.ca/recherche/fr/dataset/projets-d-acquisition-de-connaissances-sur-les-eaux-souterraines-paces>
- Chen, H., Ma, K., Huang, Y., Fu, Q., Qiu, Y., & Yao, Z. (2022). Significant response of microbial community to increased salinity across wetland ecosystems. *Geoderma*, 415, 115778.
- Collier, S. M., Ruark, M. D., Oates, L. G., Jokela, W. E., & Dell, C. J. (2014). Measurement of greenhouse gas flux from agricultural soils using static chambers. *Journal of visualized experiments*, (90), e52110.
- Conrad, R. (2020). Methane production in soil environments—Anaerobic biogeochemistry and microbial life between flooding and desiccation. *Microorganisms*, 8(6), 881.
- Coveney Jr, R. M., Goebel, E. D., Zeller, E. J., Dreschhoff, G. A., & Angino, E. E. (1987). Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bulletin*, 71(1), 39-48.
- Das, P., Mohapatra, P., Goswami, S., Mishra, M., & Pattanaik, J. (2020). A geospatial investigation of interlinkage between basement fault architecture and coastal aquifer hydrogeochemistry. *Geoscience Frontiers*, 11(4), 1431-1440.
- Davies, et al. (2024). Advancing natural hydrogen exploration: headspace gas analysis in water-logged environments. *Energy & Fuels*, 38(3), 2010-2017.
- Deppenmeier, U., Müller, V., & Gottschalk, G. (1996). Pathways of energy conservation in methanogenic archaea. *Archives of Microbiology*, 165(3), 149–163.
- Diallo, A., Cissé, C. S. T., Lemay, J., & Brière, D. J. (2022). La découverte de l'hydrogène naturel par Hydroma, un « Game Changer » pour la transition énergétique. *Annales des Mines – Réalités industrielles*, 2022(4), 154–160.
- Ellis, G. S., & Gelman, S. E. (2024). Model predictions of global geologic hydrogen resources. *Science Advances*, 10(50), eado0955.
- Ferrando, N., Cacas-Stentz, M. C., Patacchini, F., Willien, F., & Braconnier, B. (2025). Chapter 14 Numerical simulation of hydrogen phase equilibrium and migration at basin scale. In R. Reza & J. E. Brian (Eds.), *Natural Hydrogen Systems* (pp. 385-416). De Gruyter. <https://doi.org/doi:10.1515/9783111437040-014>
- Fritz, P., Frape, S., Drimmie, R., Appleyard, E., & Hattori, K. (1994). Sulfate in brines in the crystalline rocks of the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 57-65.
- Fu, et al. (2021). Tortuosity of porous media: Image analysis and physical simulation. *Earth-Science Reviews*, 212, 103439.
- Ghiorse, W. C., & Wilson, J. T. (1988). Microbial ecology of the terrestrial subsurface. *Advances in applied microbiology*, 33, 107-172.

- Gouvernement du Québec. (2025). Réseau de suivi des eaux souterraines. *Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs*. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/piezo/index.htm>
- Gouvernement du Québec. (n.d.) SIGÉOM – Carte interactive du Québec. Visité en août 2025. *Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs*. https://sigeom.mines.gouv.qc.ca/signet/classes/I1108_afchCarteIntr
- Gregory, S. P., Barnett, M. J., Field, L. P., & Milodowski, A. E. (2019). Subsurface microbial hydrogen cycling: Natural occurrence and implications for industry. *Microorganisms*, 7(2), 53.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K. D., & Deville, E. (2017). Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841–1865.
- Guo, L., Fang, H., Ding, Y., An, C., & Yang, N. (2025). Microbial community assembly mechanisms of groundwater under salinity–oxygen stress in the golmud river watershed, northwest china. *Life*, 15(8), 1301.
- Herndon, E. M., Yang, Z., Bargar, J., Janot, N., Regier, T., Graham, D., Wulfschleger, S. D., Gu, B., & Liang, L. (2015). Pathways of anaerobic organic matter decomposition in tundra soils from Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(11), 2345–2359.
- Hoehler, T. M. (2005). Biogeochemistry of dihydrogen (H₂). In A. Sigel, H. Sigel, & R. K. O. Sigel (Eds.), *Metal ions in biological systems* (Vol. 43, pp. 9–48). Marcel Dekker. <https://doi.org/10.1201/9780824751999.ch2>
- Hogarth, D. D., & Horne, J. E. T. (1989). Non-metamict uranoan pyrochlore and uranpyrochlore from tuff near Ndale, Fort Portal area, Uganda. *Mineralogical Magazine*, 53(370), 257–262.
- Holm, N. G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J., & Guilbert-Lepoutre, A. (2015). Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). *Astrobiology*, 15(7), 587–600.
- Hossain, A. S., Saeidi, A., Salsabili, M., Nastev, M., & Suescun, J. (2024). Soil dynamic response and site amplification parameters for Saguenay, Eastern Canada. *Japanese Geotechnical Society Special Publication*, 10(52), 1952–1957. <https://doi.org/10.3208/jgssp.v10.OS-41-03>
- Humez, P., Mayer, B., Nightingale, M., Ing, J., Becker, V., Jones, D., & Lam, V. (2016). An 8-year record of gas geochemistry and isotopic composition of methane during baseline sampling at a groundwater observation well in Alberta (Canada). *Hydrogeology Journal*, 24(1), 109–122.
- International Energy Agency. (2022). CO₂ emissions from cars and vans in the Net Zero Scenario, 2000–2030. *International Energy Agency*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/co2-emissions-from-cars-and-vans-in-the-net-zero-scenario-2000-2030>
- Jacinte, & Groffman. (2001). Silicone rubber sampler to measure dissolved gases in saturated soils and waters. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(7–8), 907–912.

- Kadik, A., & Lukanin, O. (1985). Paths for mantle outgassing during melting: changes in fluid composition and conditions in basaltic magmas during migration to the surface. *International Geology Review*, 27(5), 573-586.
- Karolytè, R., Warr, O., Van Heerden, E., Flude, S., De Lange, F., Webb, S., Ballentine, C., & Lollar, B. S. (2022). The role of porosity in H₂/He production ratios in fracture fluids from the Witwatersrand Basin, South Africa. *Chemical Geology*, 595, 120788.
- Katebah, M., Al-Rawashdeh, M., & Linke, P. (2022). Analysis of hydrogen production costs in Steam-Methane Reforming considering integration with electrolysis and CO₂ capture. *Cleaner Engineering and Technology*, 10, Article 100552.
- Keech, D. K., & Gaber, M. S. (1982). Methane in water wells. *Water Well Journal*, 36(2), 33–36.
- Kita, I., Matsuo, S., & Wakita, H. (1982). H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: an experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 87(B13), 10789-10795.
- Knez, D., & Zamani, O. A. M. (2023). Up-to-Date Status of Geoscience in the Field of Natural Hydrogen with Consideration of Petroleum Issues. *Energies*, 16(18), 6580.
- Lamadrid, H. M., Zajacz, Z., Klein, F., & Bodnar, R. J. (2021). Synthetic fluid inclusions XXIII: Effect of temperature and fluid composition on rates of serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292, 285–308.
- Langhi, L., & Strand, J. (2023). Exploring natural hydrogen hotspots: a review and soil-gas survey design for identifying seepage. *Geoenergy*, 1(1).
- LaSalle, P., & Tremblay, G. (1978). Dépôts meubles Saguenay–Lac-Saint-Jean. Ministère des Richesses naturelles du Québec, *Direction générale de la recherche géologique et minérale* (Rapport géologique RG-191).
- Laurin, A. F., & Sharma, K. N. M. (1975). Région des rivières Mistassini, Péribonca, Saguenay (Grenville 1965–1967) (Rapport géologique 161, 103 p., 10 plans). *Ministère des Richesses naturelles du Québec (MRN)*.
- Le Caër, S. (2011). Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water*, 3(1), 235-253.
- Leduc, É. (2016). Le quaternaire de la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean, Québec : cartographie, sédimentologie, modélisation de l’extension marine et paléogéographie. Mémoire de maîtrise, *Université du Québec à Montréal*.
- Lefevre, N., Truche, L., Donzé, F.-V., Vandenborre, J., Gaucher, E. C., & Magnin, V. (2025). The contribution of mechanoradical reactions to crustal hydrogen generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 660, 119363.

- Lévy, D., Roche, V., Pasquet, G., Combaudon, V., Geymond, U., Loiseau, K., & Moretti, I. (2023). Natural H₂ exploration: tools and workflows to characterize a play. *Science and Technology for Energy Transition*, 78, 27.
- Li, C., Gao, X., Li, S., & Bundschuh, J. (2020). A review of the distribution, sources, genesis, and environmental concerns of salinity in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41157-41174.
- Lin, L. H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J. A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T. M., & Mislouack, B. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), Q07003.
- Lin, L. H., Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., & Onstott, T. C. (2005). The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 893-903.
- Lollar, G. S., Warr, O., Telling, J., Osburn, M. R., & Sherwood Lollar, B. (2019). 'Follow the water': Hydrogeochemical constraints on microbial investigations 2.4 km below surface at the Kidd Creek deep fluid and deep life observatory. *Geomicrobiology Journal*, 36(10), 859-872.
- Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., & Ferrando, N. (2019). Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 190, 34.
- Maiga, O., Deville, E., Laval, J., Prinzhofer, A., & Diallo, A. B. (2023). Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali. *Scientific Reports*, 13, 11876.
- Maiga, O., Deville, E., Laval, J., Prinzhofer, A., & Diallo, A. B. (2024). Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H₂ field in Mali. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 640-647.
- Mainson, M., Heath, C., Pejic, B., & Frery, E. (2022). Sensing hydrogen seeps in the subsurface for natural hydrogen exploration. *Applied Sciences*, 12(13), 6383.
- Mathieu, L., Wasuita, T. D., Sherlock, R., Speidel, F., Marsh, J. H., Dubé, B., & Côté-Mantha, O. (2022). Zircon from altered monzonite rocks provides insights into magmatic and mineralizing processes at the Douay Au project, Abitibi Greenstone Belt. *Geosciences*, 12(3), 114.
- Milkov, A. V., & Etiope, G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry*, 125, 109-120.
- Milkov, A. V. (2022). Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth-Science Reviews*, 230, 104063.

- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. – MELCC (n.d.). *Réseau de surveillance des eaux souterraines*. Retrieved June 2026, from <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/piezo/index.htm>
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S., & Bagheri, R. (2020). An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(4), 2463-2476.
- Morais, T. A., & Ryan, M. C. (2023). In-Well Degassing of Monitoring Wells Completed in Gas-Charged Aquifers. *Groundwater*, 61(1), 86-99.
- Moretti, I., Bouton, N., Ammouial, J., & Ramirez, A. C. (2024). The H₂ potential of the Colombian coals in natural conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77, 1443-1456.
- Mou, W., He, G., Zhou, C., Gan, B., Liu, Y., Shi, S., & Xia, M. (2025). Molecular dynamics study on hydrogen permeation behavior and mechanism in polyethylene type IV hydrogen storage cylinder liner. *The Journal of Chemical Physics*, 162(23).
- Musa, M., Hosseini, T., Sander, R., Frery, E., Sayyafzadeh, M., Haque, N., & Kinaev, N. (2024). Techno-economic assessment of natural hydrogen produced from subsurface geologic accumulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 93, 1283–1294.
- Mustafa, M. H., Aliraani, B., & Kazi, S. (2025). Fiber optics reservoir monitoring system sustainability in extreme gas well conditions. In *Proceedings of the Middle East Oil, Gas and Geosciences Show (MEOS GEO 2025)*. Society of Petroleum Engineers.
- Nakashima, K., Morillo, C., Kurono, Y., Sawae, Y., & Sugimura, J. (2011). Wear mechanisms of PTFE in humidified hydrogen gas. In *Proceedings of the ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference (IJTC 2011)* (pp. 229–231). American Society of Mechanical Engineers.
- Ngombe, O. G., Walter, J., Molson, J., & Chesnaux, R. (2025). Numerical modeling and isotopic evidence of upwelling and mixing of deep, old groundwater with shallow fresh groundwater within the Grenville Province of the Canadian Shield. *Hydrogeology Journal*, 1-20.
- Ngombe, O. G., Walter, J., Chesnaux, R., Molson, J., & Pinti D. (under review) Geochemistry of ancient brines and glacial meltwaters reveals a hydraulic connection between the deep Canadian Precambrian Shield and shallow aquifers.
- Nicoletti, L., Hidalgo, J. C., Strapoć, D., & Moretti, I. (2025). H₂ Transport in Sedimentary Basin. *Geosciences*, 15(8), 298.
- Patenaude, M., Baudron, P., Labelle, L., & Masse-Dufresne, J. (2020). Evaluating bank-filtration occurrence in the Province of Quebec (Canada) with a GIS approach. *Water*, 12(3), 662.
- Patino, C., Piedrahita, D., Colorado, E., Aristizabal, K., & Moretti, I. (2024). Natural H₂ transfer in soil: Insights from soil gas measurements at varying depths. *Geosciences*, 14(11), 296.

- Prinzhofer, A., Cissé, C. S. T., & Diallo, A. B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19315–19326.
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., d'Agostino, A., Werly, J., & Rupin, F. (2019). Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 5676–5685.
- Prinzhofer, A., & Cacas-Stentz, M.-C. (2023). Natural hydrogen and blend gas: A dynamic model of accumulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(57), 21610–21623.
- Rasul, M. G., Hazrat, M. A., Sattar, M. A., Jahirul, M. I., & Shearer, M. J. (2022). The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications. *Energy Conversion and Management*, 272, 116326.
- Rawoof, S. A. A., Kumar, P. S., Vo, D.-V. N., & Subramanian, S. (2020). Sequential production of hydrogen and methane by anaerobic digestion of organic wastes: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1043–1063.
- Roscioli, J. R., Meredith, L. K., Shorter, J. H., Gil-Loaiza, J., & Volkmann, T. H. (2021). Soil gas probes for monitoring trace gas messengers of microbial activity. *Scientific Reports*, 11(1), 8327.
- Rouleau, A., Walter, J., Daigneault, R., Chesnaux, R., Roy, D. W., Germaneau, D., Lambert, M., Moisan, A., & Noël, D. (2011). Un aperçu de la diversité hydrogéologique du territoire du Saguenay–Lac-Saint-Jean (Québec). In *GeoHydro 2011, Joint Meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists*.
- Rouleau, A., Daigneault, R., Walter, J., Germaneau, D., Tremblay, M.-L., & Lambert, M. (2013). Résultats du programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de la région Saguenay–Lac-Saint-Jean. *Centre d'études sur les ressources minérales (CERM), Université du Québec à Chicoutimi*.
- Roy, J., & Ryan, M. (2010). In-well degassing issues for measurements of dissolved gases in groundwater. *Groundwater*, 48(6), 869–877.
- Roy, D. W., Beaudoin, G., Leduc, É., Rouleau, A., Walter, J., Chesnaux, R., & Cousineau, P.-A. (2011). Isostasie postglaciaire différentielle au Lac-Saint-Jean (Québec) et implications sur la qualité de l'eau souterraine. In *GeoHydro 2011: Congrès conjoint de l'Association canadienne pour l'étude du Quaternaire (CANQUA) et de la section canadienne de l'Association internationale des hydrogéologues (IAH-CNC)* (pp. n.p.). Québec, QC, Canada.
- Salsabili, M., Saeidi, A., Rouleau, A., & Nastev, M. (2021). 3D probabilistic modelling and uncertainty analysis of glacial and post-glacial deposits of the city of Saguenay, Canada. *Geosciences*, 11(5), 204.

- Sander, R. (2023). Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(19), 10901-12440.
- Sakthivel, S. (2024). Perspectives on CO₂-free hydrogen production: Insights and strategic approaches. *Energy & Fuels*, 38(21), 20033–20056.
- Séjourné, S., Comeau, F.-A., Malo, M., Claprood, M., Giroux, B., Gloaguen, E., Bordeleau, G., Moreira dos Santos, M. L., Mouge, P., Mulliez, V., & Raymond, J. (2024). Évaluation du potentiel d'hydrogène naturel au Québec : Synthèse géologique et perspectives d'exploration. *Frontiers in Geochemistry*, 2, 1351631.
- Sherwood Lollar, B., Fritz, P., Frape, S., Macko, S., Weise, S., & Welhan, J. (1988). Methane occurrences in the Canadian Shield. *Chemical Geology*, 71(1-3), 223-236.
- Sherwood Lollar, B., Frape, S., Fritz, P., Macko, S., Welhan, J., Blomqvist, R., & Lahermo, P. (1993). Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian Shield and Fennoscandian Shield rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23-24), 5073-5085.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T., Onstott, T. C., & Pratt, L. (2007). Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks—energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7(6), 971-986.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516(7531), 379-382.
- Sleep, N., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R., & Bird, D. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(35), 12818-12823.
- Srinivasan, K. N., Selvam, M., & Iyer, S. V. K. (1993). Hydrogen permeation during zinc–manganese alloy plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(4), 358–364.
- Takahata, N., Igarashi, G., & Sano, Y. (1997). Continuous monitoring of dissolved gas concentrations in groundwater using a quadrupole mass spectrometer. *Applied Geochemistry*, 12(4), 377–382.
- Tóth, J. (1999). Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology journal*, 7(1), 1-14.
- Walter, J., Chesnaux, R., Rouleau, A., Lambert, M., & Daigneault, R. (2018). Characterization of general and singular features of major aquifer systems in the Saguenay-Lac-Saint-Jean region. *Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques*, 43(2), 75-91.
- Walter, J., Chesnaux, R., Gaboury, D., & Cloutier, V. (2019). Subsampling of regional-scale database for improving multivariate analysis interpretation of groundwater chemical evolution and ion sources. *Geosciences*, 9(3), 139.

- Walter, J., Chesnaux, R., Boumaiza, L., Brindha, K., & Regenspurg, S. (2023). Conceptual model for the chemical evolution of groundwater in a region of the Canadian Precambrian shield covered by soft Quaternary deposit of glacial and marine origin. *Applied Geochemistry*, 150, 105574.
- Welhan, J. A., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6(11), 829–831.
- Wiechmann, A., Ciurus, S., Oswald, F., Seiler, V. N., & Müller, V. (2020). It does not always take two to tango: “Syntrophy” via hydrogen cycling in one bacterial cell. *The ISME Journal*, 14(6), 1561–1570.
- Worman, S. L., Pratson, L. F., Karson, J. A., & Schlesinger, W. H. (2020). Abiotic hydrogen (H₂) sources and sinks near the Mid-Ocean Ridge (MOR) with implications for the seafloor biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(24), 13283–13293.
- Zaman, M., Kleinedam, K., Bakken, L., Berendt, J., Bracken, C., Butterbach-Bahl, K., Cai, Z., Chang, S., Clough, T., & Dawar, K. (2021). Methodology for measuring greenhouse gas emissions from agricultural soils using non-isotopic techniques. In *Measuring emission of agricultural greenhouse gases and developing mitigation options using nuclear and related techniques: applications of nuclear techniques for GHGs* (pp. 11-108). *Springer International Publishing*.
- Zgonnik, V. (2020). The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203, 103140.

Projets et discussions complémentaires

Certaines informations pertinentes, bien que secondaires, n'ont pas été incluses dans l'article principal ou dans le corps du mémoire afin d'en recentrer le contenu sur les éléments essentiels. Toutefois, ces informations présentent un intérêt scientifique et technique notables et méritent d'être développées davantage. Les annexes suivantes visent ainsi à exposer les projets complémentaires ainsi qu'à apporter plusieurs précisions concernant les méthodes employées dans le projet principal.

ANNEXE 1

Conception du système de capture des gaz qui émanent des forages.

Montage

Une recherche non exhaustive a été réalisée sur les différentes techniques de mesure de gaz libres présents dans les sols et forages qui ont été exécutées par le passé (Browne, 2004; Davies et al., 2024; Keech & Gaber, 1982; Takahata et al., 1997). Les techniques semblant être les mieux adaptées pour l'étude ci-présente ont été répertoriées et sont présentées à l'annexe 3. Il existe par ailleurs de nombreux systèmes de suivi des gaz développés pour les puits gaziers industriels, mais ces dispositifs sont généralement conçus pour des puits pressurisés à fort débit et dans un contexte de production ou de surveillance réglementaire (Mustafa et al., 2025) ce qui ne les rend donc pas directement transférables aux puits d'eau potable peu profonds, non pressurisés et caractérisés par des flux gazeux faibles et diffus.

Ces techniques ne proposent pas d'étudier l'évolution de la composition des gaz dans leur milieu, ce qui ne permet donc pas d'évaluer si un flux de gaz est émis. De plus, dans le contexte de l'exploration de l'hydrogène naturel à faible concentration, les enjeux analytiques diffèrent de ceux

des systèmes industriels, notamment en raison de la forte diffusivité de H_2 et de la nécessité de limiter les perturbations anthropiques du puits (pompage, purge ou instrumentation intrusive).

Le montage proposé, au contraire, permet de suivre le flux des gaz remontant par les puits. Il a été spécifiquement conçu pour être minimalement invasif, adaptable à des infrastructures existantes et compatible avec des conditions de faible pression et de faible débit caractéristiques des aquifères peu profonds. Il a l'avantage d'être peu coûteux et donc pourrait être utilisé de manière systématique sur un large territoire. Cette approche vise ainsi à proposer une solution méthodologique intermédiaire entre l'instrumentation lourde des puits gaziers et les mesures ponctuelles classiques en hydrogéologie, adaptée à une phase exploratoire régionale du potentiel en hydrogène naturel.

Le montage proposé dans cette étude repose sur un dispositif de scellement du forage à la tête de puits, tel que présenté aux fig. 3 et fig. 4 (Chapitre 2, sections 2.1 et 2.2). Ce dispositif est équipé de deux sacs d'échantillonnage de gaz disposés en série, dont le rôle principal est d'agir comme réservoirs d'expansion afin de limiter toute surpression à l'intérieur de la tête de forage. Les sacs d'échantillonnage sont initialement partiellement gonflés à la pression atmosphérique et sont fabriqués à partir de matériaux faiblement extensibles (aluminium).

Dans cette configuration, l'augmentation de volume associée à l'entrée de gaz se fait majoritairement par déploiement du sac plutôt que par étirement du matériau, ce qui se traduit par une variation de pression interne négligeable sur la plage de volumes considérée. Ainsi, la contre-pression exercée par les sacs demeure très faible par rapport aux pressions de dégazage naturelles, permettant au flux gazeux de s'établir sans contrainte mécanique significative. L'utilisation de deux sacs en série permet d'augmenter la capacité totale d'expansion du système et d'absorber les

variations de volume liées aux fluctuations du niveau de la nappe phréatique, tout en maintenant des conditions de pression quasi atmosphériques à la tête du forage.

Le tableau 1 présente le volume d'air déplacé en fonction du diamètre du caisson de forage et des variations estimées du niveau de la nappe phréatique. Bien que le niveau des nappes phréatiques puisse varier significativement selon le contexte hydrogéologique et la saison, une analyse des variations régionales a été réalisée afin d'anticiper les amplitudes maximales attendues durant la période d'échantillonnage (Gouvernement du Québec, 2025). Cette analyse a permis de dimensionner le volume des sacs de manière que la capacité d'expansion du système demeure largement supérieure aux volumes de gaz susceptibles d'être mobilisés.

Dans le tableau 1, il est calculé ici qu'une colonne de 2 mètres d'eau occupe 36,48 litres dans un puits (caisson de forage) de 15,24 cm de diamètre (6 po) et 9,12 litres à 7,62 cm de diamètre (3 po).

La fluctuation du niveau de la nappe phréatique dans 4 puits étudiés au SLSJ entre les mois de mars et juillet (2016 à 2021) a été d'un maximum de 1,9 m, c'est donc pourquoi le tableau 1 montre uniquement les valeurs entre 0,1 m et 2 m. Cependant, la période d'échantillonnage a été réalisée entre octobre et décembre 2024 où les variations du niveau des nappes analysées étaient d'un maximum de 0,6 m.

Tableau 1 : Calcul du volume d'un cylindre de 152,4 mm (6po) et de 76,2 mm (3po) de diamètre selon la hauteur.

Calcul du volume de rabattement de la nappe dans un puits et un forage		
	Diamètre puits (mm)	Diamètre forage (mm)
	152,4	76,2
	Air cercle puits (m ²)	Air cercle forage (m ²)
	0,0182	0,0046
Volume pour rabattement nappe selon la hauteur		
Hauteur (m)	Puits (L)	Forage (L)
0,05	0,91	0,23
0,1	1,82	0,46
0,2	3,65	0,91
0,3	5,47	1,37
0,4	7,30	1,82
0,5	9,12	2,28
0,6	10,94	2,74
0,7	12,77	3,19
0,8	14,59	3,65
0,9	16,42	4,10
1	18,24	4,56
1,2	21,89	5,47
1,4	25,54	6,38
1,6	29,19	7,30
1,8	32,83	8,21
2	36,48	9,12

Mesure des gaz et protection du système d'échantillonnage

Deux valves sont présentes sur le sac d'échantillonnage de gaz. Une valve supplémentaire est placée sur le système de scellage du puits afin de procéder aux mesures des gaz. La mesure des gaz se fait par la circulation des gaz depuis le sac d'échantillonnage jusque dans un détecteur de gaz, puis ces gaz sont retournés dans le forage. Finalement, le sac d'échantillonnage de gaz, étant à l'extérieur du puits, est placé dans un bac plastique sécurisé avec des attaches rapides afin de le protéger des intempéries et des variations soudaines de températures causées par les rayonnements solaires. Ledit bac plastique est lesté au sol à l'aide de roches posées au-dessus afin de résister aux rafales de vent. Pour finir, une étiquette est placée sur le couvercle de chaque bac indiquant que ce bac appartient à l'UQAC et qu'il s'agit d'une étude menée sur les forages de la région.

Influence du scellement sur la dynamique des gaz dans les forages

Lorsqu'un forage est équipé d'un couvercle de puits conventionnel non scellé, l'air situé à l'intérieur à la tête du forage est libre de circuler et la pression partielle des gaz est naturellement équilibrée à celle de l'atmosphère par diffusion. Lorsqu'un forage est scellé, le système devient alors fermé à l'atmosphère, mais il demeure ouvert vers l'aquifère du puits. Les gaz présents dans l'espace d'air à la tête du puits tendent alors à être équilibré aux concentrations des gaz libres et dissous dans l'aquifère selon la loi de Henry. Les limites de dissolution des gaz dans l'eau, c'est-à-dire les concentration maximales que peuvent avoir les gaz dans l'eau, tels que l'hydrogène et le méthane sont considérées comme très faibles à pression et température ambiantes ($7,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour l'hydrogène et $1,41 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour le méthane selon la constante de Henry) (Sander, 2023). Des mesures de hauteur de nappe sont prises au moment de la pose du capuchon étanche sur

le caisson de forage et lors de son retrait afin de calculer la différence de volume d'air dans le puits relié à la variation du niveau de la nappe. Le volume d'air dans le sac d'échantillonnage est aussi mesuré au début et à la fin de l'expérience. La différence combinée du volume du puits et du sac d'échantillonnage, corrigée avec la température et la pression atmosphérique, permet d'évaluer si le puits produit un flux de gaz, ou s'il en consomme.

Perméabilité des matériaux utilisés dans les systèmes d'échantillonnage

La perméabilité et la perméation sont deux notions liées mais distinctes lorsqu'on évalue l'étanchéité d'un matériau aux gaz. La perméabilité est une propriété intrinsèque du matériau : elle caractérise sa capacité à laisser diffuser un gaz sous l'effet d'un gradient de pression ou de concentration. Elle dépend de la nature du polymère ou du métal, de sa microstructure, de la température et du gaz considéré (par exemple, le H_2 diffuse généralement plus facilement que des molécules plus lourdes).

La perméation, quant à elle, désigne le processus effectif de transfert du gaz à travers une paroi donnée. Elle dépend non seulement de la perméabilité du matériau, mais aussi de l'épaisseur de la paroi, de la surface exposée, du gradient de pression et du temps d'exposition. En d'autres termes, la perméabilité décrit le potentiel de passage du gaz, tandis que la perméation correspond au flux réel mesurable dans des conditions données. La perméation d'une membrane peut être calculée à l'aide de données empiriques selon la formule inscrite ci-dessous (Fu et al., 2021).

Équation 1 Calcul de perméation

$$P = Q(STP) \cdot t / (Ax \Delta P)$$

Où

[P] : Perméation (Barrer)

[$Q(STP)$] : Flux de gaz (m^3/s)

[t] : Épaisseur de la membrane (m)

[Ax] : Aire de la membrane (m^2)

[ΔP] : Différence de pression entre les deux côtés de la membrane (Pa)

La perméation peut être exprimée selon un coefficient de perméabilité Barrer (1 *Barrer* = $10^{-10} \text{ cm}^3(STP) \times \text{cm}/\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}$), ce qui correspond à $7,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \times \text{Pa}$ en unité SI. Cette unité provient du chercheur Richard Barrer (1910 – 1996) qui est la première personne ayant développé une technique de mesure de perméabilité (Barrer, 1951). Le coefficient de perméabilité pour les matériaux utilisés dans cette étude peut être exprimé en Barrer et est calculé selon les unités du SI de la manière suivante :

Équation 2 : Calcul de la perméation en Barrer

$$1 \text{ Barrer} = 3,35 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Où

mol : Moles

m : Mètres

s : Secondes

Pa : Pascal

Afin de réduire l'incertitude liée à la perte de gaz par perméation, il est important d'utiliser des matériaux étanches à l'hydrogène comme des métaux tels que l'aluminium ou l'acier inoxydable. Plusieurs modèles de capuchons étanches spécifiquement conçus pour sceller des trous de forages existent et peuvent être achetés. Cependant, plusieurs de ces modèles sont conçus pour freiner la sortie de gaz depuis les trous de forages vers l'atmosphère, et non pour contenir et préserver de faibles concentrations de gaz comme dans l'étude ci-présente. Un capuchon étanche de ce type a été acheté dans le cadre de ce projet pour s'inspirer de la conception et ainsi en fabriquer d'autres avec des matériaux plus étanches à l'hydrogène. Ces capuchons ont par ailleurs été machinés selon les dimensions idéales pour les puits d'eau potable. 4 matériaux composent les capuchons machinés. 1 : 2 disques en aluminium de 12 mm d'épais, un 150 mm et l'autre 172 mm de diamètre. 2 : 1 disque en caoutchouc de 15 mm d'épais et 150 mm de diamètre. 3 : 4 boulons et écrous en acier à plaquage de nickel et zinc. 4 : 2 valves à 2 voies en PTFE. Des études ont montré que ces matériaux sont très peu réactifs à l'hydrogène, faisant donc des matériaux de choix pour cette application (Nakashima et al., 2011; Srinivasan et al., 1993).

Les disques d'aluminium sont compressés par des écrous et des boulons. En se compressant, le disque de caoutchouc prend de l'expansion vers l'extérieur, ce qui scelle hermétiquement les boulons et le caisson de forage à partir de l'intérieur à la tête. Des valves à deux voies traversent le capuchon afin de permettre la circulation des gaz depuis l'intérieur du puits jusque dans le sac d'échantillonnage de gaz ainsi que dans le détecteur. Des tubes de PVC flexibles et étanches aux gaz sont ensuite insérés dans ces connecteurs. Une des valves est fermée et sert uniquement à connecter le puits au détecteur de gaz, alors que l'autre tube est connecté au sac d'échantillonnage de gaz, permettant de garder une pression atmosphérique à l'intérieur du puits. La figure 6 montre un concept du système de scellage.

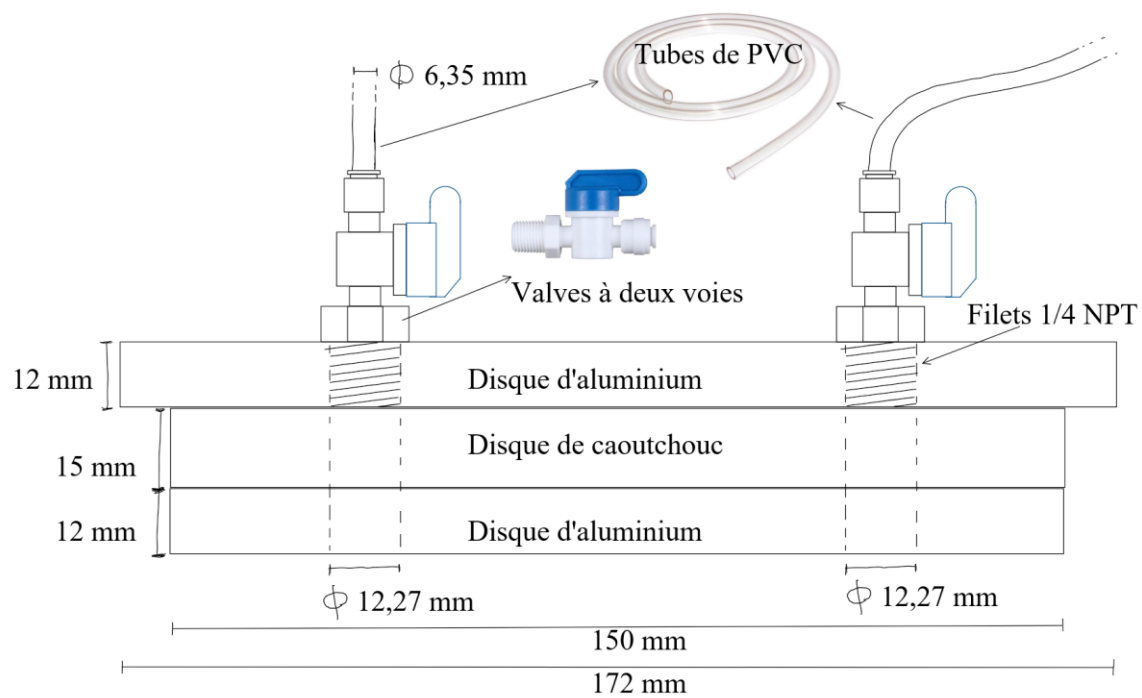


Figure 6 : Schéma du système de scellage prévu pour l'échantillonnage.

ANNEXE 2

Précisions quant à l'élaboration de la méthode de mesure de dégazage en bouteille.

La concentration maximale dissoute d'un gaz dans une solution aqueuse, à l'équilibre thermodynamique, dépend de sa pression partielle et de la température. Cette relation est décrite par la loi de Henry, via la constante de Henry propre au gaz considéré. Toutefois, cette concentration correspond à un état d'équilibre thermodynamique et ne constitue pas une limite maximale absolue, des états de sursaturation pouvant être atteints de manière transitoire en l'absence de nucléation ou de dégazage. Bien que cette constante puisse être utilisée dans les calculs pour prédire la solubilité de différents gaz dans l'eau, elle doit d'abord être déterminée à l'aide de données empiriques. De nombreuses études ont été menées pour déterminer les constantes de Henry dans des scénarios spécifiques et l'ouvrage intitulé «**Compilation of Henry's law constants for water as solvent**» (Compilation des constantes de la loi de Henry pour l'eau en tant que solvant) rassemble ces données empiriques en un seul et même endroit (Sander, 2023). Dans ce contexte, des expériences de dégazage ont été réalisées afin d'évaluer l'évolution temporelle des concentrations de gaz dissous jusqu'à un état proche de l'équilibre.

Tel que mentionné au chapitre 2 (section 2.3.2), trois échantillons d'eau souterraine ont été prélevés dans les bouteilles de dégazage confectionnées à cet effet au mois de juillet 2024 afin de mener des tests sur l'évolution des concentrations des gaz mesurées depuis l'échantillonnage, jusqu'à l'équilibre. Ces échantillons, nommés GR01, GR03 et GR06, ont été prélevés dans des puits d'eau souterraine spécifiquement sélectionnés et utilisés dans des études antérieures sur les eaux souterraines en raison de leur salinité anormalement élevée (MDT de 6000 à >35 000 mg/L). A l'aide

du détecteur de gaz portable Dräger X-Am 8000, les gaz à l'intérieur des chambres de dégazage ont été mesurés environ 1, 24, 96, 168 et 356 heures après l'injection de l'eau souterraine dans leur bouteille de dégazage. Ces expériences visaient à caractériser la cinétique de dégazage et à estimer les concentrations d'équilibre apparentes des principaux gaz mesurés. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 2 et à la Fig. 11 (au chapitre 2).

Tableau 2 : Concentrations de gaz détectées dans les chambres de dégazage après échantillonnage.

	GR01	CO₂	CH₄	O₂	H₂
Après 1 heure	1	570	0	20,44	21,5
Après 24 heures	24	690	135	19,98	84,5
Après 96 heures	96	750	186	19,84	150,5
Après 168 heures	168	780	107	19,9	176,5
	GR03				
Après 1 heure	1	850	87	20,89	67,5
Après 24 heures	24	1760	246	20,31	228,5
Après 96 heures	96	2135	272	20,25	294,5
Après 168 heures	168	2160	197	20,28	320
	GR06				
Après 1 heure	1	510	1810	20,89	12,5
Après 24 heures	24	580	2840	20,89	44,5
Après 96 heures	96	650	3850	20,39	112
Après 168 heures	168	675	3450	20,39	129

Les mesures ont été poursuivies jusqu'à 336 heures afin d'évaluer si un plateau de concentration, interprété comme un état proche de l'équilibre, pouvait être atteint. Alors que GR01 et GR06 montrent une augmentation continue des concentrations, GR03 présente une diminution après 336 heures, suggérant un changement de régime. La courbe de tendance du GR03 présentée à la fig. 11 a donc été placée sans la valeur à 336 heures. Plusieurs facteurs peuvent être envisagés pour expliquer ce comportement : 1. les gaz s'échappent à travers les parois de la bouteille ; 2. l'hydrogène présent dans la bouteille est consommé par une culture microbienne ; 3. chaque fois qu'une mesure

est prise, une petite contamination de l'air se produit en raison de la dilution de l'air de l'échantillon avec l'air ambiant.

La courbe de régression qui représente le mieux tous les points est logarithmique et a été ajoutée à chaque série d'analyse. Certaines conclusions peuvent être tirées de ces lignes de tendance. 1. Les R^2 de la courbe de tendance montrent que les mesures deviennent moins précises à des concentrations plus faibles. 2. L'équilibre ne semble atteint dans aucun échantillon au bout de 168 heures, mais semble s'en approcher pour GR01 et GR06 au bout de 336 heures. 3. Selon les équations logarithmiques données par le profil de dégazage de chaque échantillon, lorsque $x = 1000 \text{ heures}$, y est considéré comme étant à l'équilibre. Cela donne les concentrations d'équilibre suivantes :

GR01: 217,35 ppm

GR03: 410,14 ppm

GR06: 157,44 ppm

Les extrapolations logarithmiques permettent d'estimer des concentrations d'équilibre apparentes. Toutefois, dans un système fermé de ce type, un équilibre thermodynamique strict n'est probablement jamais atteint, les concentrations continuant d'évoluer asymptotiquement dans le temps. Dans ce contexte, l'état d'équilibre est défini de manière opérationnelle à partir du taux d'échange de l'hydrogène entre l'eau et la phase gazeuse.

Le taux de dégazage est calculé à partir de la variation de concentration mesurée entre deux temps consécutifs selon l'équation suivante :

$$Er = \frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1}$$

Où :

[Er] : Taux de dégazage

[C] : Concentration mesurée

[ΔC] : Taux de variation de la concentration

[T] : Temps mesuré

[ΔT] : Différence de temps

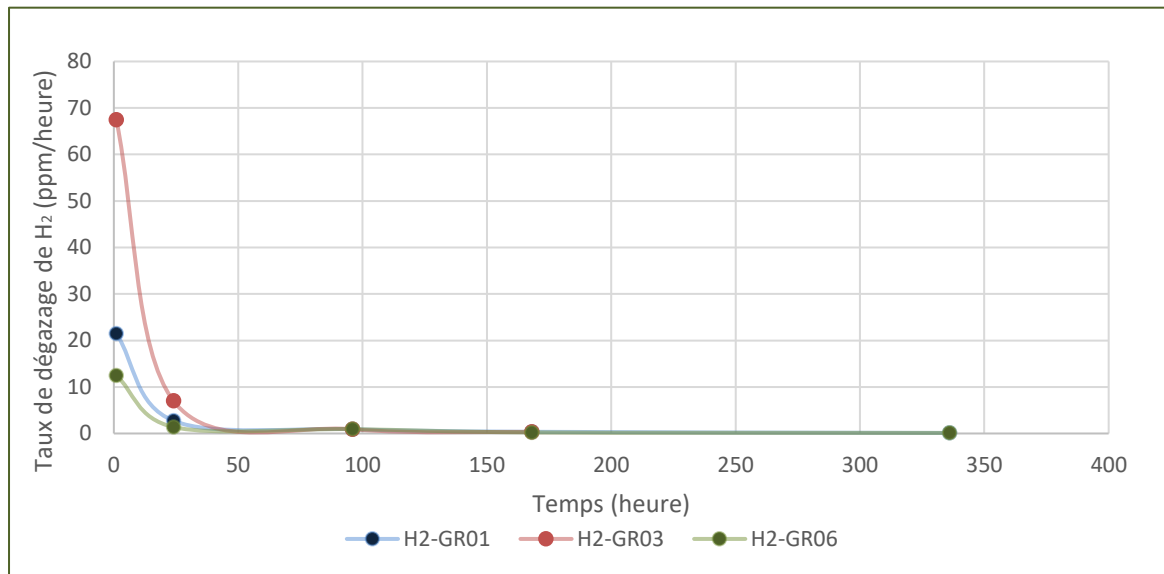


Figure 7 : Taux de dégazage calculé d'hydrogène de l'eau vers l'air en ppm/heure.

La figure 7 présente l'évolution du taux de dégazage de l'hydrogène de l'eau vers l'air en fonction du temps. Elle montre que, pour l'ensemble des échantillons, les taux de dégazage diminuent rapidement et atteignent des valeurs proches de zéro après environ 50 heures, sans toutefois devenir nulles.

Afin de mieux visualiser cette décroissance, la figure 8 présente les mêmes données sur une échelle logarithmique, avec un axe vertical inversé afin d'y apposer des courbes de tendance exponentielles extrapolées jusqu'à 450 heures. Cette représentation met en évidence la diminution progressive des taux d'échange et permet d'estimer le moment où ceux-ci atteignent des valeurs suffisamment faibles pour être considérées comme proches de l'équilibre.

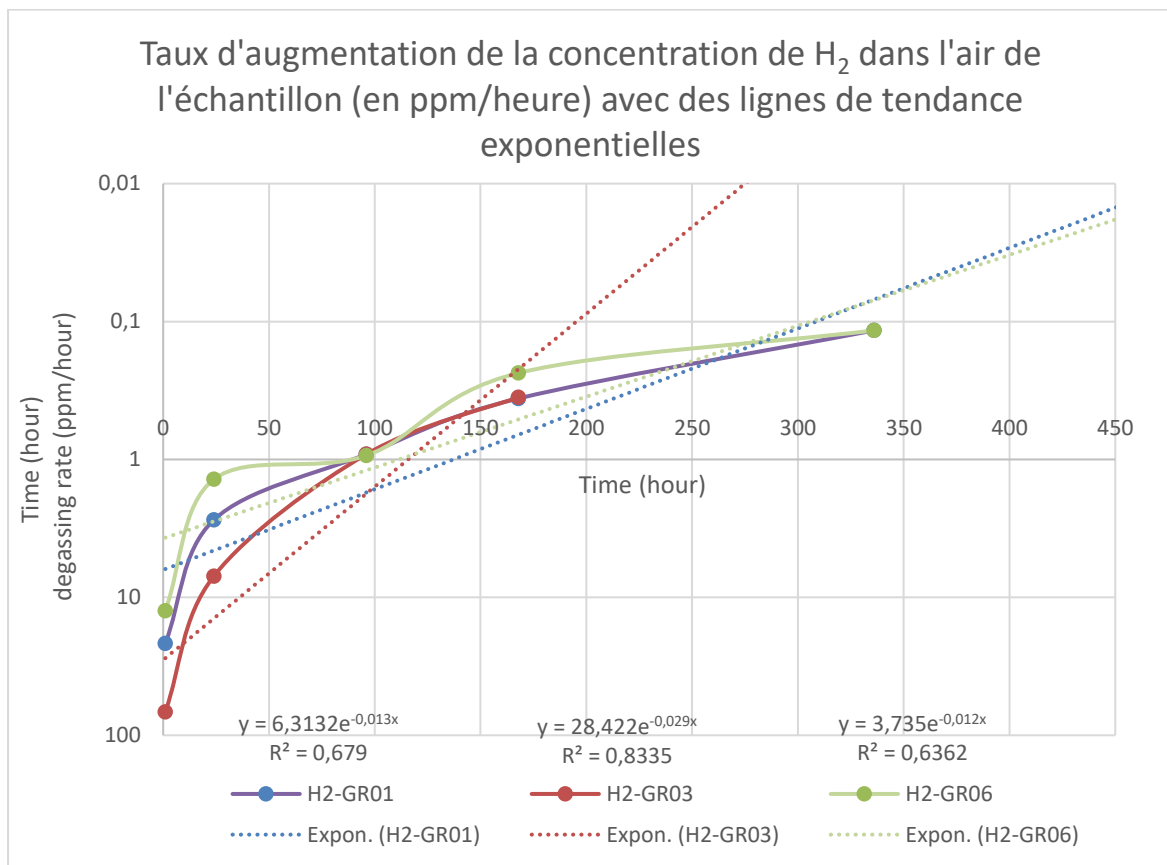


Figure 8 : Taux d'échange sur une échelle logarithmique (en ppm/heure) en axe Y inversé et avec des lignes de tendance exponentielles ajoutées.

Dans le cadre de cette étude, et sur la base des tendances observées, un taux de dégazage de l'hydrogène inférieur à 1 ppm·h⁻¹ est retenu comme seuil opérationnel indiquant un état très proche

de l'équilibre. Sous ce seuil, les processus tels que la diffusion de H_2 à travers les parois du récipient ou une éventuelle consommation microbienne peuvent devenir dominants par rapport au dégazage de l'eau vers l'air, principalement en raison du faible gradient de pression partielle de H_2 entre le récipient et l'atmosphère ambiante.

Ce cadre interprétatif permet notamment d'expliquer le comportement observé pour l'échantillon GR03, dont la concentration en H_2 diminue entre 168 et 336 heures. Cette diminution est interprétée comme résultant de processus secondaires devenant prépondérants une fois que le taux de dégazage atteint des valeurs très faibles, plutôt que comme un retour à un état d'équilibre strict. La conclusion de cette expérience a permis d'établir la durée minimale avant de prendre des mesures dans les échantillons, comme expliqué dans la section 2.3 du chapitre 2.

ANNEXE 3

Méthodes existantes de collecte d'échantillons de gaz dans les forages.

Cette annexe vise à montrer les différentes autres méthodes d'échantillonnage de gaz. La liste n'est pas exhaustive, mais montre bien la majorité des méthodes qui ont été utilisées dans plusieurs études par le passé.

Méthode # 1 : Bouteille renversée

Méthode de la bouteille renversée (figure 9) par Keech & Gaber (1982). Cette méthode simple est historiquement la méthode la plus utilisée pour collecter des gaz. Elle consiste à faire remonter l'eau contenant des gaz dissous de l'aquifère vers la surface à l'aide d'une pompe. Une fois remontée à la surface, l'eau est versée dans un sceau. L'embouchure du tuyau fait face vers le haut. Une bouteille renversée est placée au-dessus de sorte que les gaz, moins denses que l'eau, remontent vers la surface et sont capturés dans la bouteille inversée. Une fois la bouteille inversée remplie des gaz provenant de l'aquifère, elle est fermée à l'aide d'un bouchon hermétique. La bouteille est transportée jusqu'au laboratoire à l'envers encore une fois afin de prévenir les fuites de gaz.

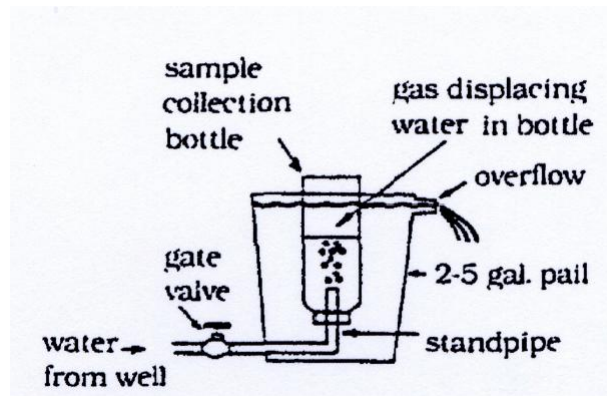


Figure 9 : Méthode de la bouteille renversée afin de collecter les gaz en phase libre. Libre de droits.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

CH₄, N₂, Ar, O₂, CO₂

Avantages :

- Requièrè peu d'équipement
- Requièrè des équipements simples
- Rapide à installer
-

Désavantages :

- Échantillons doivent être transportés jusqu'au laboratoire – risque de «vieillissement des gaz»
→ réactions chimiques entre les gaz
- Délai d'attente avant de recevoir les résultats d'analyses (analyses dans un laboratoire)
- Possibilité de contamination si le bouchon n'est pas bien scellé

Source :

(Keech & Gaber, 1982)

Méthode # 2 : Ébullition induite par pompage

Cette méthode consiste à faire remonter l'eau du puits en ligne droite directement jusqu'à la pompe. Cette technique permet d'exsoler certains gaz par la baisse de pression dans le tube d'extraction. Une pompe péristaltique est utilisée afin d'assurer un pompage et une pression constante dans le tuyau d'extraction. À la sortie de la pompe, un récipient renversé permet de collecter les gaz qui sont extraits. Ce récipient est muni d'un exutoire et d'une valve, ce qui permet d'extraire les gaz dudit récipient, sans contamination avec l'air ambiant. Une seringue hermétique est utilisée pour récolter ces gaz et pour les emmener au laboratoire. La figure 10 montre un schéma dudit montage.

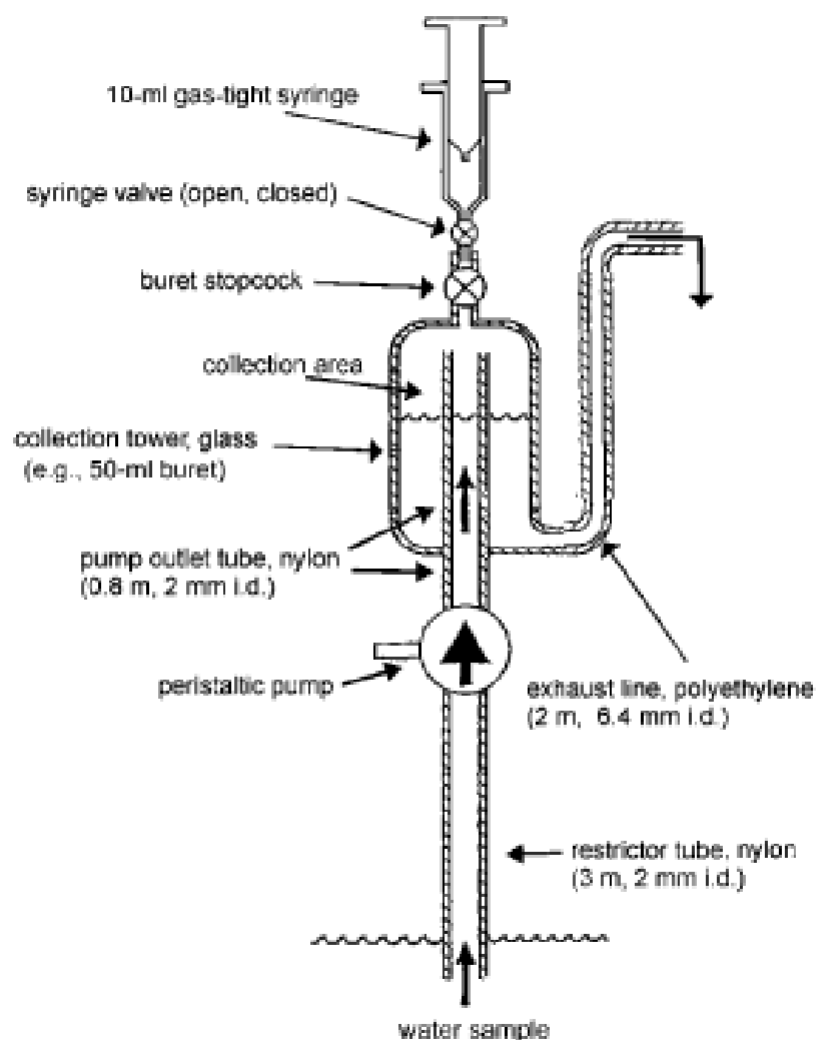


Figure 10 : Montage de la méthode de l'ébullition induite par pompage par Browne (2004).

Libre de droits.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

CH₄, N₂, Ar, O₂, CO₂, N₂O, CFCs, SF₆

Avantages :

- Permet de récolter des gaz exsolvés.
- Analyse précise en laboratoire
- Échantillons récoltés sans contamination et sans eau
- Requièrre de l'équipement relativement simple à trouver

Désavantages :

- Pompage (1mL/minute) considéré comme rapide dans l'article de Browne (2004)
- Requièrre une pompe péristaltique et un tube de pompage toujours de la même longueur (peut mal fonctionner ou altérer les données si la longueur de tube diffère, donc moins pratique pour les aquifères qui sont loin de la surface du sol)
- Délai d'attente avant de recevoir les résultats d'analyses (analyses dans un laboratoire)

Sources : (Browne, 2004)

Méthode # 3 : Cellules de dégazage

Cette technique consiste à faire passer l'eau dans un récipient fermé. Le récipient est muni d'un tube à l'intérieur qui apporte l'eau à l'intérieur de la cellule de dégazage du bas vers le haut, puis l'extrémité du tube est recourbée pour éjecter l'eau vers le bas. La cellule est aussi munie d'une cellule de sortie d'eau à la base, ainsi qu'une sortie de gaz à la tête. Les deux modèles couramment utilisés sur le marché sont montrés à la figure 11. La méthode consiste à remplir complètement la cellule d'eau et à ajuster les valves d'entrée et de sortie de sorte qu'elles fassent circuler l'eau à un débit constant et identique. Les gaz présents dans l'eau remontent au sommet de la cellule de dégazage, tandis que l'eau déchargée de gaz sort par le bas de la cellule. Il est possible de connaître les concentrations de gaz dans l'eau avec cette méthode en calculant la quantité totale d'eau et de gaz qui sort de la cellule.

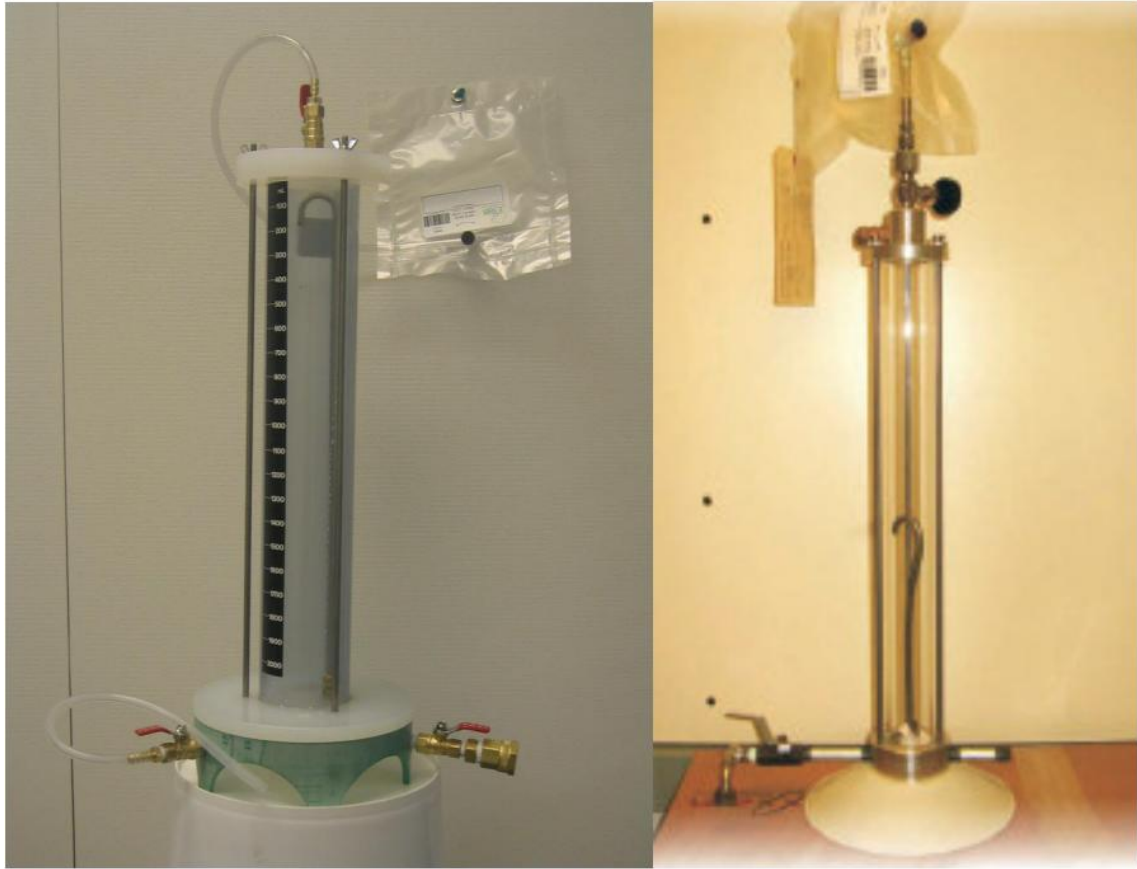


Figure 11 : La cellule d'extraction de gaz Oak (gauche et Maxxam (droite). Noter la hauteur du tube d'entrée d'eau qui n'est pas situé à la même hauteur sur les deux modèles. Libre de droits.

D'autres compagnies d'essais de gaz dans les puits en Alberta se sont elles-mêmes conçu leur propre cellule de séparation des gaz et ont toutes des formes et dimensions différentes.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

CH_4 , N_2 , Ar, O_2 , CO_2

Avantages :

Les concentrations de gaz en phase libre dans l'eau peuvent être calculées

Méthode régulièrement utilisée dans l'industrie pétrolière

Désavantages :

Nécessite de l'équipement onéreux et spécialisé

Technique d'analyse complexe

Sources :

Maxxam and Oak flow-through cells

Méthode # 4 : Échantillonnage par diffusion des gaz dissous

Cette méthode était initialement utilisée dans le fond des lacs pour échantillonner du méthane dissous. La méthode consiste à plonger un réceptacle rempli d'eau distillée ou d'un gaz inerte connu (i.e., argon) fermé avec une membrane étanche, mais perméable aux gaz. Le réceptacle est plongé dans l'aquifère jusqu'à ce que la concentration de gaz soit rendue à l'équilibre de chaque côté de la membrane étanche. Une fois l'équilibre atteint, l'échantillon est envoyé au laboratoire pour analyse de gaz.

À partir de cette méthode, plusieurs autres en ont découlé. Celle faite par Takahata et al. (1997) est équipée d'un spectromètre de masse à quatre pôles et la membrane perméable aux gaz est faite de polypropylène. Cette méthode est efficace, car elle permet d'avoir des données de composition chimique instantanément. Il n'y a donc pas d'erreurs liées au transport et au stockage des échantillons. Le plus gros désavantage est que le spectromètre de masse est très dispendieux et l'équipement est laborieux à utiliser. Les isotopes ne peuvent pas non plus être analysés avec cette technique, car les

isotopes lourds et légers ne se diffusent pas à la même vitesse à travers la membrane perméable aux gaz.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

CH₄, He, CO₂, O₂

Avantages :

Échantillonnage des gaz représentatif du milieu dans lequel il est trouvé

Résultats instantanés

Désavantages :

Testé pour des analyses compositionnelles seulement et non pour les analyses isotopiques

Méthode qui peut s'avérer très onéreuse dépendamment du matériel utilisé pour l'échantillonnage et l'analyse sur le terrain.

Sources : (Takahata et al., 1997)

Une version plus simple a été conçue afin de faciliter la prise de données par Jacinthe et Groffman (2001) (figure 12). L'appareil est conçu d'un tube en PVC muni d'une valve d'entrée et de sortie d'eau. Un tube vide en silicone perméable aux gaz est situé à l'intérieur du tube en PVC. Pour l'échantillonnage, l'eau passe à l'intérieur du tube en PVC et l'appareil est laissé à la profondeur d'échantillonnage durant quelques heures afin d'atteindre un état d'équilibre avec l'intérieur du tube en silicone. L'échantillon est ensuite remonté à la surface et le gaz est retiré à travers le silicone à l'aide d'une seringue, puis transféré dans un contenant prévu pour le transport des gaz. Des tests ont démontré que le silicone n'affecte pas les concentrations en gaz.

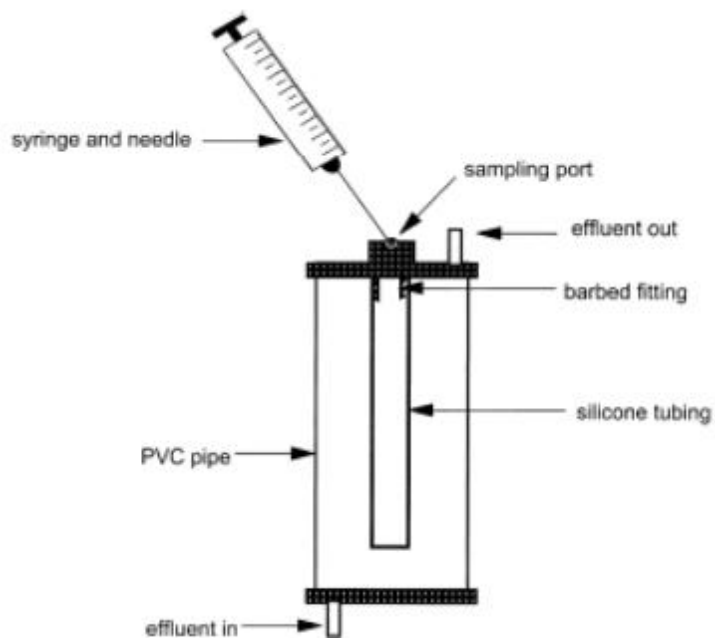


Figure 12 : Cellule de diffusion des gaz en silicone par Jacinthe et Groffman (2001). Avec permission.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

CH_4 , CO_2 , N_2O

Limite de détection : 0.1 $\mu\text{g/L}$ pour N_2O et CO_2

Avantages :

Méthode d'échantillonnage simple (moins à risque de faire des erreurs)

Désavantages :

Le passage des gaz au travers de la membrane en silicone prend un certain temps, donc l'échantillonnage prend un certain temps.

Sources : (Jacinthe & Groffman, 2001)

Méthode # 5 : Analyse des gaz en espace de tête à l'aide d'une pompe et d'un récipient de réception de type «possum-belly».

La méthode décrite dans cette étude repose sur l'analyse in situ des gaz produits par agitation d'eaux souterraines extraites de forages peu profonds. Plusieurs forages dédiés ont été implantés le long d'un transect au site FF4 (Yilgarn Craton, Australie occidentale). Il s'agit de forages peu profonds, tubés en PVC perforé, forés entre 0,8 et 1,0 m de profondeur. Durant cette étude, les forages étaient ennoyés par la nappe phréatique en raison du taux de pluviométrie élevée (saison humide ; novembre à février).

L'échantillonnage consiste à pomper l'eau souterraine vers un récipient de 1,25 L (« possum belly »). L'eau est injectée latéralement dans le récipient et chute au fond, ce qui provoque son agitation et le dégazage. Les gaz exsolvés s'accumulent dans l'espace de tête du récipient; un tube placé au sommet prélève ces gaz vers un détecteur portable multi-gaz (iBrid MX6 ; Industrial Scientific). La pompe utilisée est une pompe de transfert à turbine/impulseur rotatif (rotary vane impeller transfer pump), avec un débit variable de 300 à 500 cc/min selon la hauteur d'eau. Chaque forage est pompé à sec, ce qui prend environ 10 à 40 secondes. Le volume extrait varie de 50 à 500 mL, pouvant dépasser le volume d'eau contenu dans le tubage, indiquant un apport latéral de la nappe environnante. L'analyse des gaz est réalisée immédiatement sur le terrain afin d'éviter les pertes d'H₂ observées lors de stockage en flacons (isojars), donc il n'y a pas de temps d'équilibrage prolongé après pompage. La température ambiante précise n'est pas spécifiée, mais les auteurs discutent des propriétés physicochimiques à 298 K et 1 bar à titre de référence. La figure 13 illustre le montage.

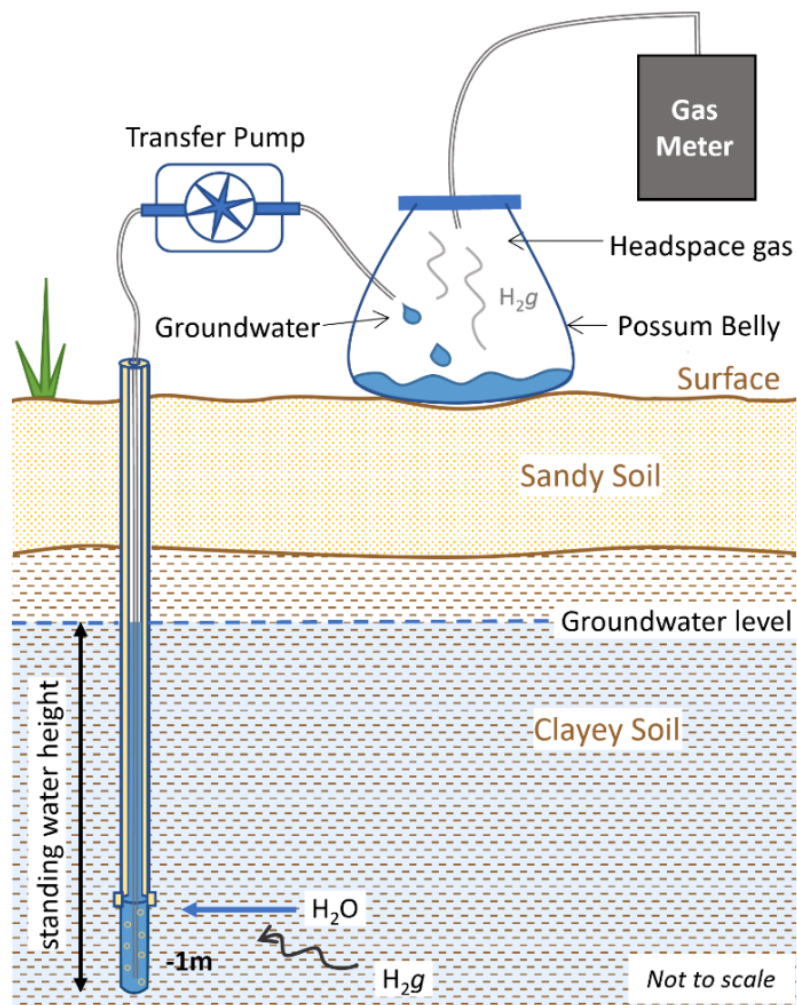


Figure 13 : Ensemble d'analyse des gaz en tête de puits, comprenant une sonde en PVC pour fond de puits, une pompe de transfert, un récipient de réception de type « possum belly » et un détecteur multigaz portable iBrid MX6. Figure tirée de Davies et al. (2024) Libre de droits.

Utilisé pour récolter les gaz suivants :

H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2S

Le capteur H_2 a une plage de 0–2000 ppm avec une précision de 1 ppm. Les autres capteurs sont CH_4 (0–50 000 ppm), CO_2 (0–50 000 ppm) et H_2S (0–500 ppm). Des tests en laboratoire avec des saumures de 0 à 80 000 ppm ont confirmé l'absence de génération artificielle d'hydrogène par interaction avec l'impulseur.

Avantages :

- Reconnaissance exploratoire de l'hydrogène à la surface en milieu saturé en eau.
- Réduit les faux négatifs liés à la nappe par rapport à la technique conventionnelle d'implantation de sondes dans un sol sec.
- Cartographie des anomalies relatives sur le site d'échantillonnage dans le contexte du création de Yilgarn.
- Suit la dynamique temporelle des gaz même en saison humide.
- Installation peu coûteuse.

Inconvénients :

- Ne quantifie pas les flux de gaz
- Ne permet pas d'identifier l'origine du gaz
- Peut nécessiter une calibration fréquente des détecteurs

Source : (Davies et al., 2024)