

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

QUANTIFICATION DES TEMPS DE SÉJOUR DES EAUX SOUTERRAINES AU MONT
COVEY HILL, PIEMONT DES ADIRONDACKS, SUD DU QUÉBEC

MEMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

OLFA SWAISSI

JUILLET 2026

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de recherche, **la professeure Marie Larocque** et **le professeur Daniele Luigi Pinti**, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant de réaliser ce travail. Leur grande disponibilité, la qualité de leurs conseils scientifiques, ainsi que leur accompagnement constant ont joué un rôle déterminant dans l'avancement et l'aboutissement de ce projet de recherche. Leur rigueur intellectuelle, alliée à leurs encouragements bienveillants, m'a permis de développer un esprit critique solide et de m'engager avec sérieux et persévérance dans le domaine de la recherche. Je leur suis également très reconnaissante pour leur patience, leur soutien indéfectible et leurs efforts continus pour m'impliquer, m'intégrer et me motiver à toujours progresser.

Je souhaite également remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail et m'ont accompagnée sur le terrain : **Laurence Brunelle, Marilys Mercure Nadeau, Livia Standjofski-Figols, Jonathan Chabot-Grégoire, Wisdom Kambale Kavyavu et Firmin Coolen**. Leur aide et leur esprit de collaboration ont grandement facilité le travail de terrain.

Je remercie chaleureusement l'ensemble de l'équipe de recherche du **laboratoire d'hydrogéologie** et l'équipe de recherche du **laboratoire des gaz rares**, tant pour leur soutien scientifique à l'université et sur le terrain que pour les moments de convivialité et de partage, lesquels ont contribué à instaurer un environnement de travail à la fois stimulant, collaboratif et humain.

Mes remerciements s'adressent également à **Jean-François Hélie** pour son aide précieuse dans la réalisation des analyses des isotopes stables, ainsi qu'à l'**équipe du laboratoire d'Ottawa** pour leur disponibilité, leurs explications claires et leur appui technique constant.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à **ma famille**, dont le soutien moral, la présence constante et les encouragements inconditionnels m'ont accompagnée tout au long de ce parcours. Grâce à eux, je ne me suis jamais sentie seule, et leur confiance a été une source essentielle de motivation et de force.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	vii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Problématique générale	1
1.2 Objectifs, hypothèses et organisation du mémoire	2
1.3 L'âge de l'eau : concepts et limites.....	4
1.4 Traceurs isotopiques et méthodes utilisées pour la datation des eaux souterraines	5
1.4.1 Gaz rares	5
1.4.2 Méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$	6
1.4.3 Méthode du carbone-14.....	8
1.4.4 Isotopes stables de l'eau (^{18}O et ^2H) comme indicateur de source d'eau.....	9
1.4.5 Utilisation de modèles à paramètres regroupés (LPM)	9
1.4.6 Utilisation du logiciel netpath pour calculer les âges ^{14}C corrigés	13
1.5 État des connaissances de la région à l'étude	15
1.5.1 Contexte général	15
1.5.2 Géologie.....	16
1.5.3 Hydrogéologie et hydrologie	18
CHAPITRE 2: Groundwater Residence Times in the Adirondack Foothills – Example of the Covey Hill Region (Quebec, Canada)	19
1.1 Abstract.....	21
1.2 Introduction	22
1.3 Study area.....	24
1.3.1 General context	24
1.3.2 Geology	24
1.3.3 Hydrography and hydrogeology	25
1.3.4 Groundwater chemistry	26
1.4 SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS	27
1.4.1 Groundwater sampling	27
1.4.2 Analytical procedures.....	28

1.4.3 Radiocarbon age modeling	31
1.4.4 LPM modeling	32
1.4.5 Helium Component Separation and $^3\text{H}/^3\text{He}$ apparent age calculation	33
1.5 Results	35
1.5.1 <i>In situ</i> Physicochemical Parameters	35
1.5.2 Water stable isotopes.....	35
1.5.3 Helium-Neon isotopic signatures.....	36
1.6 Discussion	37
1.6.1 Geochemical characterization of groundwater	37
1.6.2 Relevance of using multiple isotopic age tracers.....	38
1.6.3 Spatial distribution of groundwater age	41
1.6.4 Groundwater Mixing revealed by LPMs.....	43
1.7 Conclusions	45
FIGURES AND TABLES	47
Chapitre 3 : Conclusion générale	59
APPENDIX 1	62
BIBLIOGRAPHIE	64

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Study area, showing the locations of the sampled sites.	47
Figure 2 : Conceptual topo-geological cross-section of the study area with the location of the sampled wells.	48
Figure 3 : Map of Quaternary deposits in the study area (source: SIGÉOM, Quebec Ministry of Natural Resources and Forests, 2026) with the position of sampled wells.....	49
Figure 4 : Stable isotope composition of groundwater and the local meteoric line (LMWL).....	50
Figure 5 : R/Ra as a function of $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ for the sampled water. Stars represent the reference endmembers: atmospheric (Air), Air Saturated Water (ASW), and crustal (CRUST). The dashed orange line illustrates the theoretical mixing curve between the atmospheric and crustal components.	51
Figure 6 : ^3H and $^3\text{He}_{\text{tri}}$ measurements in water samples compared to tritium in precipitations recorded at the Ottawa GNIP station (IAEA, 2025).....	52
Figure 7: Distribution of samples according to the relationship between ^{14}C activity (pMC) and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (DIC). The lines illustrate the main isotopic correction models of Mook (1972), Fontes and Garnier (F&G; 1979), and Tamers (represented by point O; 1975). The Tamers (1975) model describes a closed system in which only carbonate dissolution occurs. Other models, such as those proposed by Wigley (1976), Evans et al. (1979), and Eichinger (1983), which can be represented by a single model framework, are also used to describe closed systems undergoing isotopic exchange between dissolved inorganic carbon (DIC) and solid carbonates (Han et al., 2013).....	53
Figure 8 : Changes of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC) as a function of pH in sampled groundwater. Black lines correspond to the theoretical equilibrium (Eq'm) conditions with atmospheric CO_2 (top line) and biogenic CO_2 derived from soil respiration (lower line). blue boxes represent the expected domains for kinetically mineral weathering SACW, carbonate weathering (CACW) and silicate weathering by H_2CO_3 (CASW).	54
Figure 9 : ^{14}C activity distribution as a function of the elevation of the well bottom	55
Figure 10 : Relationship between 3H_0 and ^{14}C activity showing the evolution of water masses over time. The thick black line represents the exponential piston flow model (EPM). Blue and orange dashed lines represent binary mixing models (BMM) between a recent water component ($\text{EPM}_{\text{recent}}$) and an older component (EPM_{old}), with ages reported at the endpoints. Error bars on samples represent the propagated uncertainties on measured 3H_0 and ^{14}C activity values.	56

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 : Sampled site data	57
Table 2 : Isotopic tracer data.....	58

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

A₀ : Activité initiale en ¹⁴C

ASW : Air Saturated Water

BMM : Modèle de mélange binaire (*Binary Mixing Model*)

CID : Carbone inorganique dissous

CO₂ : Dioxyde de carbone

DM : Modèle de dispersion (*Dispersion Model*)

EMM : Modèle de mélange exponentiel (*Exponential Mixing Model*)

EPM: Modèle piston–exponentiel (*Exponential Piston-flow Model*)

He: Hélium

³He : Hélium-3

³He(eq) : Hélium atmosphérique dissous dans l'eau à l'équilibre de solubilité avec l'atmosphère

³He(ex) : Excès d'hélium atmosphérique au-delà de la valeur attendue à l'équilibre.

³He(terr): Hélium d'origine terrestre

³He(tri): Hélium tritiogénique

⁴He: Hélium-4

GRAM : Laboratoire des Gaz Rares à Montréal

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

LPM : Modèles à paramètres regroupés

Ne : Néon

²⁰Ne : Néon-20

²¹Ne : Néon-21

PEM : Modèle exponentiel partiel (*Partial Exponential Model*)

PFM : Modèle à piston (*Piston-Flow Model*)

pMC : Pourcentage de carbone moderne

PVC : Polychlorure de Vinyle

R/Ra : Rapport isotopique de l'hélium

Rc/Ra : Rapport isotopique de l'hélium corrigé de la composante atmosphérique

SMOW: Standard Mean Oceanic Water

VPDB: Vienna PeeDee Belemnite

VSMOW: Vienna Standard Mean Oceanic Water

Résumé

La compréhension du temps de résidence des eaux souterraines est essentielle pour évaluer la durabilité, la disponibilité et la vulnérabilité des ressources en eau. Le temps de résidence des eaux souterraines constitue un indicateur indirect de la vulnérabilité d'un aquifère, puisqu'il renseigne sur la durée de circulation de l'eau depuis la recharge jusqu'à son émergence ou son prélèvement. Les eaux souterraines jeunes, caractérisées par des temps de résidence courts, sont généralement plus sensibles aux apports de contaminants issus des activités de surface, tandis que les eaux plus anciennes peuvent refléter une meilleure protection naturelle, mais une capacité de renouvellement plus limitée. Dans la région du mont Covey Hill, située au sud du Québec, au piémont des Adirondacks, cette problématique revêt une importance particulière. Covey Hill abrite l'une des tourbières les plus anciennes du Canada, caractérisée par des écosystèmes fragiles et constituant également une zone d'activité agricole, notamment l'arboriculture fruitière (vergers de pommiers), qui représente une importante ressource économique locale. L'objectif de cette étude est de déterminer les temps de résidence des eaux souterraines afin d'évaluer leur vulnérabilité et d'identifier les facteurs qui la contrôlent. Vingt sites d'échantillonnage ont été sélectionnés dans la zone d'étude, dont des résurgences, des puits privés et des puits du réseau de suivi des eaux souterraines du Québec. Les analyses ont porté sur des traceurs d'âge ($^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C et $\text{U-Th}/^4\text{He}$), complétées par les isotopes stables de l'eau (^{18}O , ^2H) et par le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous ($\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$). Les âges radiocarbone ont été corrigés à l'aide du logiciel NETPATH, tandis que des modèles à paramètres regroupés (Lumped Parameter Models, LPM), appliqués avec le logiciel TracerLPM[®], ont permis de caractériser les distributions d'âges et d'identifier d'éventuels processus de mélange entre différentes masses d'eau. Les isotopes stables de l'eau indiquent que l'ensemble des eaux échantillonnées est d'origine météorique et résulte d'une recharge récente. Les âges ^{14}C corrigés mettent en évidence trois groupes : quatorze échantillons modernes, trois âgés de 1 000 à 2 000 ans et trois âgés de 4 000 à 6 000 ans. Les âges $^3\text{H}/^3\text{He}$ révèlent également deux tendances principales : une majorité d'eaux très jeunes et quatre échantillons rechargés entre les années 1970 et 1980. Les rapports isotopiques de l'hélium ($^3\text{He}/^4\text{He}$) indiquent principalement une composante atmosphérique et tritiogénique, ce qui confirme le jeune âge des eaux. Les simulations LPM confirment que plusieurs échantillons correspondent à des mélanges d'eaux d'âges variés, avec des temps de résidence allant de quelques dizaines d'années (≈ 70 ans) à plus de 2 000 ans. Globalement, les résultats montrent que la majorité des aquifères est alimentée par des eaux très

récentes (14 échantillons), ce qui traduit un taux de renouvellement élevé. Les âges plus anciens observés dans certains secteurs, notamment dans la plaine nord et la partie nord-ouest de la zone d'étude, à des profondeurs comprises entre 11 m et 91,4 m, ainsi que dans une nappe captive, suggèrent la présence de zones d'écoulement plus lentes où les eaux souterraines circulent sur des échelles de temps beaucoup plus longues. Ce comportement hydrologique implique une grande vulnérabilité à la contamination de surface. Ainsi, la distribution des âges met en évidence un système hydrogéologique hétérogène, contrôlé par la structure géologique, les processus de recharge et les pressions anthropiques.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 PROBLEMATIQUE GENERALE

La protection des ressources en eaux souterraines constitue aujourd'hui une priorité stratégique dans un contexte mondial marqué par les changements climatiques, l'augmentation de la demande en eau douce et l'intensification des pressions anthropiques liées à l'agriculture, à l'urbanisation et à la pollution. Les eaux souterraines jouent un rôle essentiel dans l'approvisionnement en eau potable, agricole et industrielle, et leur gestion durable constitue un enjeu central pour la sécurité hydrique à long terme. Cependant, les aquifères se caractérisent par des temps de renouvellement souvent longs et des vitesses d'écoulement faibles, ce qui implique que les processus de transfert, de dilution et d'atténuation des contaminants s'opèrent sur des échelles de temps prolongées (Mukherjee et al., 2024). En conséquence, les impacts des perturbations environnementales peuvent persister à long terme. Une compréhension approfondie du fonctionnement interne de ces systèmes est donc indispensable pour anticiper leur vulnérabilité, c'est-à-dire la sensibilité d'un aquifère aux perturbations susceptibles d'altérer la qualité des eaux souterraines, notamment par l'infiltration de contaminants provenant de la surface. Elle peut également inclure la disponibilité quantitative de la ressource, telle que la capacité de renouvellement.

Le temps de résidence des eaux souterraines est un indicateur du fonctionnement des aquifères, il correspond à la durée moyenne nécessaire à l'eau pour s'infiltrer, circuler dans la zone saturée et émerger en surface (Clark & Fritz, 1997). Il permet de quantifier les processus d'écoulement et de renouvellement, d'évaluer la vulnérabilité aux pollutions et d'orienter une gestion durable des ressources (Margat & Van der Gun, 2013). Les avancées récentes mettent en évidence l'intérêt des traceurs isotopiques environnementaux ($^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C , gaz rares) pour estimer les temps de résidence des eaux souterraines et affiner la compréhension des échelles temporelles d'écoulement ainsi que des mécanismes de renouvellement de la ressource (Gilmore et al., 2021). Ces traceurs permettent de distinguer les composantes jeunes, intermédiaires et anciennes des eaux souterraines et d'évaluer les risques de contamination à différentes échelles temporelles. En particulier, les eaux présentant des temps de résidence courts reflètent généralement une recharge récente et un lien plus direct avec les conditions de surface, ce qui peut les rendre plus sensibles aux contaminants

d'origine anthropique. Toutefois, l'interprétation de ces traceurs demeure tributaire du contexte hydrogéologique local, ce qui souligne la nécessité d'intégrer plusieurs traceurs complémentaires et d'avoir une connaissance approfondie de la géométrie des aquifères.

La région du mont Covey Hill, située dans le sud du Québec à proximité de la frontière canado-américaine, correspond à l'extension la plus septentrionale de la chaîne des Adirondacks et se caractérise par un relief marqué (Larocque et al., 2006 ; ERSRQ, 2021). Elle se situe en amont du bassin versant de la rivière Châteauguay (Croteau et al., 2010) et constitue une zone de recharge importante pour l'aquifère régional, contribuant à l'approvisionnement en eau potable, au maintien des écosystèmes et au soutien des activités agricoles (Larocque et al., 2006 ; Gagné, 2010 ; Levison et al., 2014). La région présente également un intérêt écologique notable, notamment en raison de la présence de la plus ancienne tourbière post-glaciaire au sud du Canada, ainsi que de l'habitat le plus septentrional de la salamandre sombre des montagnes, une espèce menacée (Laniel, 2024). Dans la région, de nombreuses études ont documenté la géologie (Clark, 1966 ; Lavoie, 2004 ; Globensky, 1986), les dépôts meubles (Tremblay & Lamothe, 2005 ; Tremblay, 2008), l'hydrogéochimie (Bilodeau, 2002, 2004), l'hydrologie de surface (Croteau et al., 2010) et les écosystèmes associés (Pellerin et al., 2009 ; Girard et al., 2015 ; ERSRQ, 2021). Malgré cette base de connaissances étendue, les temps de résidence des eaux souterraines demeurent encore non quantifiés dans l'aquifère de Covey Hill.

1.2 OBJECTIFS, HYPOTHESES ET ORGANISATION DU MEMOIRE

L'objectif principal de cette étude est de quantifier les temps de séjour des eaux souterraines dans le système aquifère du piémont des Adirondacks, plus précisément dans la région du mont Covey Hill. Plus spécifiquement, ce travail vise à : (1) quantifier la variabilité spatiale des temps de résidence, (2) établir des modèles d'âge des eaux souterraines, (3) analyser les processus de mélange et de renouvellement des eaux souterraines, et (4) évaluer la pertinence de différents traceurs isotopiques dans le contexte du piémont des Adirondacks. Par ailleurs, cette étude examine dans quelle mesure la distribution des âges des eaux souterraines reflète la vulnérabilité de l'aquifère aux contaminations. En apportant de nouvelles données isotopiques et une interprétation intégrée des traceurs, ce travail contribue à une meilleure compréhension du fonctionnement

hydrodynamique régional et fournit des bases scientifiques essentielles pour la gestion durable de cette ressource.

La recherche est basée sur les hypothèses suivantes :

- 1) Comme la zone d'étude correspond à une zone de recharge, une proportion importante des eaux souterraines récentes est attendue dans l'aquifère, témoignant d'une recharge récente.
- 2) En raison de la complexité des trajectoires d'écoulement et du mélange des eaux au sein de l'aquifère, les eaux souterraines peuvent présenter différents temps de séjour, allant d'eaux récentes (quelques années à quelques décennies) à des eaux anciennes pouvant atteindre de 1 000 à 2 000 ans.
- 3) L'âge des eaux souterraines augmente progressivement à mesure que l'on s'éloigne du sommet vers la plaine. Les eaux souterraines captées dans les parties superficielles de l'aquifère sont généralement plus jeunes, tandis que celles issues de niveaux plus profonds sont plus anciennes.

Ce mémoire est rédigé selon le format « mémoire par article » et s'articule autour de plusieurs chapitres complémentaires. Le premier chapitre présente une introduction générale visant à situer la problématique de la quantification des temps de séjour des eaux souterraines, tant à l'échelle mondiale que dans la zone d'étude, tout en mettant en évidence les principaux enjeux associés. Il comprend également un état des connaissances sur les temps de séjour des eaux souterraines, dans lequel sont présentées les notions fondamentales ainsi que les principales méthodes isotopiques utilisées dans le cadre de ce travail. Le deuxième chapitre présente l'ensemble des résultats et leur interprétation sous la forme d'un article scientifique, destiné à être soumis à la revue d'hydrologie : études régionales. Le troisième chapitre propose une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats, répond aux objectifs de l'étude et propose des perspectives pour de futures recherches.

Par ailleurs, les résultats préliminaires de cette recherche ont été présentés aux congrès des étudiants du Geotop en mars 2025 et en mars 2026.

1.3 L'ÂGE DE L'EAU : CONCEPTS ET LIMITES

Les eaux de pluie et de fonte s'infiltrant dans le sol à travers les pores et les fractures des formations géologiques avant de rejoindre les aquifères. Leur circulation dépend principalement de la conductivité hydraulique des roches, de la topographie et des conditions hydrodynamiques locales. À l'échelle régionale, l'évaluation du renouvellement des ressources en eaux souterraines repose généralement sur la quantification des composantes du cycle hydrologique, telles que la recharge, les flux souterrains et les débits d'émergence ou de pompage, à l'aide de bilans hydrologiques et hydrogéologiques. (Margat & Van der Gun, 2013). Toutefois, ces approches ne permettent généralement pas de contraindre les temps de résidence ni d'identifier les processus de mélange. Dans ce contexte, les méthodes de datation par radiochronométrie constituent un outil complémentaire permettant d'affiner la compréhension des mécanismes de recharge et d'écoulement, d'améliorer l'évaluation des volumes exploitables et d'estimer les risques de surexploitation ou de contamination (Cook & Herczeg, 2000 ; Meng et al., 2024).

Une fois infiltrée, l'eau peut demeurer dans l'aquifère pendant des durées très variables, allant de quelques années à plusieurs centaines de milliers d'années, selon la profondeur, les propriétés hydrogéologiques du milieu (porosité, conductivité hydraulique) et le taux de recharge. On parle alors de l'âge des eaux souterraines, qui désigne le temps écoulé depuis l'infiltration au point de collecte (p.ex., puits), tandis que le temps de résidence correspond à la durée moyenne de séjour de l'eau au sein du système aquifère en conditions naturelles, entre la recharge et l'émergence (Cook & Herczeg, 2000).

La datation des eaux souterraines repose sur l'utilisation de traceurs chimiques et isotopiques, naturels ou artificiels, permettant d'estimer le moment de l'infiltration et le mélange d'eaux d'âges différents. Ainsi, l'âge apparent obtenu à partir d'un échantillon d'eau peut refléter une distribution de temps de résidence résultant du mélange de fractions d'eau jeunes et anciennes plutôt qu'une seule période d'infiltration. Ces méthodes fournissent des informations essentielles pour la gestion durable des ressources, la modélisation des écoulements et l'évaluation de la vulnérabilité des systèmes aquifères face aux pressions anthropiques (Clark & Fritz, 1997 ; Bethke & Johnson, 2008).

1.4 TRACEURS ISOTOPIQUES ET METHODES DE DATATION DES EAUX SOUTERRAINES

Les isotopes jouent un rôle fondamental, car ils permettent de caractériser l'origine des eaux souterraines, de reconstituer leurs trajectoires d'écoulement et d'estimer leurs temps de résidence. Les isotopes tels que les isotopes de l'hélium (^3He , ^4He) le tritium (^3H), et le carbone 14 (^{14}C) sont utilisés pour la datation des eaux souterraines selon leur âge. L'accumulation de ^4He radiogénique produite par décroissance de l'U et du Th des roches dans les aquifères permet d'estimer des âges de plusieurs centaines de milliers d'années, voire des millions d'années et de mettre en évidence d'éventuels apports profonds (e.g., Torgersen & Clarke, 1985 ; Tyne et al., 2025). Le tritium, dont la demi-vie est de $12,32 \pm 0,02$ ans (Lucas & Unterweger, 2000), permet de dater les eaux récentes, tandis que le couple d'éléments père-fils, à savoir $^3\text{H}/^3\text{He}$, corrige les effets de la décroissance radioactive et fournit des âges pour les eaux infiltrées au cours des dernières décennies (Solomon & Cook, 2000). Le ^{14}C (appelé souvent « radiocarbone ») se forme dans l'atmosphère et, une fois infiltré dans les eaux souterraines, il décroît en ^{14}N avec une demi-vie de 5730 ± 40 ans, ce qui permet de dater les eaux plus anciennes jusqu'à environ 35 000 ans, sous réserve de corrections d'autres réservoirs de ^{14}C présents dans l'aquifère, notamment les carbonates, le CO_2 des sols et la matière organique fossile (e.g., Fontes, 1992 ; Han et al., 2012). Enfin, les isotopes stables de l'eau (^{18}O et ^2H) servent à déterminer l'origine des eaux à la recharge, l'altitude de recharge, les processus d'évaporation et les conditions climatiques au moment de l'infiltration (Clark & Fritz, 1997). La combinaison des isotopes stables et radioactifs offre une vision intégrée des eaux souterraines, permettant de reconstituer leur origine, leur parcours et leur temps de séjour au sein des aquifères (Cook & Herczeg, 2000).

1.4.1 GAZ RARES

Le principe de datation des eaux souterraines par les gaz rares repose sur l'analyse des concentrations et des rapports isotopiques de ces gaz dissous dans l'eau. Les gaz rares, l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr) et le xénon (Xe) sont chimiquement inertes (Pinti & Marty, 1998), ce qui signifie qu'ils ne participent pas aux réactions chimiques dans les aquifères et ne sont donc pas altérés par des processus post-infiltration (Mazor, 1990 ; Andrews, 1991). Une fois les échantillons d'eau prélevés, les concentrations de ces gaz et de leurs isotopes sont mesurées en laboratoire à l'aide d'un spectromètre de masse. Les concentrations de gaz rares dissous dans

l'eau fournissent des informations utiles sur les conditions de recharge et peuvent être utilisées pour estimer le temps de résidence des eaux souterraines. Il existe trois principales sources de gaz rares dans les eaux souterraines. La première source de gaz provient de l'atmosphère. Les gaz atmosphériques se dissolvent initialement dans l'eau de pluie ou de surface, sont en équilibre avec l'atmosphère, et s'infiltrent dans les aquifères. Leur teneur dépend principalement de la température, de la pression et de la salinité au moment de la recharge (Ballentine & Hall, 1999). La deuxième source de gaz est tritiogénique et résulte de la désintégration radioactive du tritium ($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^-$). Le tritium, exprimé en unités de tritium ($1 \text{ UT} = 2,49 \times 10^{-15} \text{ ccSTP}^* ^3\text{He}_{\text{tri}}$) (* : centimètres cube de gaz à température et pression standards (Standard Temperature and Pressure)), permet de dater les eaux récentes plus jeunes qu'environ 70 ans, tandis que la mesure du ^3He produit fournit une correction pour la décroissance du tritium, améliorant la précision des âges obtenus (Solomon & Cook, 2000). La troisième source de gaz est radiogénique. Le ^4He est produit par la désintégration des isotopes d'uranium (^{235}U , ^{238}U) et de thorium (^{232}Th) présents dans les minéraux des roches constituant l'aquifère. Ce gaz s'accumule progressivement dans les eaux souterraines (méthode de datation par accumulation ; Bethke and Johnson, 2008), se libérant par diffusion ou par altération de la matrice rocheuse (Torgersen, 1980 ; Pinti & Marty, 1998).

Pour l'hélium, le rapport isotopique $^3\text{He}/^4\text{He}$ est particulièrement pertinent. En comparant le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ (ou R) à des valeurs de référence, telles que celle de l'atmosphère ($R_a = 1.384 \times 10^{-6}$; Clarke et al., 1976), il est possible d'estimer le temps écoulé depuis l'infiltration de l'eau dans l'aquifère, fournissant ainsi une "horloge" naturelle. Cette méthode suppose que l'hélium mesuré dans le fluide provient exclusivement de la désintégration radioactive des éléments radiogéniques contenus dans la roche (Tolstikhin et al., 1996). Son application nécessite une connaissance du taux de production de ^4He résultant de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium présents dans les minéraux et les roches de l'aquifère.

1.4.2 METHODE $^3\text{H}/^3\text{He}$

Le tritium (^3H), isotope radioactif de l'hydrogène intégré à la molécule d'eau, constitue un traceur couramment utilisé pour l'étude des eaux souterraines. Bien qu'il soit naturellement présent dans l'environnement, sa concentration dans les précipitations a fortement augmenté entre 1950 et 1960, en lien avec les essais nucléaires atmosphériques. Cette augmentation marquée a permis d'utiliser le tritium comme outil particulièrement sensible pour différencier les eaux infiltrées avant et après

cette période, d'où l'expression « eau pré- ou post-bombe ». Le tritium s'est ainsi imposé comme un traceur essentiel pour la datation des eaux récentes (Solomon, 2024), utilisé seul ou couplé à son fils, le ^3He , pour améliorer la précision des estimations d'âge. En effet, lorsque l'eau contenant du tritium s'infiltré dans un aquifère, le tritium se désintègre en ^3He tritiogénique avec une demi-vie de $12,32 \pm 0,02$ ans (Lucas & Unterweger, 2000). L'activité en tritium (^3H) dans les eaux est généralement exprimée en unités de tritium (TU), où 1 TU équivaut à un atome de ^3H pour 10^{18} atomes d'hydrogène total (^1H , ^2H et ^3H), cela correspond à 0,118 Bq/kg (Stonestrom et al., 2013).

En mesurant l'activité de tritium résiduel et la concentration de ^3He accumulée, il est possible de calculer le temps écoulé depuis l'infiltration de l'eau, à partir de la loi de décroissance radioactive du tritium, qui décrit la diminution progressive de la quantité d'un isotope radioactif au cours du temps. Cette méthode, qui permet de dater des eaux jusqu'à 70 ans, atteint désormais ses limites de validité en raison de la diminution significative de la teneur en tritium dans l'atmosphère. La méthode de datation combinant la décroissance du ^3H en ^3He ($^3\text{H}/^3\text{He}$) a été développée par Tolstikhin & Kamenskiy (1969), puis affinée au fil des années par divers chercheurs tels que Torgersen et al. (1977), Poreda et al. (1988), Schlosser et al. (1988, 1989), ainsi qu'Aeschbach-Hertig et al. (1998). Les travaux de Solomon et al. (1993 ; 1995) ont souligné l'importance de cette méthode pour la caractérisation des modèles d'écoulement souterrain et la résolution des problèmes de mélange des masses d'eaux souterraines d'origines différentes. Toutefois, pour dater des eaux plus anciennes que 70 ans, la méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$ n'est plus valide, ce qui nécessite d'utiliser d'autres traceurs, tels que le ^{14}C et le ^4He . L'application du tritium comme traceur hydrogéologique a été bien synthétisée dans la revue de Solomon & Cook (2000).

La datation par la méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$ repose sur la séparation de l'hélium tritiogénique, issu de la décroissance du tritium, des autres composantes de l'hélium, à savoir l'hélium atmosphérique, radiogénique et mantellique. Cette séparation nécessite d'abord de mesurer la quantité totale de ^3He avec l'équation (1) :

$$^3\text{He}_{\text{cc}^3\text{STP}/\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}} = \frac{R}{Ra} \times Ra \times ^4\text{He}_{\text{cc}^3\text{STP}/\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

R : rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ mesuré dans l'échantillon

R_a : le rapport atmosphérique (1.384×10^{-6})

Les isotopes de l'hélium dans les eaux souterraines proviennent donc de plusieurs sources :

$$^3\text{He}(\text{mes}) = ^3\text{He}(\text{eq}) + ^3\text{He}(\text{ex}) + ^3\text{He}(\text{terr}) + ^3\text{He}(\text{tri}) \quad (2)$$

$^3\text{He}(\text{eq})$: quantité d'hélium atmosphérique dissous dans l'eau à l'équilibre de solubilité avec l'atmosphère au moment de la recharge (condition dite Air-Saturated Water, ou ASW) ;

$^3\text{He}(\text{ex})$: excès d'hélium atmosphérique au-delà de la valeur attendue à l'équilibre ou à ASW. Cet excès peut résulter d'une contamination atmosphérique durant l'échantillonnage ou de bulles d'air piégées dans la zone non saturée et entraînées vers la zone saturée lors de la recharge (Aeschbach-Hertig et al., 1999)

$^3\text{He}(\text{terr})$: composante d'hélium produite par des processus nucléaires dans les roches de la croûte

$^3\text{He}(\text{tri})$: hélium tritiogénique, issu de la décroissance du tritium dissous dans l'eau.

1.4.3 METHODE DU CARBONE-14

Le ^{14}C est utilisé pour dater les eaux souterraines anciennes, avec une limite pratique d'environ 35 000 ans liée à sa demi-vie de 5730 ± 40 ans. Au-delà de 6 à 7 demi-vies, la quantité résiduelle de ^{14}C devient très faible et les incertitudes analytiques rendent les âges de moins en moins fiables, même si la décroissance théorique se poursuit jusqu'à une disparition quasi complète après dix demi-vies (Münnich & Vogel, 1959). Cependant, dans un aquifère, le carbone dissous peut provenir de plusieurs sources, notamment du carbone organique du sol issu de la décomposition de la matière organique et du carbone issu de la dissolution des minéraux carbonatés de l'aquifère. Cette contribution de différentes sources de carbone peut introduire des incertitudes dans les âges obtenus, nécessitant ainsi l'application de corrections géochimiques.

La datation au ^{14}C repose sur la décroissance radioactive de cet isotope, produit dans la haute atmosphère par l'interaction des rayons cosmiques avec l'azote. Le ^{14}C ainsi formé s'incorpore au dioxyde de carbone atmosphérique et participe au cycle global du carbone. Lors de l'infiltration des eaux de pluie, le CO_2 du sol, enrichi en ^{14}C d'origine biogénique, se dissout dans l'eau. À partir de ce moment, l'activité du ^{14}C décroît selon la loi de désintégration radioactive.

Pour obtenir une estimation fiable de l'âge apparent, l'activité mesurée du ^{14}C est normalisée à la valeur standard $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ (Craig, 1961), afin de corriger les effets d'enrichissement isotopique. L'activité est généralement exprimée en pourcentage de carbone moderne (percent Modern

Carbon, pMC), par rapport à un standard international. Toutefois, la valeur initiale de l'activité (A_0) peut être réduite par la dissolution de carbonates et de matière organique dépourvus de ^{14}C , ce qui entraîne une surestimation de l'âge. Pour corriger cet effet, plusieurs modèles de correction de la quantité de carbone ont été proposés, notamment ceux de Vogel (1970), Tamers (1975), Mook (1980) et Fontes et Garnier (1979). Ces modèles utilisent la composition isotopique du carbone stable ($\delta^{13}\text{C}$) et la concentration du CID pour estimer plus précisément l'activité initiale du ^{14}C . Grâce à ces ajustements, la méthode du ^{14}C demeure un outil essentiel pour estimer le temps de résidence des eaux souterraines anciennes, jusqu'à une certaine limite temporelle d'environ 35 000 ans, et mieux comprendre la dynamique des aquifères profonds (Clark & Fritz, 1997).

1.4.4 ISOTOPES STABLES DE L'EAU (^{18}O ET ^2H) COMME INDICATEUR DE SOURCE D'EAU

Les isotopes stables de l'eau, ^{18}O et ^2H , ont été utilisés, entre autres, comme traceurs de l'origine et des processus de recharge des eaux souterraines. Leurs variations résultent du fractionnement isotopique, qui dépend de la température lors des changements de phase, notamment de l'évaporation, de la condensation et, dans une moindre mesure, de la formation de la neige (Fontes, 1976). Les enrichissements en isotopes lourds (^{18}O et ^2H) de l'eau résiduelle ayant subi une évaporation dépendent de plusieurs facteurs, dont la température, l'humidité relative de l'atmosphère, la vitesse d'évaporation et la diffusion différentielle des molécules isotopiques (Fontes, 1967 ; Gat, 1970). Ces paramètres contrôlent la composition isotopique des eaux de surface et souterraines, qui reflète les conditions climatiques locales au moment de la recharge. En général, les précipitations associées aux périodes froides ou glaciaires sont appauvries en ^{18}O et ^2H , tandis que celles formées dans des conditions plus chaudes présentent des enrichissements en ^{18}O et ^2H (Zhang et al., 2023). L'analyse des signatures isotopiques des eaux souterraines permet donc de distinguer les épisodes de recharge glaciaire et interglaciaire et de reconstituer les conditions paléoclimatiques, tout en contribuant à identifier la provenance et les sources de recharge des aquifères (Shuaibu et al., 2025).

1.4.5 UTILISATION DE MODELES A PARAMETRES REGROUPES (LPM)

Les traceurs environnementaux permettent d'estimer l'âge des eaux souterraines, les taux et les zones de recharge, ainsi que les processus de mélange entre différentes masses d'eau et leurs interactions avec les eaux de surface. L'analyse de ces indicateurs fournit ainsi une compréhension intégrée du système d'écoulement souterrain (Jurgens et al., 2012). Traditionnellement, la datation

des eaux souterraines se fait à partir d'une source unique, telle qu'une résurgence ou un puits, et les approches les plus simples supposent que l'eau suit un trajet unique de la zone de recharge à la zone d'émergence ou de pompage, sans mélange avec d'autres masses d'eau ni dispersion hydrodynamique. Dans ce cas, un âge unique peut être attribué à l'échantillon d'eau (âge dite « apparent »). Cependant, dans la plupart des aquifères, l'eau échantillonnée est constituée d'un mélange de fractions d'âge variées, issues de différentes zones de recharge, ce qui conduit à l'idée d'un âge de transit moyen, tenant compte de la distribution des âges des différentes parcelles d'eau (Suckow, 2014).

Pour mieux comprendre cette complexité, plusieurs modèles ont été développés. Ces modèles s'appuient sur l'analyse de divers traceurs géochimiques et isotopiques permettant d'estimer une large gamme d'âges, allant des eaux récentes (quelques dizaines d'années) aux eaux anciennes (plusieurs milliers d'années). Ils tiennent compte des phénomènes de mélange entre différentes masses d'eau, de la dispersion hydrodynamique, du type d'écoulement et des caractéristiques de l'aquifère.

Parmi ces modèles, on distingue les modèles à paramètres regroupés (Lumped Parameter Models, LPM), qui constituent des outils mathématiques permettant de décrire la distribution spatiale des temps de séjour des eaux souterraines à partir de données de traceurs chimiques et isotopiques (Jurgens et al., 2012 ; Meyzonnat et al., 2023). Cinq modèles de base sont couramment utilisés : le modèle à piston (Piston Flow Model, PFM) suppose un écoulement purement advectif sans mélange ni dispersion longitudinale. Toutes les particules d'eau ont ainsi le même temps de résidence, ce qui correspond à des systèmes bien organisés, faiblement hétérogènes et à un écoulement unidirectionnel (Figure 1.1, A). Le modèle d'écoulement piston (PFM) peut être approximé dans les zones situées à proximité immédiate des aires de recharge, où l'écoulement reste relativement structuré. En dehors de ces zones, le PFM constitue une simplification théorique qui s'écarte des conditions réelles d'écoulement dans les aquifères. Le modèle de mélange exponentiel (Exponential Mixing Model, EMM), représente au contraire un système parfaitement mélangé, caractérisé par une recharge diffuse et continue, générant une large distribution des temps de résidence dominée par des âges jeunes, typique des aquifères non confinés (Figure 1.1, C). Le modèle piston-exponentiel (Exponential Piston Flow Model, EPM), combine ces deux comportements en distinguant une zone amont non confinée, où les temps de transit suivent une

distribution exponentielle, et une zone aval plus confinée, dominée par un écoulement de type piston. Ce modèle est particulièrement adapté aux aquifères présentant une transition progressive entre les conditions libres et captives (Figure 1.1, B). Le modèle exponentiel partiel (Partial Exponential Model, PEM) est une variante du modèle exponentiel qui permet de tenir compte d'une recharge spatialement non uniforme ou limitée à une partie de l'aquifère, reflétant des conditions de recharge hétérogènes ou préférentielles. Le modèle de dispersion (Dispersion Model, DM) intègre quant à lui explicitement les effets de diffusion moléculaire et de dispersion hydrodynamique le long des trajectoires d'écoulement, produisant une distribution d'âges plus étalée autour d'un temps de résidence moyen, représentative de systèmes où l'hétérogénéité hydraulique joue un rôle majeur (Figure 1.1) (Maloszewski & Zuber, 1982, 1996 ; Jurgens et al., 2012 ; Suckow, 2014). Des modèles de mélange binaire (Binary Mixing Models, BMM) peuvent aussi être construits en combinant deux LPM de base afin de simuler la superposition de deux masses d'eau d'âges ou d'origines distinctes, par exemple une composante récente et une composante ancienne. Ces modèles permettent de quantifier les proportions relatives de chaque composante et sont particulièrement utiles pour interpréter des signatures isotopiques composites résultant de processus de mélange au sein d'aquifères hétérogènes ou fracturés (Jurgens et al., 2012 ; Suckow, 2014).

Dans ce contexte, un échantillon d'eau peut être considéré comme l'assemblage de multiples fractions d'eau ayant suivi des trajectoires variées depuis la recharge jusqu'à l'atteinte du site de prélèvement. Chaque fraction possède un âge et une concentration spécifique du traceur considéré. Dans un aquifère en régime permanent, il est possible de déterminer les concentrations attendues d'un traceur à un point de sortie en combinant la distribution des âges à cet endroit et le comportement de décroissance du traceur, qu'il s'agisse de la décroissance radioactive ou de sa dilution par mélange. La fonction de distribution des âges, $g(t)$, décrit la probabilité qu'une parcelle d'eau atteigne la sortie à un certain âge et constitue le lien fondamental entre les observations de traceurs et les modèles conceptuels d'écoulement. Sa forme varie selon le modèle choisi : elle est étroite pour un écoulement piston, large pour un modèle de dispersion et décroît exponentiellement pour un modèle de mélange complet, tandis que les modèles combinés ou partiels présentent des formes intermédiaires ou mixtes. Mathématiquement, la relation s'exprime avec l'équation suivante (Jurgens et al., 2012) :

$$C_{out}(t) = \int_{-\infty}^t C_{in}(t') e^{-\lambda(t-t')} g(t-t') dt' \quad (3)$$

$C_{out}(t)$: concentration du traceur à la sortie au moment t

$C_{in}(t')$: concentration du traceur à l'entrée au moment t'

t : date de l'échantillonnage

t' : date à laquelle une parcelle d'eau est entrée dans le système

$t-t'$: âge de l'échantillon d'eau

λ : constante de décroissance, perte fractionnaire par unité de temps

Les modèles de distribution des âges (*Lumped Parameter Models*, ou LPM) peuvent reproduire des distributions d'âge comparables à celles obtenues par le suivi de particules, notamment pour les puits contenant un mélange d'eaux d'âges variés, à condition qu'ils reposent sur des modèles conceptuels similaires et soient calibrés à partir de données de traceurs équivalentes. Ainsi, l'évaluation des LPM à partir de concentrations mesurées de traceurs permet d'obtenir des informations pertinentes sur la distribution des âges d'un échantillon des eaux souterraines, de manière relativement simple, par rapport au développement de modèles tridimensionnels complexes d'écoulement et de transport (Jurgens et al., 2012).

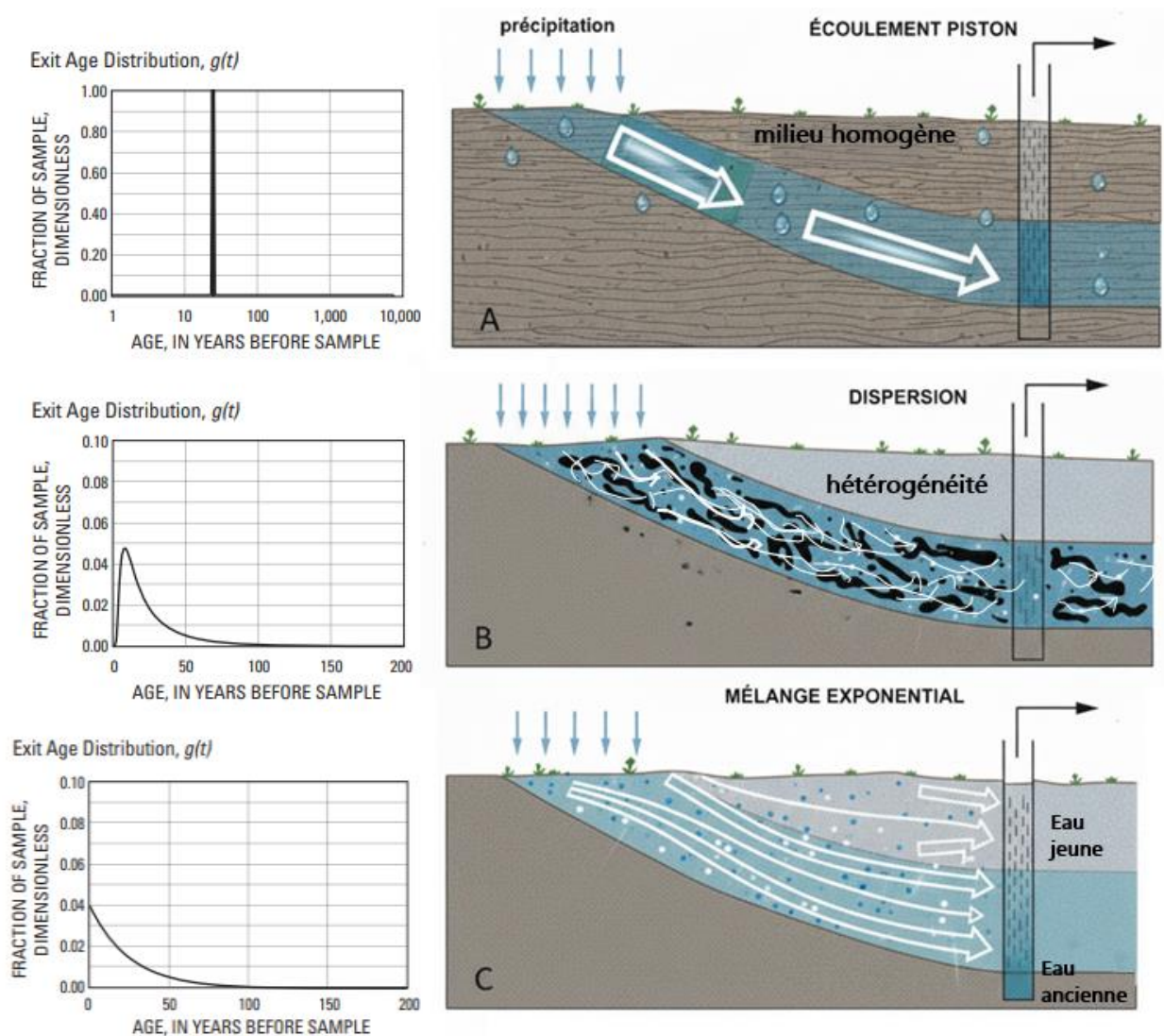


Figure 1.1 : Représentation conceptuelle des modèles à paramètres regroupés et de leurs distributions d'âge en sortie ($g(t)$) : écoulement piston (A) : $g(t)$ étroite correspond à un écoulement piston, toutes les particules d'eau sortent avec un âge similaire, dispersion (B) : $g(t)$ large indique un équilibre dispersion/advection, marquant un mélange interne des eaux et mélange exponentiel (C) : $g(t)$ décroissant exponentiellement traduit un mélange complet dans le réservoir, avec coexistence d'âges jeunes et anciens (modifiée d'après Jurgens et al., 2012).

1.4.6 UTILISATION DU LOGICIEL NETPATH POUR CALCULER LES AGES ^{14}C CORRIGES

NETPATH est un logiciel développé par l'U.S. Geological Survey (USGS) pour l'analyse géochimique des eaux souterraines et de surface. Il permet de modéliser les réactions géochimiques

nettes qui se produisent le long d'un trajet d'écoulement hydrologique entre une eau initiale et une eau finale. (Plummer et al., 1994). Le logiciel a été conçu pour simuler ces transformations chimiques et interpréter les données isotopiques, notamment pour corriger les âges au radiocarbone en tenant compte des processus de dissolution, de précipitation et d'échanges chimiques.

NETPATH propose neuf modèles pour ajuster le carbone inorganique total : (1) données originales, (2) bilan de masse, (3) Vogel, (4) Tamers, (5) Ingerson et Pearson, (6) Mook, (7) Fontes et Garnier, (8) Eichinger et (9) modèle défini par l'utilisateur. Plusieurs de ces modèles, en particulier les 3 à 7, ont été évalués par Fontes et Garnier (1979). Chaque modèle est adapté à des conditions géochimiques spécifiques et peut s'avérer inapproprié pour des eaux ayant subi des transformations chimiques importantes après la zone de recharge.

Parmi ces modèles, celui de Tamers (1967, 1975) applique un bilan de masse pour simuler l'interaction de l'eau pure avec la calcite, la dolomite, le gypse et le CO₂ gazeux, en supposant que le CO₂ contient 100 % de ¹⁴C moderne et que les carbonates initiaux n'en contiennent pas. Le modèle d'Ingerson et Pearson (1964) repose sur la dissolution des carbonates pour estimer A à partir des données isotopiques du carbone inorganique dissous (CID). Le $\delta^{13}\text{C}$ initial est calculé à partir du ¹³C du carbonate dissous ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$, 0 ‰ par défaut) et du CO₂ du sol ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, -25 ‰ par défaut), tandis que le ¹⁴C du CO₂ du sol et des carbonates du sol est fixé respectivement à 100 % moderne et 0 pmc. Les modèles de Mook (1972, 1976, 1980), Fontes et Garnier (1979) et Eichinger (1983) sont plus complexes. Ils considèrent que l'équilibre isotopique du carbone s'établit progressivement au cours de l'évolution géochimique de l'eau à partir de la zone de recharge. Dans le modèle de Mook, tous les minéraux carbonatés, le CO₂ du sol et le carbone dissous atteignent un équilibre chimique et isotopique avec le CO₂ du sol, ce qui permet de définir le carbone inorganique dissous total initial (A₀(TDIC)) dans un système ouvert. Les valeurs de A₀(TDIC) sont ensuite calculées par bilan de masse, intégrant la dissolution et les échanges isotopiques dans la zone non saturée, suivis d'un échange avec les carbonates de la zone saturée (Fontes et Garnier, 1979). Le modèle d'Eichinger (1983) combine les approches d'échange isotopique et de bilan de masse, en intégrant à la fois l'équilibre entre le CO₂ du sol et l'eau, ainsi que l'équilibre isotopique entre le carbone inorganique dissous et les carbonates (Plummer et al., 1994).

1.5 ETAT DES CONNAISSANCES DE LA REGION A L'ETUDE

1.5.1 CONTEXTE GENERAL

La zone d'étude se distingue morphologiquement par une élévation marquée au sein de la plate-forme relativement plane des Basses-Terres du Saint-Laurent, ce qui en fait l'extension la plus nordique du piémont des Adirondacks dans le sud du Québec. Il s'élève à environ 340 m au-dessus du niveau de la mer et domine nettement le bassin versant local de la rivière Châteauguay, en contraste avec les plaines environnantes, caractérisées par une topographie beaucoup plus douce. Les faces nord et est de la colline sont généralement plus abruptes, avec des pentes pouvant atteindre 10 %, tandis que le versant ouest est plus doux, descendant progressivement vers la plaine et la municipalité de Franklin (Larocque et al., 2006). La morphologie locale est également influencée par des dépôts fluvio-glaciaires et des tills remaniés, hérités de l'activité glaciaire du dernier maximum glaciaire (~12 000 ans BP), qui ont été partiellement érodés par des événements hydrologiques majeurs tels que le déversement du lac Iroquois par le col de Covey Hill. Ces écoulements ont charrié de forts volumes d'eau et contribué à dégrader les dépôts meubles, exposant le substrat rocheux et créant des surfaces rocheuses étendues (Franzi et al., 2002).

L'occupation du territoire à Covey Hill est majoritairement forestière et s'inscrit dans la région écologique des Grands Lacs–Saint-Laurent, correspondant au domaine bioclimatique de l'érablière à caryer cordiforme (Pellerin et al., 2009). Les sites mésiques sont dominés par l'érable à sucre, les tilleuls, les frênes, les hêtres et les bouleaux jaunes, tandis que les sites xériques présentent des chênaies, des pinèdes et des prucheraies. Certains peuplements sont uniques dans la vallée du Saint-Laurent, notamment les peuplements matures de pruche et les landes de pins (*Pinus strobus*, *P. rigida*, *P. banksiana*) au sommet de la colline, entretenus par des incendies récurrents (Barrington et al., 1992). Cette diversité végétale favorise des habitats variés pour la faune, notamment pour les salamandres.

Toutes les espèces de salamandres présentes au Québec ont été observées au mont Covey Hill, la plus emblématique étant la salamandre sombre des montagnes, une espèce menacée au Canada et vulnérable au Québec (Bonin, 1993). Les autres espèces comprennent la salamandre pourpre, la salamandre à deux lignes, la salamandre sombre du nord, la salamandre cendrée et la salamandre à quatre doigts. La plupart dépendent des cours d'eau et sont sensibles aux variations de l'équilibre

hydrologique, tandis que la salamandre à quatre doigts se rencontre dans les tourbières. La conservation des habitats nécessite la protection des terrains adjacents afin de permettre aux animaux de se déplacer entre différents points d'eau.

La tourbière sommitale, située à environ 345 m d'altitude, est l'une des plus anciennes du Québec, avec des âges au radiocarbone allant jusqu'à 13 925 ans (Pellerin et al., 2009). Elle repose directement sur des flat rocks quasi imperméables au sommet du mont Covey Hill et joue un rôle important dans la régulation et la redistribution des eaux de surface et souterraines. Il s'agit d'une tourbière ombrotrophe dominée par des arbustes de *Chamaedaphne calyculata* et un couvert dense de sphaignes, ce qui favorise une forte rétention d'eau et limite le ruissellement ainsi que les effets de la sécheresse. Elle abrite également la plante carnivore *Utricularia geminiscapa*, potentiellement menacée ou vulnérable au Québec (Barrington et al., 1992).

Le territoire comprend aussi des zones agricoles (cultures céréalières, pâturages et vergers de pommiers), des villages dispersés, ainsi que des aires protégées qui incluent notamment la tourbière. L'agriculture reste limitée par la présence de sols minces, tandis que les pressions anthropiques demeurent globalement faibles à modérées et sont principalement liées à l'occupation résidentielle et aux besoins en eau (Larocque et al., 2013).

Les conditions climatiques sont caractérisées par un régime continental humide, avec des précipitations annuelles moyennes de 900 à 1 100 mm, bien réparties tout au long de l'année et présentant des maxima au printemps et à l'automne. Les températures moyennes annuelles oscillent entre 6 et 7 °C, avec des hivers froids (-10 à -15 °C) et des étés doux à chauds (20 à 25 °C) (Pellerin et al., 2009 ; Environnement Canada, 2023).

1.5.2 GEOLOGIE

Le mont Covey Hill appartient à la plate-forme des Basses-Terres du Saint-Laurent, une province géologique constituée de roches sédimentaires d'âge cambrien à ordovicien, reposant en discordance sur le socle grenvillien, formé de roches métamorphiques et intrusives du Mésoprotérozoïque. À Covey Hill, les unités affleurantes les plus répandues appartiennent au Groupe de Potsdam, composé essentiellement de grès arkosiques, de grès quartzitiques et, localement, de conglomérats. Le bassin des Basses-Terres du Saint-Laurent s'est développé dans un contexte d'extension intracratonique associé à la fragmentation du supercontinent Rodinia et à

l'ouverture de l'océan Iapetus entre le Néoprotérozoïque et le Cambrien inférieur (Hersi et al., 2000). Durant le Cambrien et le début de l'Ordovicien, la région correspondait à une marge continentale en évolution, passant d'un contexte de rift à une marge passive, caractérisée par l'accumulation de sédiments détritiques proximaux, suivie de dépôts marins plus étendus (Lavoie et al., 2003). À Covey Hill, cette évolution se traduit par des dépôts fluviaux à littoraux associés aux environnements de transition du Groupe de Potsdam. À partir de l'Ordovicien moyen, la convergence liée à l'orogénèse taconienne a transformé cette marge passive en un bassin d'avant-pays, favorisant le dépôt de séries carbonatées et silicoclastiques dans les parties les plus profondes du bassin. Ces unités sont largement présentes dans les Basses-Terres (Globensky, 1987). La sédimentation régionale a pris fin avec la fermeture progressive de l'océan Iapetus et la mise en place de nappes ophiolitiques et de terrains allochtones sur la marge laurentienne au cours de l'orogénèse appalachienne (Rocher & Tremblay, 2001). Ces événements tectoniques ont entraîné une déformation modérée des couches sédimentaires dans la région de Covey Hill. Localement, Covey Hill se caractérise par des lits généralement horizontaux à subhorizontaux, présentant des structures sédimentaires entrecroisées, typiques des dépôts fluviaux à côtiers. Les pendages sont faibles (généralement inférieurs à 10°) et orientés vers le sud ou le sud-ouest (Globensky, 1986). La colline est influencée par un réseau structural régional héritier des déformations paléozoïques associées à l'orogénèse appalachienne, qui a généré des failles et des fractures superposées aux couches sédimentaires cambriennes, favorisant la circulation des eaux souterraines. Une structure majeure dans ce contexte est la faille de Havelock, qui traverse la région du nord au sud, séparant les roches de la Formation de Covey Hill (arkose) de celles de la Formation de Cairnside (grès quartzitique), avec un déplacement vertical de 205 à 457 m (Clark, 1966).

Les dépôts de surface de Covey Hill sont principalement d'origine glaciaire et post-glaciaire, dominés par des tills généralement minces et discontinus sur les hauteurs, reposant directement sur le substratum rocheux, tandis que des dépôts plus épais de sables et de graviers fluvio-glaciaires se trouvent localement sur les pentes et au pied des versants. Dans les secteurs plus bas au nord, des dépôts organiques tels que des tourbes témoignent du développement de milieux humides post-glaciaires. L'épaisseur et la nature des unités de couverture, notamment la présence variable de tills glaciaires, modulent toutefois la recharge : lorsque les dépôts sableux et graveleux post-glaciaires reposent directement sur le roc, l'infiltration vers l'aquifère est facilitée, tandis que la présence de tills peu perméables limite localement les flux verticaux (Nastev et al., 2008). Cette distribution

hétérogène des dépôts de surface influence fortement les processus d'infiltration et de recharge, en contrôlant la conductivité hydraulique des sols et les chemins préférentiels d'écoulement des eaux vers l'aquifère (Tremblay & Lamothe, 2005 ; Tremblay, 2008).

1.5.3 HYDROGEOLOGIE ET HYDROLOGIE

Le mont Covey Hill constitue une zone hydrogéologique majeure, caractérisée par une nappe souterraine principalement libre, qui circule principalement dans les roches sédimentaires fracturées du Potsdam, notamment les grès arkosiques de la formation de Covey Hill (Nastev & Lamontagne, 2013). Ces formations présentent une faible porosité matricielle ($\approx 6\%$) ainsi que de conductivités hydrauliques, de l'ordre de $1.1 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{-1}$ (Turgeon et al., 2018), ce qui indique que l'écoulement souterrain est largement contrôlé par les fractures et les plans de stratification (Côté et al., 2006 ; Tran Ngoc et al., 2014). Les données piézométriques indiquent un écoulement radial des eaux souterraines, du sommet vers la périphérie de la colline, avec une nappe phréatique relativement peu profonde (entre 2 et 15 m sous la surface) et un gradient hydraulique élevé entre les zones sommitales et les basses terres environnantes (Levison et al., 2016). À l'échelle régionale, le mont Covey Hill est identifié comme une aire de recharge majeure du bassin versant de la rivière Châteauguay, où l'infiltration s'effectue selon un gradient vertical marqué (Nastev et Lamontagne, 2013). Les taux de recharge annuels varient spatialement, avec des valeurs maximales d'environ 372 mm/an au sommet et une moyenne globale d'environ 113 mm/an pour l'ensemble de la zone d'étude (Levison et al., 2014).

Deux cours d'eau principaux drainent radialement la colline depuis le sommet : la rivière Allen, à l'est, et la rivière Outardes, à l'ouest. La rivière Allen traverse trois lacs et plusieurs zones humides, drainant un bassin versant de 28 km². L'écoulement y est régulé par un barrage et la rivière traverse ensuite des dépôts littoraux de la mer de Champlain, où elle a creusé des profondeurs allant jusqu'à 10 m (Globensky, 1986 ; Tremblay, 2008). La rivière Outardes, avec un bassin de 26 km², prend également sa source dans la tourbière sommitale et traverse un petit lac artificiel et plusieurs tributaires. Plusieurs résurgences sont présentes dans le secteur nord-est, principalement sur les pentes abruptes, donnant naissance à des résurgences intermittentes qui s'assèchent après la crue printanière (Larocque et al., 2006). Ces résurgences servent d'habitats pour certaines espèces de salamandres.

CHAPITRE 2 : GROUNDWATER RESIDENCE TIMES IN THE ADIRONDACK FOOTHILLS – EXAMPLE OF THE COVEY HILL REGION (QUEBEC, CANADA)

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article scientifique en anglais, qui présente les résultats de l'étude des temps de séjour des eaux souterraines au mont Covey Hill. Cet article est destiné à être soumis à la revue *Journal of Hydrology: Regional Studies*.

GROUNDWATER RESIDENCE TIME IN THE ADIRONDACK FOOTHILLS- EXAMPLE OF THE COVEY HILL REGION (QUEBEC, CANADA

Olfa Swaissi^{1,3}, Daniele L. Pinti¹, Marie Larocque^{1,2,3}

¹ Geotop & Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, H3C 3P8, QC, Canada

² Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie (GRIL), Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, H3C 3P8, QC, Canada

³ Research chair on water and land conservation

Keywords: Groundwater dating, ^{14}C , $^3\text{H}/^3\text{He}$, helium, age mixing, aquifer vulnerability, Covey Hill, Québec, Canada

1.1 ABSTRACT

Understanding groundwater residence time is essential for evaluating the availability, sustainability, and vulnerability of water resources. In the Covey Hill region of the Adirondack Foothills in southern Quebec, this issue is particularly critical. Covey Hill hosts one of the oldest peatlands in Canada, site of fragile ecosystems and endangered species, and represents an area of non-intensive apple orchard farming, which constitute an important local economic resource. The objective of this study was to determine groundwater residence times to assess aquifer vulnerability and identify the factors controlling them. Twenty sampling sites were selected across the study area, including springs, private wells, and wells from the Quebec Groundwater Monitoring Network. Analyses focused on age tracers ($^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C , and $\text{U-Th}/^4\text{He}$), complemented by stable isotopes of water (^{18}O , ^2H) and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$). Radiocarbon ages were corrected using the NETPATH software, while Lumped Parameter Models (TracerLPM[®] software) were applied to characterize age distributions and identify potential mixing processes between different water masses. Stable isotope signatures indicate that all sampled waters are of meteoric origin and result from recent recharge. Corrected ^{14}C ages reveal three groups: fourteen modern samples, three samples aged 1,000–2,000 years, and three others between 4,000 and 6,000 years. The $^3\text{H}/^3\text{He}$ data also show two main trends: a majority of very young waters and four samples recharged between the 1970s and 1980s. Helium isotopic ratios ($^3\text{He}/^4\text{He}$) indicate mainly atmospheric and tritogenic helium, confirming the young age of the waters. LPM simulations confirm that several samples represent mixtures of waters of distinct ages, combining young (< 70 years) and older ($> 2,000$ years) fractions. Overall, the results indicate that most aquifers are fed by very recent waters (14 samples), reflecting a high renewal rate. Older ages observed in specific sectors, notably in the northern plain and the northwestern part of the study area, at depths ranging from 11 m to 91.4 m, as well as in a confined aquifer, suggest the presence of slower-flow zones where groundwater circulates over much longer timescales. The predominance of recently recharged groundwater reflects a rapid renewal of the system and suggests an increased vulnerability to surface-derived contaminants.

1.2 INTRODUCTION

Sustainable management of groundwater resources relies on a thorough understanding of how hydrogeological systems function, particularly the processes controlling flow, renewal, and the interactions between recharge and discharge. Without this understanding, it remains difficult to predict aquifer responses to anthropogenic and climatic pressures, anticipate contamination pathways, or develop appropriate management strategies. Among the essential parameters for characterizing a hydrogeological system are the groundwater residence time, defined as the time required for groundwater to migrate in geological formations from recharge to discharge points. Although it is not directly an indicator of aquifer sustainability (Ferguson et al., 2020), the residence time provides important insights into groundwater flow paths and renewal rates. Because residence time influences the time available for contaminant transport, dilution, and attenuation processes, it provides valuable information for assessing the vulnerability of groundwater resources (Desens et al., 2023).

To investigate these aspects, isotopic tracers such as tritium–helium ($^3\text{H}/^3\text{He}$) and radiocarbon (^{14}C) are widely used to estimate groundwater transit times, identify recharge sources, and constrain hydrogeochemical evolution (Vautour et al., 2015; Saby et al., 2017; Gilmore et al., 2021; Bolduc et al., 2026). However, their interpretation strongly depends on the conceptual and modeling framework adopted. Traditional approaches based on a single apparent age often oversimplify systems where mixing processes are significant. In contrast, Lumped-Parameter Models (LPMs) explicitly account for dispersion and mixing by describing distributions of transit times rather than a single value (Zuber, 1986; Suckow, 2012, 2014; Jurgens et al., 2012, 2016; Meyzonnat et al., 2023). When combined with isotopic data, these models allow estimation of mean residence times and quantification of mixing among different groundwater components. They therefore provide a conceptual framework for evaluating the extent to which residence time distributions more realistically represent aquifer behavior than approaches based on a single apparent age.

Despite these advances, groundwater renewal processes remain poorly constrained in many regions. This limitation is particularly evident in Canada, where studies simultaneously integrating groundwater residence times, hydrogeological context, and aquifer vulnerability

assessment remain limited (Saby et al., 2016). The Covey Hill area, located approximately 65 km southwest of Montreal (Québec, Canada), provides an example where such an integrated assessment remains limited. Although its hydrogeological setting has been partially characterized, spatial variations in groundwater age, recharge dynamics, and vulnerability remain insufficiently documented. This issue is particularly important given the region's ecological significance, including its somital peatlands and sensitive habitats that support salamander populations (Bonin, 1993; Pellerin et al., 2009).

Recharge zones are generally associated with young groundwater and short residence times. However, flow conditions in aquifers can be more complex than in classical conceptualizations, due to the variability of hydraulic properties and the coexistence of multiple flow paths. Indeed, recharge zones can contain a mixture of young and old waters, reflecting heterogeneous flow paths and variable storage conditions. The age distribution can thus help better constrain subsurface flow patterns and the spatial extent of recharge (Maloszewski & Zuber, 1982). These dynamics are also relevant for vulnerability assessment, as they offer indicators of the complexity of groundwater flow systems and the spatial variability of susceptibility to surface contamination. However, they should not be interpreted as direct measures of these characteristics; rather, they serve as complementary constraints that refine conceptual models and offer insights applicable to similar hydrogeological settings.

The objective of this study was to demonstrate how a multi-tracer approach, stable water isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$), $^3\text{H}/^3\text{He}$, helium, and ^{14}C , can be used to constrain groundwater origins, estimate residence times, characterize age distributions, and identify the processes controlling recharge and mixing within an aquifer system located in a recharge area. To achieve this, isotopic tracer data are integrated with Lumped-Parameter Models (LPMs) to estimate age distributions and distinguish contributions from young and old groundwater components. These results provide a detailed understanding of subsurface flow dynamics, recharge zone structure, and aquifer renewal processes. Ultimately, this work contributes to improved groundwater resource management and protection in this vulnerable system and provides a transferable framework applicable to similar recharge environments.

1.3 STUDY AREA

1.3.1 GENERAL CONTEXT

The Covey Hill region, located along the border between Quebec (Canada) and the State of New York (USA), covers an area of approximately 175 km² (Fig. 1). Its highest elevation reaches nearly 345 m above sea level. The northern and eastern slopes display steep gradients of up to 10%, whereas the western slope, facing the municipality of Franklin, is more gradual (Fig. 2). To the south, the hill extends toward the Adirondack massif, the northernmost extension of this mountain range. South of the border, the topography corresponds to the Adirondack piedmont. The land use in the region is composed of more than 60% forested areas, 15–20% agricultural land, and approximately 15% orchards dedicated to apple production, with the remaining area occupied by other land uses (Bissonnette et al., 2016). The climate is temperate, with a mean annual temperature of 6.4 °C and mean annual precipitation of 954 mm (Environment Canada, 2023), 17% of which fall as snow between November and March.

1.3.2 GEOLOGY

Mont Covey Hill represents the northern extension of the Adirondack Mountains. The regional geology is largely dominated by Cambrian formations, which make up the base of the sedimentary sequence of the St. Lawrence Lowlands. The main outcropping units in the study area are the Covey Hill Formation and the Cairnside Formation, both of which are part of the Potsdam Group (Globensky, 1986). The Covey Hill Formation is predominantly composed of a red-stained quartz-feldspathic arkose of deltaic-fluvial origin, lying unconformably on the Grenvillian metamorphic basement. This formation also includes thin dolomitic beds. In contrast, the Cairnside Formation consists mainly of pure quartz sandstone formed in a shallow marine environment, with colors ranging from white to grey, reflecting tidal influences. It outcrops at the base of the hill but covers only a small portion of the study area (Hersi & Lavoie, 2000). The Potsdam Group constitutes the basal unit of the transgressive sedimentary sequence of the St. Lawrence Lowlands, deposited during the Lower and Middle Ordovician on a passive margin (Clark, 1966).

Quaternary deposits are composed of gravels, sands, and sandy tills inherited from the region's late glacial and postglacial history, which began approximately 12,000 years BP (Parent &

Occhietti, 1988). This period was marked by major events, including the drainage of proglacial Lake Iroquois, followed by marine inundation associated with the epicontinental Champlain Sea, which flooded the eastern margin of Canada (Lasalle, 1981).

The present-day landscape reflects a combination of glacial and marine processes (clays and silts of the Champlain Sea). Sediment thickness varies with elevation and slope (Tremblay et al., 2013). It generally does not exceed 5 m on the steep parts of the hill, between 80 and 220 m in elevation, while thicker accumulations, reaching up to approximately 10 m, occur in the piedmont areas to the south and west (Fig. 3). North of Covey Hill, sediment thickness locally reaches up to 8 m (Broda et al., 2014).

1.3.3 HYDROGRAPHY AND HYDROGEOLOGY

Two main streams, the Allen and Outardes rivers, drain the region radially from the summit of the hill. A 51ha peatland located near the summit is considered the oldest peatland known in Quebec, with basal ^{14}C ages of 13,925 years before present (Pellerin et al., 2009). The peatland rests directly on the Covey Hill sandstone, which exhibits near-impermeable characteristics in this part of the hill. The Allen River (24 km²) and the Outardes River (28 km²) originate within this peatland. Several springs are observed in the northeastern sector of the hill, primarily where the slopes are steepest. These springs often give rise to intermittent streams that dry up a few weeks following snowmelt (Larocque et al., 2006).

The main aquifer is in the fractured sandstone of the Potsdam Group, where groundwater flows discontinuously through open fractures and dissolution-affected bedding planes. The conceptual hydrogeological model developed for the Covey Hill Formation (Nastev et al., 2008; Levison et al., 2014) shows that groundwater circulation is controlled by secondary porosity features, such as joints, fractures, and stratification planes, where infiltration initially occurs vertically before transitioning to lateral flow along the sedimentary layers. This flow moves northward from high-elevation areas and discharges in springs on the northern slope and in the streams (Fig. 2) (Côté et al., 2006). The Covey Hill area is primarily characterized by an unconfined aquifer (Nastev & Lamontagne, 2013). However, data from MELCCFP (2025) indicate that some wells located at the base of the hill or further north in the plain are

located in semi-confined or confined conditions (Fig. 2). Confining conditions can derive from the presence of compact till at the surface and complex fracture conditions.

Covey Hill constitutes a major local recharge area for the regional aquifer of the Châteauguay River watershed. The piezometric surface exhibits a radial flow pattern originating near the summit and diverging northward toward the St. Lawrence Plain (Croteau et al., 2006). Several studies have quantified groundwater recharge in the region. Croteau et al. (2010) estimated a maximum recharge rate of 404 mm/yr, whereas Gagné (2010), using a water-budget approach coupled with a vertical infiltration model at the watershed scale, reported mean annual recharge values ranging from 227 to 240 mm/yr. Levison et al. (2014) further estimated groundwater recharge across the study area using a water-budget approach constrained by precipitation, evapotranspiration, and streamflow baseflow separation for the 2007–2010 period. Their results demonstrate that recharge conditions vary with surficial deposits and geological settings, with higher recharge rates in peatland areas (up to 372 mm/yr) and fractured bedrock (~329 mm/yr), and lower rates in till deposits (~229 mm/yr). Although based on specific reference periods, these studies provide a valuable hydrogeological framework for interpreting spatial variations in groundwater flow, renewal processes, and the residence times estimated in this study (Gleeson et al., 2016).

1.3.4 GROUNDWATER CHEMISTRY

Groundwater in the Covey Hill area is predominantly of the calcium–magnesium bicarbonate type (Ca–HCO₃ facies), characterized by dominant concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺, and HCO₃⁻ (Laniel, 2024). This indicates relatively young groundwater, closely linked to meteoric recharge and only slightly modified by geochemical processes (Hem, 1985). A secondary water type, corresponding to calcium–magnesium sulfate and chloride facies (Ca–SO₄ and Ca–Cl), is distinguished by lower alkalinity and higher concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and/or SO₄²⁻ (Laniel, 2024). These characteristics indicate a stronger influence of geochemical processes, such as sulfide mineral oxidation and prolonged water–rock interactions. These hydrochemical facies are consistent with a conceptual model of groundwater circulation in the Covey Hill region, in which shallow, local flow systems are associated with recently recharged Ca–HCO₃-type water (Freeze & Cherry, 1979; Appelo & Postma, 2004). In contrast, deeper or longer flow paths promote the progressive evolution toward more mineralized facies, reflecting

increased residence time and enhanced interaction with geological formations. These findings are consistent with water types identified in the Châteauguay River watershed, where the Ca–HCO₃ facies predominates, with occasional occurrences of Ca–SO₄ and, more rarely, Ca–Cl facies (Blanchette et al. 2010; Laniel, 2024).

1.4 SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

1.4.1 GROUNDWATER SAMPLING

Sampling was carried out from early summer to autumn 2024 (June 6 and 18, July 2, and October 2–3) and continued in spring 2025 (April 14 and 23, and May 1). In total, the campaign covered eleven domestic wells (P1, P2, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12 and P13), five wells from the Quebec Groundwater Monitoring Network (*Réseau de suivi des eaux souterraines du Québec* – RSESQ; MELCCFP, 2025) (H1, F1, F2, F3, and F4), and four springs located in the northern and northeastern parts of the hill (S1, S2, S3, and S4), where slopes are steeper compared to the summit (Table 1). The sampling sites were distributed across the study area, ranging in elevation from approximately 320 m near the hilltop to about 58 m near stations F3 and F4 (Fig. 2, Appendix 1).

The domestic wells range in depth from 3.4 m (P10) to 28.0 m (P11). The RSESQ Havelock well (03090008 – H1) reaches a depth of 91.4 m. The first Franklin RSESQ well (03090020) consists of two parallel tubes, F1 (62.5 m) and F2 (21.9 m). Two additional RSESQ wells located further north in the Franklin plain (03090006 – F3 and 03090005 – F4) have depths of 91.4 m and 11.3 m, respectively. Most domestic wells are large-diameter ones (50 to 70 cm). In contrast, wells P5 and P6 are small-diameter observation wells (2 in diameter), while the RSESQ monitoring wells have 15 cm diameter casings. All the wells are completed in the fractured bedrock and are open-bedrock wells. Springs correspond to natural surface discharge points.

In situ measurements of temperature, electrical conductivity (EC), and pH were performed using a multiparameter probe from Hanna Instruments. In addition, water samples were collected for the analysis of stable water isotopes (²H, ¹⁸O), tritium (³H), carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$), and noble gases (He, Ne). For the collection of stable isotope samples, 30 mL Nalgene

bottles were used. No special preparation was required; the bottles were simply rinsed three times and filled directly at the source. The same procedure was applied for tritium sampling, which required 1 L Nalgene bottles, as well as for $\delta^{13}\text{C}$ sampling, which used 40 mL amber glass vials. For ^{14}C , samples were collected in 1 L glass bottles pretreated according to the protocol of the Radiocarbon Laboratory at the University of Ottawa. (<https://www.uottawa.ca/research-innovation/national-ael-ams-facility/radiocarbon-laboratory>). This protocol includes immersion in a 10% (v/v) hydrochloric acid solution for 180 minutes, triple rinsing with Milli-Q water, wrapping in aluminum foil, and heating at 500°C for 3 hours. Noble gas samples were collected in annealed copper tubes (type K) following the procedure of Weiss (1968). The copper tube was connected to two flexible PVC lines at each end, secured with hose clamps. Each copper tube was carefully sealed at both ends using steel clamps.

Groundwater sampling from wells required a pump and a generator. A peristaltic pump was used for shallow domestic wells (< 15 m), whereas a Waterra Hydrolift pump was used for deeper wells (> 15 m). A stabilization period of approximately 15 minutes was necessary to allow physico-chemical parameters to stabilize. The spring samples were collected for stable isotopes (^2H , ^{18}O), ^3H , $\delta^{13}\text{C}$, and ^{14}C without a pump, as the water was accessible at the surface. In contrast, noble gas sampling required a 3-way valve connected to a syringe with silicone tubes to draw water through the copper tube (Poblete et al., 2025). Once the absence of air bubbles inside the tube was confirmed, the copper tube was hermetically sealed at both ends using a drill-mounted clamp system, ensuring airtight closure and preventing any external contamination.

1.4.2 ANALYTICAL PROCEDURES

After sampling, the water samples were promptly stored at 4°C to minimize any biological activity that could alter the dissolved inorganic carbon (DIC) concentration. When shipment to an external laboratory was necessary, the samples were kept cool by placing ice packs inside the cooler. The glass bottles were wrapped in protective material to prevent shocks and breakage during transport.

The ^{14}C activity measurements were performed at the André E. Lalonde National Facility in the AMS Radiocarbon Laboratory at the University of Ottawa (Ontario, Canada), using a MICADAS spectrometer (Mini Carbon Dating System, Ionplus AG). The ^{12}C , ^{13}C , and ^{14}C isotopes were analyzed after tandem acceleration at 185 kV, with helium stripping. Data processing was conducted using the BATS software, following the procedure of Wacker et al. (2010). The modern fraction ($F^{14}\text{C}$) was determined according to the methodology of Reimer et al. (2004), by comparing the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the sample to that of the Ox-II standard, measured nearly simultaneously. Ratios were corrected for background noise and isotopic fractionation associated with sample preparation and instrumentation, then normalized to $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25\text{‰}$. The conventional radiocarbon age (in ^{14}C years BP) was calculated using the relation $-8033 \ln(F^{14}\text{C})$ and expressed in BP (BP = 1950 AD), in accordance with Stuiver and Polach (1977). Uncertainties (1σ) account for Poisson counting statistics, the dispersion of repeated $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ measurements, as well as blank variability, evaluated based on the laboratory's historical performance.

The $\delta^{13}\text{C}$ measurements were performed at the Ján Veizer Stable Isotope Laboratory, University of Ottawa, using an OI Analytical wet TIC-TOC analyzer (model 1030) connected to an automatic sampler (model 1088) and coupled to a Thermo Finnigan DeltaPlus XP isotope-ratio mass spectrometer via a Conflo 4 interface. Unlike the protocol described by Lalonde (K.), samples were processed by acid addition rather than by wet oxidation or combustion. Calibration was based on two inorganic internal standards (C-142233 NaHCO_3 , $\delta^{13}\text{C} = -15.8\text{‰}$ and C-142242 NaHCO_3 , $\delta^{13}\text{C} = -3.21\text{‰}$). Samples and standards were placed in the carousel, then a variable volume of water was taken and acidified with 5% H_3PO_4 to release inorganic carbon at 70 °C. The evolved gases were carried by an ultra-pure helium stream, passed through water traps and an internal purification device, before analysis. CO_2 was first detected by non-destructive infrared spectroscopy (NDIR), then collected and transferred to the Conflo 4 for isotopic analysis by mass spectrometry. This method is optimized for isotopic measurement, and concentrations are considered reliable when experimental conditions are close to the standards (2 mL of water at 10 ppm), with uncertainty increasing significantly at higher concentrations (≥ 100 ppm).

The ^3H samples were analyzed at the André E. Lalonde AMS Laboratory Tritium Laboratory using either a low-background Quantulus 1220 liquid scintillation spectrometer (Perkin Elmer) or a Hidex ULLA ultra-low-level analyzer (Hidex). Instrument calibration relied on the certified reference material NIST SRM 4926E, with activity measured by gas proportional counting and compared to other SRM reference materials. Tritium enrichment factors (EF) were calculated from deuterium in the initial and enriched samples, following Copia et al. (2021), providing an independent calculation based on the cells and minimizing the impact on the overall uncertainty budget. The entire sample and data processing was managed by TRIMS (Tritium Information Management System), a relational database developed at the IAEA Hydrology Laboratory in Vienna (Belachew et al., 2018). TRIMS handles calculations related to ^3H decay counting and includes an uncertainty propagation system, allowing results to be reported with appropriate uncertainty margins.

The stable isotopes were analyzed at the Geotop Light Stable Isotope Geochemistry Laboratory at Université du Québec à Montréal (UQAM). One milliliter of each sample was transferred into a sealed 2 mL vial and analyzed using a Picarro L2130-i spectrometer, based on Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Each sample was injected ten times (1.8 μL per injection). Calibration was performed using three internal reference waters ($\delta^{18}\text{O} = 0.82 \pm 0.04 \text{ ‰}$, $-14.40 \pm 0.04 \text{ ‰}$, and $-25.73 \pm 0.03 \text{ ‰}$; $\delta^2\text{H} = 5.51 \pm 0.54 \text{ ‰}$, $-102.29 \pm 0.44 \text{ ‰}$, and $-184.94 \pm 0.79 \text{ ‰}$), allowing scaling to VSMOW2-SLAP2. A fourth reference ($\delta^{18}\text{O} = -7.22 \pm 0.04 \text{ ‰}$; $\delta^2\text{H} = -52.82 \pm 0.93 \text{ ‰}$) was included in each sequence as an independent accuracy check. Results are reported in δ notation (‰) relative to VSMOW, and uncertainties correspond to the standard deviation (1σ) of three replicates. The overall measurement uncertainty is below $\pm 0.1 \text{ ‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 1.0 \text{ ‰}$ for $\delta^2\text{H}$, estimated from the fourth reference, without accounting for potential biases related to sample representativeness or homogeneity.

Noble gas analyses were conducted at the Geotop Noble Gas Laboratory (GRAM) at UQAM, following a four-step protocol: extraction, purification, separation, and analysis. Copper tubes containing spring and borehole groundwater were flushed into a pre-vacuumed glass headspace, and the extracted gas was trapped in a stainless steel 12.5 cc finger closed with a Swagelok below valve. The finger was then connected to a stainless-steel purification line. Extracted gases were purified of reactive gaseous species using two Ti-getters at 600°C for

15 min, followed by 10 min at ambient temperature, and one SAES ST-707 getter at 125 ° C for 15 min, followed by 10 min at ambient temperature. Gases were then adsorbed onto an Advanced Research System (ARS) cryogenic trap containing activated charcoal at 12 K and released sequentially at 40 K (He) and 90 K (Ne). Noble gases were measured on a multi-collection noble gas mass spectrometer Thermo Helix-MC[®]. The ³He was measured by ion counting on the axial Compact Discrete Dynode (CDD) detector. The ⁴He and other noble gas isotopes (²⁰Ne, ²¹Ne, ²²Ne) were measured using the axial Faraday. Typical static blanks for the Helix-MC and the purification line are not measurable for ³He on the CDD, while on the Faraday they are 1 fA on He and 1 fA on Ne. Signals were calibrated against a known aliquot of standard air. The ²⁰Ne was measured on the axial Faraday, but the resolution is sufficient to measure it on the shoulder of ⁴⁰Ar⁺⁺. The CO₂ (mass 44) measured during standard conditions does not produce resolvable interferences on mass 22. Typical standard reproducibility for ⁴He and ²²Ne contents was 2–5 % (based on 1-month standard measurements). Errors in the ³He/⁴He ratios were about 2% at 1σ. Abundances of ⁴He and ²⁰Ne are expressed as cm STP*/g H₂O (*Standard Temperature and Pressure).

1.4.3 RADIOCARBON AGE MODELING

After infiltration into the aquifer, the ¹⁴C concentration can be influenced by geochemical processes such as carbonate dissolution and precipitation, isotopic exchange, or the addition of ¹⁴C-free carbon. These reactions can alter ¹⁴C activity independently of residence time, complicating its direct use for age determination. Therefore, interpreting radiocarbon ages requires appropriate geochemical corrections and should be considered complementary to other conservative tracers in integrated groundwater residence-time analyses. In this study, the NETPATH software (Plummer et al., 1994) was used to estimate the ¹⁴C age of groundwater. This program relies on the measured chemical composition, the δ¹³C-DIC isotopic signature, and several correction models to determine the initial ¹⁴C content. Each model uses this initial content to predict the theoretical ¹⁴C activity the water would have had in the absence of radioactive decay. The theoretical activity is then compared to the measured activity, expressed as percent modern carbon (pMC), to calculate the radiocarbon age, using a half-life of 5,730±40 years (Plummer et al., 1994).

Using NETPATH requires careful selection of input parameters, including reactive phases and potential products affecting the final water composition (minerals, gases), as well as chemical and isotopic constraints necessary to generate reaction models consistent with observations. Input data include the proportion of CO₂ derived from carbonates and soil, as well as the initial ¹⁴C activity. For isotopic fractionation, the Mook model was selected among the available options (Plummer et al., 1994), based on the observed relationships between δ¹³C-DIC and ¹⁴C (see Fig. 7 and related discussion). Depending on the chosen model, several parameters must be specified: (1) δ¹³C of the initial solution, (2) δ¹³C of soil CO₂, (3) δ¹³C values and ¹⁴C activity used in the model, (4) initial ¹⁴C values for wells, and (5) δ¹³C of CO₂ in the initial water. Adequate specification of these parameters is essential to obtain reliable ¹⁴C age estimates and to correctly reproduce the geochemical processes affecting the isotopic composition of DIC during groundwater transit. The combined use of δ¹³C-DIC and ¹⁴C data provide key constraints on carbon sources, mixing processes, and groundwater confinement, which are necessary for selecting appropriate correction models and interpreting ¹⁴C results.

1.4.4 LPM MODELING

In this study, lumped-parameter models (LPM) were used to estimate the mean transit time of groundwater feeding large springs. These models treat the aquifer as a generally homogeneous reservoir, in which tracer concentrations at the input are transformed into concentrations observed at the output. This transformation depends on both the chosen system response function and the assumptions regarding the groundwater flow regime (Maloszewski and Zuber, 1982; Zuber, 1986). Lumped-parameter models assume steady-state flow and treat the selected tracers as water molecules. The mean transit time associated with groundwater discharge to a well or a spring corresponds to the elapsed time from infiltration to the moment the water leaves the aquifer, independent of exchange with the modern atmosphere.

Two extreme conceptual models generally bracket groundwater flow behavior: the piston-flow model (PFM) and the exponential mixing model (EMM) (Maloszewski & Zuber, 1982; Jurgens et al., 2012). The PFM assumes that flow paths have uniform velocities and that hydrodynamic dispersion and molecular diffusion of the selected age tracers are negligible. In this model, once a tracer is isolated from the atmosphere during recharge, it is transported with the water

from the recharge zone at a velocity equal to the mean groundwater flow velocity. The EMM applies to homogeneous, unconfined aquifers of constant thickness subjected to uniform recharge. In this context, groundwater age varies vertically, increasing from zero at the water table surface to higher values at the base of the aquifer (Vogel, 1967; Appelo and Postma, 1996). The EMM represents a fully-mixed reservoir in which groundwater of different ages is continuously distributed according to an exponential age distribution. This model assumes complete mixing within the aquifer system and does not explicitly account for dispersion processes along individual groundwater flow paths (Eriksson, 1971). For this study, the exponential–piston flow model (EPM), which combines the PFM and EMM, was adopted to model an aquifer with two flow segments in series: an exponential segment followed by a piston-flow segment. This approach allows modeling an aquifer of constant thickness, where the upstream portion, unconfined and receiving spatially distributed recharge, corresponds to the exponential segment, while the downstream portion, confined or receiving limited recharge, corresponds to the piston-flow segment. The EPM can also be applied to describe water transport from the unsaturated zone via piston flow, followed by exponential mixing in the saturated zone. In addition, binary mixing models (BMMs) are used to evaluate mixing scenarios involving relatively young water with older groundwater.

The LPM simulations were performed using the TracerLPM Excel workbook developed by the U.S. Geological Survey (Focazio et al., 2002; Böhlke and Krantz, 2003). In this study, the Tracer–Tracer Workgroup module was used to estimate groundwater age distributions and mean transit times from multiple tracer data.

1.4.5 HELIUM COMPONENT SEPARATION AND $^3\text{H}/^3\text{He}$ APPARENT AGE CALCULATION

The $^3\text{H}/^3\text{He}$ apparent age is determined using the following equation (Tolstikhin and Kamensky, 1969):

$$t = \frac{\tau_{1/2}}{\ln(2)} \cdot \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}_{\text{ex}}}{^3\text{H}} \right) \quad (1)$$

Where $\tau_{1/2}$ = half-life of tritium: 12.43 years.

The separation of tritiogenic ^3He fraction from the total helium measured in water is performed using the equation of Schlosser et al. (1989):

$$^3\text{He}_{\text{tri}} = ^4\text{He}_{\text{tot}} \cdot R_{\text{tot}} - (^4\text{He}_{\text{tot}} - ^4\text{He}_{\text{rad}}) \cdot R_{\text{atm}} + ^4\text{He}_{\text{eq}} \cdot R_{\text{atm}} (1 - \alpha) - ^4\text{He}_{\text{rad}} \cdot R_{\text{rad}} \quad (2)$$

Where $^4\text{He}_{\text{tot}}$ is the total concentration of dissolved ^4He measured in the water sample; R_{tot} is the measured $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio of the water sample; $^4\text{He}_{\text{rad}}$ represents radiogenic ^4He ; R_{atm} is the atmospheric $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio (1.38×10^{-6} ; Clarke *et al.*, 1976); R_{rad} is equal to 2×10^{-8} ; and α is the isotope solubility fractionation factor ($\alpha = 0.983$; Benson and Krause, 1980).

This tritiogenic ^3He is subsequently converted into tritium units (TU), where $1 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ corresponds to $4.019 \times 10^{14} \text{ TU}$ (Kipfer *et al.*, 2002). The error calculation is performed as shown in Equation (3), following Bolduc et al. (2026):

$$\sigma_{^3\text{He}(\text{tri})} = \sqrt{\sigma R_{\text{rad}}^2 \cdot ^4\text{He}_{\text{ra}}^2 + \sigma R_{\text{mes}}^2 \cdot ^4\text{He}_{\text{mes}}^2 + 0.000289 \cdot \sigma ^4\text{He}_{\text{eq}}^2 \cdot R_{\text{atm}}^2 + \sigma ^4\text{He}_{\text{rad}}^2 \cdot (R_{\text{atm}} - R_{\text{rad}})^2 + \sigma ^4\text{He}_{\text{mes}}^2 \cdot (R_{\text{mes}} - R_{\text{atm}})^2} \quad (3)$$

Where R_{mes} is the measured $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio in groundwater; $\sigma^3\text{He}_{\text{tri}}$ is the uncertainty associated with the estimation of tritiogenic ^3He ; σR_{rad} is the uncertainty on the radiogenic $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio; and $\sigma^4\text{He}_{\text{eq}}$ is the uncertainty on the amount of atmospheric helium dissolved in water at solubility equilibrium at the recharge temperature (air-saturated water, ASW).

The concentration of radiogenic helium-4 ($^4\text{He}_{\text{rad}}$), assumed here to be equivalent to the terrigenic helium component ($^4\text{He}_{\text{terr}}$) in the following equation:

$$^4\text{He}(\text{mes}) = ^4\text{He}(\text{eq}) + ^4\text{He}(\text{ex}) + ^4\text{He}(\text{terr}) \quad (4)$$

can be estimated using the relationship adapted from Schlosser et al. (1989):

$$^4\text{He}_{(\text{rad})} = ^4\text{He}_{(\text{e})} - ^4\text{He}_{(\text{eq})} - \left(\frac{^4\text{He}}{^{22}\text{Ne}} \right)_{\text{a}} \cdot (^{22}\text{Ne}_{\text{e}} - ^{22}\text{Ne}_{(\text{eq})}) \quad (5)$$

Error propagation for the radiogenic ^4He component is computed as follows (Bolduc et al., 2026):

$$\sigma_{4He(rad)} = \sqrt{\sigma^4He_{mes}^2 + {}^4He_{eq}^2 + 9.7427 \cdot \sigma^{22}Ne_{mes}^2 + 9.7424 \cdot \sigma^{22}Ne_{eq}^2} \quad (6)$$

To account for atmospheric noble gas inputs, an atmospheric ${}^4He/{}^{22}Ne$ ratio of 3.12133 was adopted following Ozima and Podosek (1983). Equilibrium concentrations of 4He and ${}^{22}Ne$ in freshwater were subsequently derived using the Solubility v5.4 Excel package (Pinti, 2025), which applies the solubility relationships established by Benson and Krause (1976). Calculations were performed under a mean annual air temperature (MAAT) of 3.8 ± 0.6 °C, representative of long-term climatic conditions documented between 1964 and 2001 over 98 % of the study area (Gagné et al., 2022).

1.5 RESULTS

1.5.1 *IN SITU* PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS

In situ measurements of pH, temperature, and EC revealed marked hydrochemical variability within the Covey Hill aquifer. The pH values ranged from 4.3 (spring S2) to 9.5 (well F3) (Table 1). The lowest values were observed in certain springs and shallow domestic wells, whereas the highest values were measured in some RSESQ wells (F1, F2, F3, F4). Water temperature ranged from 5.4 °C (S4) to 14.6 °C (P10) while EC spanned from 33.6 $\mu S/cm$ (P5) to 1,179 $\mu S/cm$ (F4). Several domestic wells and springs (e.g., P5, P6, P10, P11, Havelock) displayed low EC values, while other sites (notably P4, P9, P12, and F4) showed moderate to high values.

1.5.2 WATER STABLE ISOTOPES

The first investigations of stable isotopes at Covey Hill were conducted by Gagné (2010) and focused on precipitation, surface water, and groundwater. The present study builds on this work by updating the isotopic dataset using newly collected samples from springs, domestic wells, and RSESQ wells. The results indicate that these new samples exhibit a relatively homogeneous isotopic signature, with $\delta^{18}O$ values ranging from -14.5‰ to -10.53‰ and δ^2H values ranging from -103.6‰ to -69.48‰ , closely aligned with the local meteoric water lines (Fig. 4; Table 2).

Within this generally homogeneous isotopic framework, groundwater sampled from springs typically exhibits more depleted isotopic signatures than several the wells ($\delta^{18}\text{O}$ ranging from -13.0‰ to -12.6‰ and $\delta^2\text{H}$ ranging from -91.3‰ to -88.2‰). This depletion is consistent with recharge dominated by winter precipitation and snowmelt, which are generally depleted in heavy isotopes (Dansgaard, 1964; Clark & Fritz, 1997). However, a few shallow wells, show similarly depleted or even slightly more depleted signatures than certain springs ($\delta^{18}\text{O}$ down to -14.5‰ and $\delta^2\text{H}$ down to -103.6‰). In contrast, most wells display relatively less depleted isotopic compositions. Overall, springs tend to cluster toward more depleted values, while wells show a wider range of isotopic signatures (Fig. 4). Despite this variability, springs and wells plot close to the local meteoric water line, indicating that their isotopic compositions primarily reflect differences in recharge conditions rather than evaporative effects.

1.5.3 HELIUM-NEON ISOTOPIC SIGNATURES

The isotopic composition of groundwater helium, expressed as the $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio normalized to atmospheric air (R/R_a , with $R_a = 1.384 \times 10^{-6}$; Clarke et al., 1976), is a key indicator of helium sources, whether atmospheric, tritiogenic, or terrigenic (either crustal and/or mantle-derived). During aquifer recharge by rainfall, groundwater equilibrated with the atmosphere, and so-called air-saturated water (ASW) exhibited an R/R_a ratio of approximately one. An R/R_a value much < 1 indicated a dominant contribution of radiogenic ^4He derived from the decay of radioactive elements within the Earth's crust, generally reflecting prolonged confinement of water within the aquifer. Conversely, a ratio > 1 would have indicated an excess of ^3He resulting from a tritiogenic contribution or mantle helium, but this was discarded in the study area (Kipfer et al., 2002).

The $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratio also allowed discrimination of helium sources in groundwater. The ^{20}Ne , which is exclusively of atmospheric origin, served as a reference. A $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratio of about 0.25-0.3 indicated that helium is essentially of atmospheric origin, whereas a ratio greater than 0.3 reflected a progressive accumulation of radiogenic ^4He within the aquifer. When combined with the $^3\text{He}/^4\text{He}$ isotopic ratio, this parameter enables the identification of tritiogenic or terrigenic (crustal- and mantle-derived) contributions (Kipfer et al., 2002).

The measured R/Ra values in the studied groundwater range from 3.23 ± 0.07 at station F2 to 0.89 ± 0.05 at station S3 (Fig. 5; Table 2). Most samples plot close to the atmospheric air and air-saturated water (ASW) signatures. A subset of samples displays elevated R/Ra values, notably F2 (3.23 ± 0.07) and P6 (2.44 ± 0.05). The F4 sample also shows an R/Ra ratio greater than 1 and a $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratio exceeding 0.3. Overall, the dataset exhibits a range of R/Ra values and a distribution of samples clustered near atmospheric composition, with a few samples deviating toward higher ratios, indicating an excess of ^3He likely associated with tritiogenic contributions.

1.6 DISCUSSION

1.6.1 GROUNDWATER GEOCHEMISTRY

The observed variability in the physicochemical parameters suggests contrasting groundwater flow conditions and geochemical evolution within the aquifer (Table 1). They nevertheless allow the identification of general trends in groundwater circulation and renewal. Temperature variations mainly reflect the timing of sampling: some springs were sampled at the beginning of the spring period, when flow was still active, with temperatures ranging from 5.4 to 5.9 °C, whereas the remaining sites were sampled during the summer, when water temperatures reached up to 14.6 °C. EC variations reflect differences in water–rock interaction associated with contrasting groundwater flow paths. Low conductivities, reaching 33.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P5) are characteristic of poorly mineralized groundwater associated with recent recharge or short residence times. Conversely, high values, such as 1,179 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (F4) indicate increased mineralization, likely due to prolonged contact with the rock matrix, mineral dissolution, or mixing with older, geochemically evolved waters. pH analysis further complements this interpretation: low values (ranging from 4.3 to 6.14) measured in some springs (S2, S3, S4) and shallow wells (P1, P5, P10) are associated with recently infiltrated water enriched in pedogenic CO_2 or influenced by organic-rich environments (Appendix 1) (Appelo & Postma, 2004), whereas higher pH values observed in deep RSESQ wells (e.g., F3) reflect a buffering effect related to prolonged interactions with carbonate minerals in the bedrock (Fritz & Fontes, 1980).

1.6.2 RELEVANCE OF USING MULTIPLE ISOTOPIC AGE TRACERS

The interpretation of helium isotope ratios ($^3\text{He}/^4\text{He}$; Fig. 5) reveals the coexistence of distinct groundwater components and provides constraints on mixing and renewal dynamics within the aquifer. Most samples cluster near atmospheric air and air-saturated water (ASW) signatures, with R/R_a values close to 1 and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios around 0.24, i.e. similar to expected values at ASW conditions, indicating a predominantly meteoric origin of dissolved gases and recent recharge (Clarke et al., 1976; Kipfer et al., 2002). Some samples, however, deviate from this reference domain, reflecting internal aquifer processes. For instance, stations F2 ($R/R_a = 3.23 \pm 0.07$) and P6 lie above the ASW domain, indicating a tritiogenic ^3He excess derived from ^3H decay, characteristic of young waters (Schlosser et al., 1988; Aeschbach-Hertig et al., 1998). Conversely, F4 shows both an R/R_a ratio > 1 and a $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratio exceeding the atmospheric value, suggesting a mixture of young water enriched in tritiogenic ^3He and older water enriched in radiogenic ^4He . These examples demonstrate that helium isotopes are effective tracers for identifying groundwater sources and distinguishing between recent recharge and older components.

In this study, the tritium activities measured in groundwater were compared with the historical evolution of ^3H in precipitation recorded at the GNIP Ottawa station (Fig. 6), allowing the initial recharge age to be estimated. The measured values, corrected using equation (2), ranged from 12.6 ± 0.58 TU for sample P4 to 0.9 ± 0.22 TU for point F1 (Table 2). Based on these results, two groups were distinguished (Fig. 6). The first group comprised most samples with recently estimated ages, ranging from 13.6 ± 0.9 years for sample F3 to values approaching the present, suggesting recent recharge. The second group, consisting of samples F1, F2, F4, and P6, corresponded to recharge approximately dated to the 1970s–1980s.

Groundwater ages derived from the combined $^3\text{H}/^3\text{He}$ method should be interpreted as apparent or integrated ages, since they can be influenced by mixing and hydrodynamic dispersion within the aquifer (Aeschbach-Hertig et al., 1998; Boucher et al., 2015). The addition of measured ^3H and tritiogenic ^3He ($^3\text{He}_{\text{trit}}$) allows reconstruction of the tritium content at the time of recharge. Comparing these reconstructed values with the historical tritium input from precipitation (historical-matching dating method; Bethke and Johnson, 1998) provides an additional line of

evidence for assessing the preservation of the original isotopic signal. Under ideal piston-flow conditions, reconstructed initial tritium closely follows the atmospheric input curve, whereas lower values indicate dilution by older, tritium-depleted groundwater.

For all points except F4, the results lie along the annual mean ^3H precipitation curve for Ottawa, confirming the validity of the combined ^3H – ^3He method. Sample F4 falls within the gray zone of the ^3H – ^3He diagram (Fig. 6), which corresponds to binary mixing between a young post-bomb component and an older pre-bomb component nearly devoid of tritium. This mixing envelope is defined using mass-balance relationships between ^3H and tritiogenic ^3He , assuming proportional dilution of tritium and corresponding ^3He production from radioactive decay. The position of F4 within this envelope indicates a composition of approximately 70–75 % old water and 25–30 % young recharge (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Boucher et al., 2015). Similarly, sample F1 falls within this domain, reflecting a dominant pre-bomb component mixed with a smaller fraction of recently recharged groundwater. Such behavior highlights complex flow conditions departing from simple one-dimensional piston flow. Hydrodynamic dispersion further smooths the temporal variability of the tritium signal, complicating precise age interpretation. Consequently, ^3H – ^3He ages should be considered indicators of groundwater renewal dynamics, reflecting the contribution of recently recharged groundwater components associated with rapid renewal and older components associated with longer residence times (Wu et al., 2018), as well as mixing processes, rather than precise transit times along a single flow path.

The ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC data provide complementary insights into groundwater age, geochemical evolution, and carbon exchange processes within the aquifer system. The ^{14}C results show that the chemical and isotopic signatures of groundwater are not solely controlled by recharge age but also reflect the influence of water–rock interactions and carbon exchange with soil CO_2 and carbonate minerals. The ^{14}C activity, ranging from 51.6 pMC for F1 to 108.6 pMC for P10 (Table 2), reflects the coexistence of modern ^{14}C post-bomb groundwater, indicating recent recharge at several sites, along with an older groundwater component. The ^{14}C (pMC) versus $\delta^{13}\text{C}$ diagram graphically illustrates the main isotopic correction models used to date dissolved inorganic carbon (DIC) in groundwater, each representing distinct system-opening conditions with respect to soil CO_2 and solid carbonates (Fontes & Garnier, 1979; Han & Plummer, 2013)

(Fig. 7). The sample distribution indicates that CO₂ derived from the decomposition of soil organic matter constitutes the main source of dissolved inorganic carbon (DIC) ($\delta^{13}\text{C} \approx -23 \text{ ‰}$ vs. VPDB; Meyzonnat et al., 2023), with values falling within the domain characteristic of an open system where water equilibrates with soil CO₂. Except for samples F3 and F1, all other samples generally follow the expected relationships between $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and ¹⁴C activity (Han & Plummer, 2013), consistent with classical models proposed by Mook (1972, 1980), Ingerson and Pearson (1964), and Fontes and Garnier (1979). Figure 7 further highlights the diversity of isotopic behaviors according to the degree of system openness and the intensity of geochemical exchanges within the four studied fields, emphasizing the complex interplay among biological, chemical, and hydrogeological processes in the aquifers (Han & Plummer, 2013; Mook, 1980; Fontes & Garnier, 1979).

The Tamers (1975) model (point O in the diagram) serves as a baseline reference, representing a closed system in which only carbonate dissolution occurs without subsequent isotopic exchange. Mook (1972, 1980) proposed a semi-open system model incorporating isotopic exchange between soil CO₂ and DIC during infiltration through the unsaturated zone, shifting the isotopic composition along a line from O to A₂, representing HCO₃⁻ in equilibrium with soil CO₂. The Fontes and Garnier (1979) model extends this concept by introducing an isotopic enrichment factor and a correction term accounting for exchanges with both soil CO₂ and solid carbonates, producing a trend with a lower slope and generally lower initial ¹⁴C activity (¹⁴C₀) for a given $\delta^{13}\text{C}$. The Pearson model (Ingerson and Pearson, 1964) describes a simple binary mixing between DIC derived from soil CO₂ and that originating from the dissolution of ancient ¹⁴C-free carbonates. The Eichinger (1983) model represents a closed system with DIC–carbonate isotopic exchange, where $\delta^{13}\text{C}$ approaches that of carbonate as ¹⁴C activity decreases toward zero (Fig.7).

Most samples exhibit increasing A¹⁴C and decreasing $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, indicating that isotopic exchange between water and CO₂, in both dissolved and gaseous forms, occurs under open-system conditions. In contrast, sample F3 shows $\delta^{13}\text{C}$ -DIC enrichment, likely resulting from CO₂ degassing within the aquifer system (Han et al., 2012), while sample F1, located near the typical field of fossil organic matter oxidation, suggests interaction with sediments or soils enriched in ancient carbon, leading to ¹⁴C dilution and enrichment in lighter carbon isotopes.

NETPATH modeling provided two sets of isotopic fractionation factors, namely the Mook set (including equilibrium fractionation for carbonate phases) and the Deines et al. (1974) set. The main difference between them concerns calcite– HCO_3^- fractionation: 1.98 ‰ (Deines et al., 1974) versus 0.91 ‰ (Mook, 1980) at 25 °C. Because HCO_3^- is the dominant species in the study area, this difference has a limited impact, justifying the use of the Mook set in this analysis. The calculated ages depend on model parameters such as reactive phases, chemical constraints, derived from dissolved solute concentrations and alkalinity, and isotopic fractionation inputs. The results indicate that most samples (14 out of 20) correspond to modern groundwater, whereas samples F1, F2, F4, P4, P9, and P12 represent older waters, with ages ranging from 1,567 years (P9) to 5,700 years (F4) (Table 2).

1.6.3 SPATIAL DISTRIBUTION OF GROUNDWATER AGE

The relationship between pH and the isotopic composition of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC) serves as an indicator of geochemical processes affecting aquifers, reflecting the origin and evolution of groundwater as well as the influence of atmospheric or pedogenic CO_2 and interactions with carbonate minerals (Fig. 8). In general, low pH values and more negative $\delta^{13}\text{C}$ -DIC indicate a dominance of pedogenic CO_2 , whereas high pH values and less negative $\delta^{13}\text{C}$ -DIC reflect equilibrium with atmospheric CO_2 or carbonate dissolution. The comparison to reference lines corresponding to the theoretical extremes shows an association with equilibrium reactions with atmospheric CO_2 ($\delta^{13}\text{C} \approx -8$ ‰) and biogenic soil CO_2 ($\delta^{13}\text{C} \approx -25$ ‰). The domains of kinetic mineral weathering processes are also used for comparison: SACW (carbonate weathering by H_2SO_4 , common in pyrite-oxidized zones), CACW (carbonate weathering by H_2CO_3 , predominant in carbonate aquifers), and CASW (silicate weathering by H_2CO_3 , characterized by more negative $\delta^{13}\text{C}$ -DIC) (Zhang et al., 1995; Lehn et al., 2017; Zolkos et al., 2020). Most samples plot along the lower curve or slightly above it, confirming that pedogenic CO_2 is the primary source of DIC, consistent with the $\delta^{13}\text{C}$ versus ^{14}C activity diagram (Fig. 8). The arrangement of blue rectangles allows classification of samples according to the dominant weathering processes: those with low ^{14}C activity (F1, F2, F4, P4, P9, P12) are close to the CACW zone. Samples F3 and F4, which occur in a confined aquifer, exhibit high pH values (≈ 8 – 9.7) and less negative $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (≈ -10 to -15 ‰), illustrating the combined effect of mineral weathering, cation exchange releasing OH^- , and

CO₂ degassing, indicating the influence of confinement on the chemical evolution of water (Lu et al., 2025), with pH increasing from unconfined to a confined system (Orecchia et al., 2022).

The analysis of ¹⁴C activity relative to well bottom elevation reinforces the hypothesis of structured regional flow while highlighting zones of preferential flow (Fig. 9). A general trend is observed in which groundwater from the transition and old zones (activities < 80 pMC) occurs at intermediate well bottom elevations, with decreasing ¹⁴C activities along the downstream flow path (Bethke & Johnson, 2008), reflecting prolonged residence times along the flow path. In contrast, most points at higher elevations and most springs) display modern water signatures (> 90 pMC), characteristic of recharge zones (Fig. 9). Within this context, wells H1 and F3 are particularly noteworthy. Although the bottom of well F3 is at the lowest elevation in the study area (35 m below sea level), it retains a high ¹⁴C activity of 90 pMC. This observation, which deviates from the regional aging trend, suggests that depth does not necessarily constitute a hydraulic barrier within the system, as illustrated by at least this studied point. The modern signature at such a low elevation confirms that the network of open fractures down to 67 m functions as direct horizontal and vertical conduits (MELCCFP, 2025), allowing surface water to reach the deep bedrock without undergoing the matrix mixing or aging processes observed elsewhere in the aquifer (Kuehner et al., 2025).

Groundwater residence times in recharge areas such as Covey Hill are often assumed to be uniformly short, based on the expectation that infiltrating water is predominantly young and locally derived (Freeze & Cherry, 1979). However, this study highlights that such an assumption can be overly simplistic. Even within headwater recharge zones, groundwater systems may exhibit significant mixing between water of different origins and residence times, as illustrated by samples P4 and P12. Part of the groundwater may originate from more distant recharge areas, potentially outside surface watershed boundaries, reflecting deeper or cross-basin flow components that are not apparent from surface hydrology alone (Bethke & Johnson, 2008).

This study goes beyond a local characterization of residence times and demonstrates the need to critically reassess the assumption of uniformly young groundwater in recharge zones. Instead, it shows that even in areas classically considered recharge-dominated, residence time

variability and mixing processes play a fundamental role in controlling groundwater dynamics and vulnerability.

1.6.4 GROUNDWATER MIXING REVEALED BY LPMS

The discrepancies observed between ages estimated from $^3\text{H}/^3\text{He}$ (ranging up to 52 years) and ^{14}C (ranging up to 6,000 years) in certain samples indicate mixing processes within the aquifer. These differences suggest that the sampled waters do not represent a single, homogeneous recharge event, but rather result from the superposition of contributions from water masses recharged in different periods, flowing at different depths and following different flow paths. In this context, assigning a single age based on a single tracer is overly simplistic and does not accurately reflect the complexity of subsurface flow (Robertson & Cherry, 1989; Bolduc et al., 2026).

Within the LPM framework, ^{14}C was adjusted to ensure methodological consistency across the different modeling tools employed. Although TracerLPM defaults to an initial activity of 95 pMC for the Northern Hemisphere, a more conservative value of 100 pMC was adopted. This choice assumes dissolved carbon initially in equilibrium with the atmosphere before perturbations from atmospheric nuclear weapon tests and allows direct compatibility with calculations performed using NETPATH-Win, which considers a pre-bomb activity equivalent to 100 pMC of atmospheric ^{14}C around 1950. For ^3H , the input functions used in the lumped-parameter models were constructed from the historical concentration record measured in Ottawa. These data, representative of regional recharge conditions, were directly incorporated into TracerLPM to constrain the tracer's temporal response and better characterize contributions of recent waters within the observed mixtures. Additionally, the geochemical parameters required to account for radiogenic inputs were defined based on literature values. Uranium and thorium concentrations were set to 0.43 ppm and 1.39 ppm, respectively, for the Potsdam group (Liu et al., 2018). A porosity of 6 % was also adopted for the Covey Hill formation (Tran Ngoc et al., 2014).

The $^3\text{H}_0$ (ranging from 12.6 TU to 0.9 TU across the dataset) content was analyzed alongside ^{14}C activity (approximately 108.6 to 51.58 pMC) to assess the consistency of isotopic

signatures and to examine flow and mixing processes within the aquifer. Plotting these two tracers (Fig. 10) allows comparison of the observed data with the theoretical behavior expected for different flow schemes, particularly those described by the exponential piston flow model (EPM). This model conceptualizes the aquifer as two hydraulically connected domains: an upstream unconfined zone, characterized by diffuse, spatially distributed recharge where transit times follow an exponential distribution, and a downstream confined zone dominated by piston-type flow (Jurgens et al., 2012). This configuration implies that recently recharged waters partially mix in the unconfined zone before being advected downgradient (Maloszewski & Zuber, 1996), resulting in progressive attenuation of the tritium signal and an apparent increase in ages inferred from ^{14}C (Suckow, 2014).

Figure 10 illustrates the relationship between $^3\text{H}_0$, representing the tritium content measured in groundwater plus the tritiogenic ^3He produced by the radioactive decay of ^3H , and ^{14}C activity, allowing examination of groundwater residence time distributions using lumped-parameter models, notably the exponential piston flow model (EPM) and the binary mixing model (BMM). The EPM was selected as the primary conceptual framework because it better reflects the hydrogeological functioning of the study area, characterized by upstream recharge in an unconfined zone followed by a progressive transition to more confined conditions downstream, as observed at the study site (Nastev & Lamontagne, 2013; MELCCFP, 2025).

Most samples cluster within the domain of modern groundwater, with apparent ages below 1,000 years, in agreement with NETPATH simulations and confirming the predominance of young groundwater in the study area. However, some samples exhibit ^{14}C activities above 100 pMC, such as well P10 (108.6 pMC), indicating very recent recharge influenced by atmospheric inputs from nuclear weapons testing. These results are consistent with recharge occurring over the past ~70 years, also indicated by the $^3\text{H}/^3\text{He}$ method.

Analysis of mixing trajectories highlights several contrasting behaviors. Wells P4 and P12 follow a trajectory dominated by an older component of approximately 3,800 years, representing nearly 75 %, combined with a fraction of recent water (~30 years). Samples P6 and F1 follow the same binary mixing line, combining groundwater with an average recent age of approximately 38 years and an older component estimated at ~8,500 years. For P6, the

mixture consists of roughly 70 % recent water (recent EPM) and 30 % older water. F1 also exhibits a mixed signature, with approximately 10 % young waters (38 years) and 90 % older waters (8,500 years). In contrast, samples F2 and F4 deviate from the theoretical mixing trajectories: F4 indicates complex processes preventing identification of a unique solution within the tested models, while the anomaly observed for F2 may result from an overestimation of the tritiogenic component ($^3\text{He}_{\text{trit}}$), rendering these data incompatible with a simple binary mixing model (Bolduc et al., 2026).

1.7 CONCLUSIONS

The results show that groundwater in the study area is predominantly young, with apparent ages of less than 1,000 years and clustering in the last few decades, indicating recent and active recharge of the aquifer system. The suite of isotopic tracers and physico-chemical parameters reveals a spatial structuring of residence times, primarily controlled by the degree of confinement and hydraulic connectivity rather than depth. Lumped parameter models confirm the presence of mixing between modern groundwater and older groundwater, while the low accumulation of radiogenic ^4He suggests limited water–rock interaction time, as insufficient residence time is available for significant production and accumulation of ^4He from U–Th decay within the geological formations, thereby indicating a relatively rapid groundwater renewal within the aquifer system.

The age distribution highlights a regional upgradient–downgradient organization, combining diffuse recharge in unconfined zones and piston-flow behavior in confined settings. However, this schema appears to be locally disrupted by deep fracture networks, which promote preferential flow paths and enable the rapid migration of young groundwater to greater depths. The occurrence of young groundwater at depth indicates that these fractures provide direct hydraulic connections between the land surface and the deeper aquifer, allowing potential surface-derived contaminants to be transported rapidly with limited attenuation. Consequently, wells such as F3 and H1 are likely more vulnerable to surface contamination. In contrast, semi-confined conditions in the vicinity of F2 appear to maintain a larger proportion of older groundwater, suggesting slower groundwater renewal and greater protection from recent surface contamination.

Uncertainties associated with modeling assumptions, particularly the initial ^{14}C activity, aquifer heterogeneity, dispersion effects, and simplifications inherent to LPMs, imply that the estimated ages should be interpreted as apparent ages. Local anomalies further highlight the importance of preferential flow and hydraulic short-circuiting in controlling groundwater ageing processes.

In conclusion, the integration of isotopic tracers, physico-chemical data, and modeling provides a coherent conceptual framework for characterizing groundwater residence times and vulnerability. These results demonstrate that groundwater flow dynamics cannot be understood without considering fracture connectivity in fractured aquifer systems. A more detailed quantification of this connectivity, combined with three-dimensional flow models, represents a crucial step toward improving vulnerability assessments and supporting sustainable groundwater management under global change conditions.

FIGURES AND TABLES

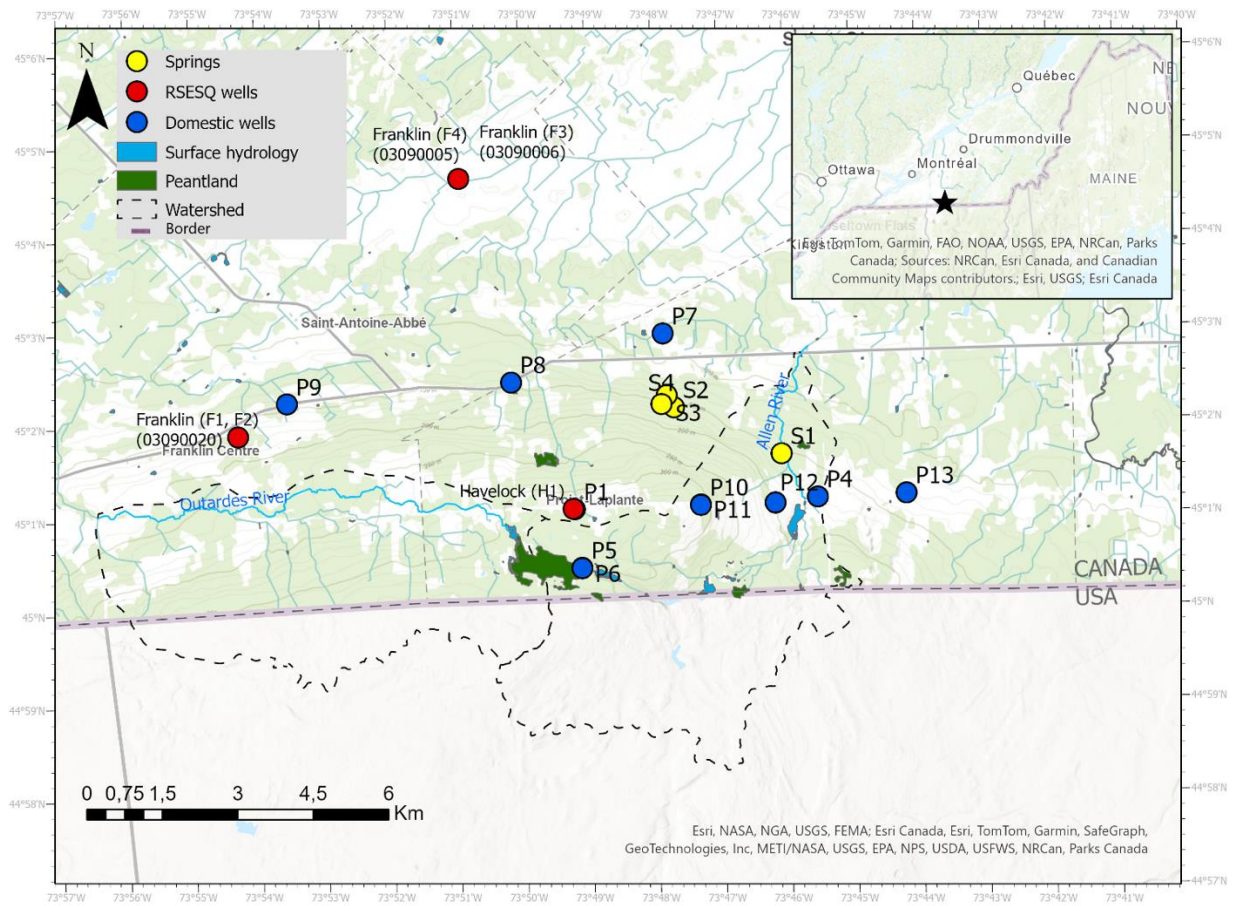


Figure 1 : Study area, showing the locations of the sampled sites.

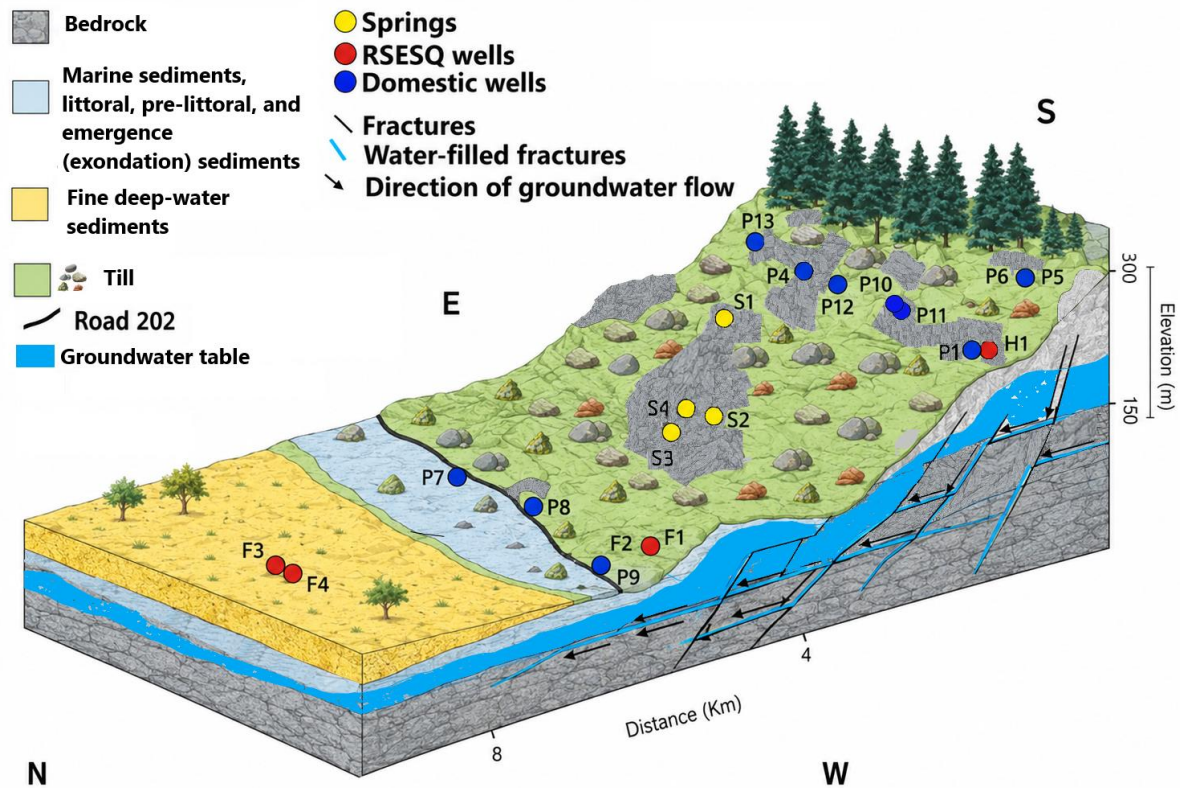


Figure 2 : Conceptual topo-geological cross-section of the study area with the location of the sampled wells.

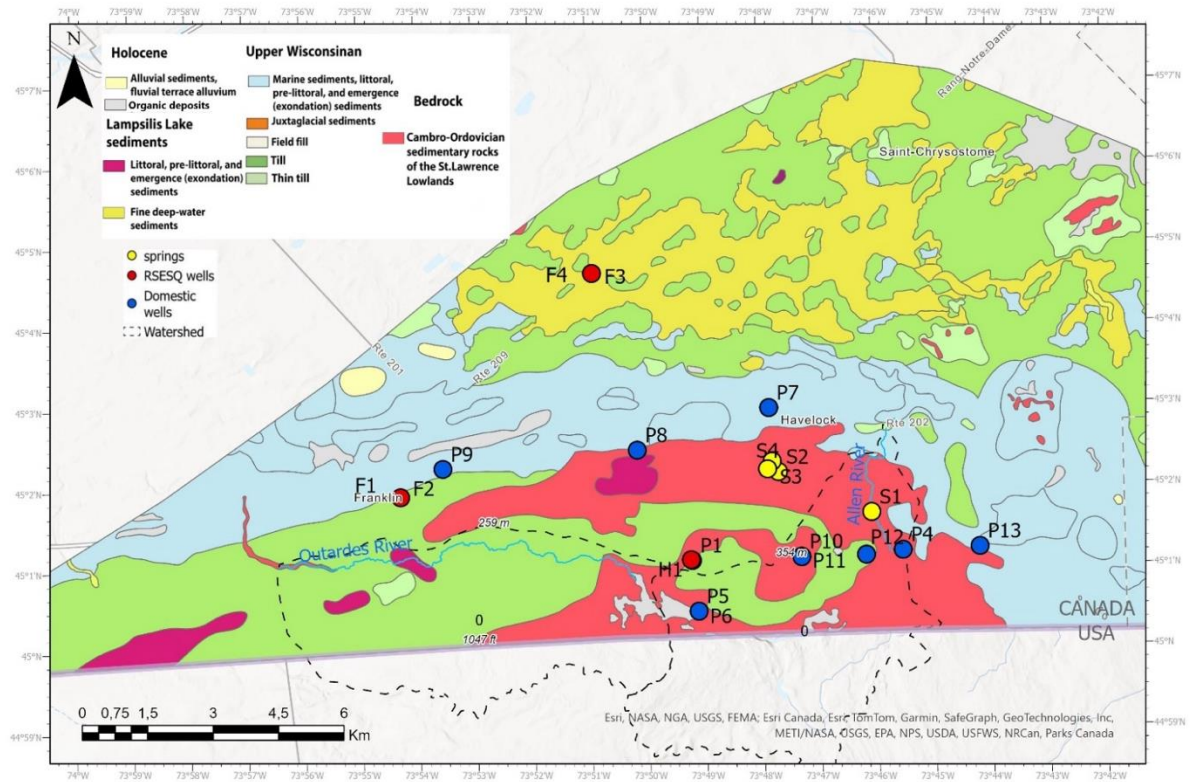


Figure 3 : Map of Quaternary deposits in the study area (source: SIGÉOM, Quebec Ministry of Natural Resources and Forests, 2026) with the position of sampled wells.

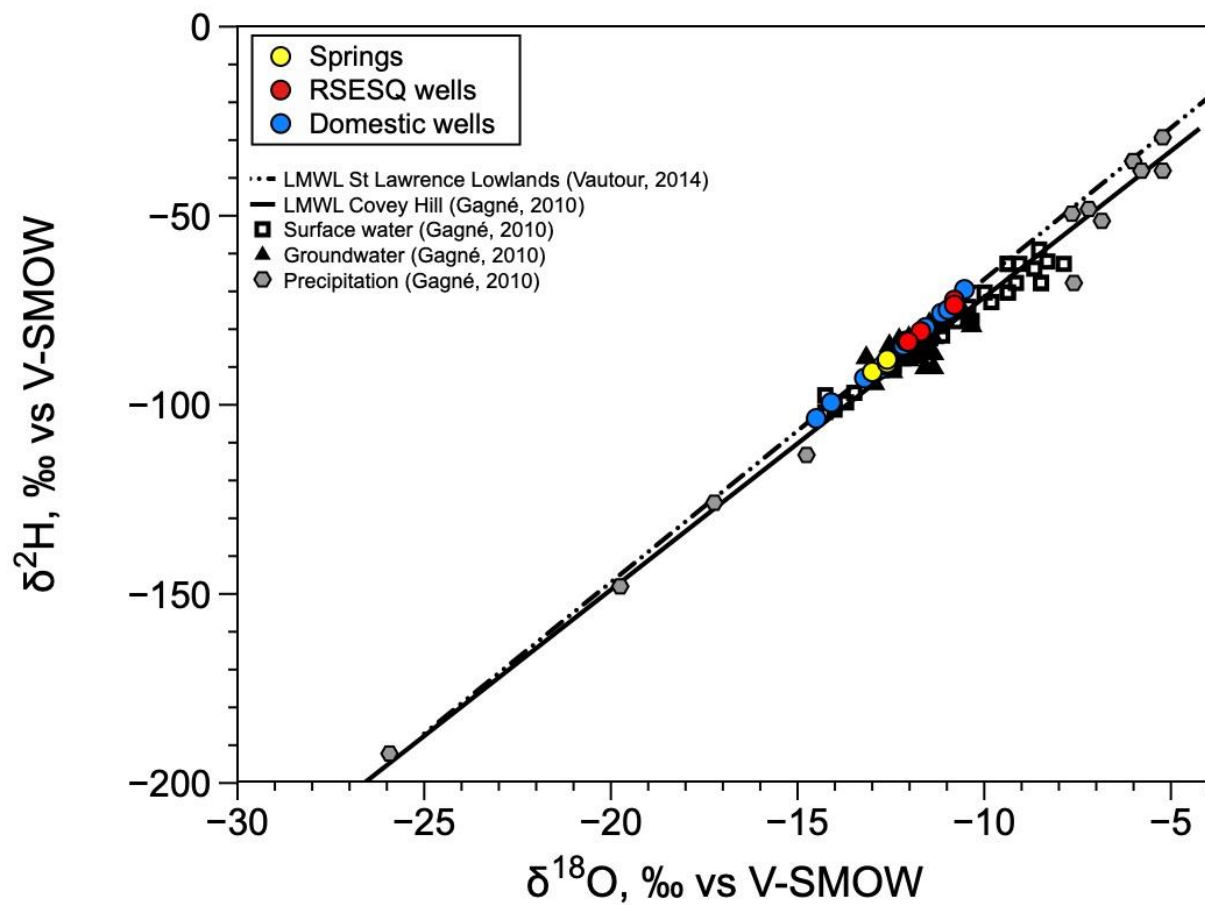


Figure 4 : Stable isotope composition of groundwater and the local meteoric line (LMWL).

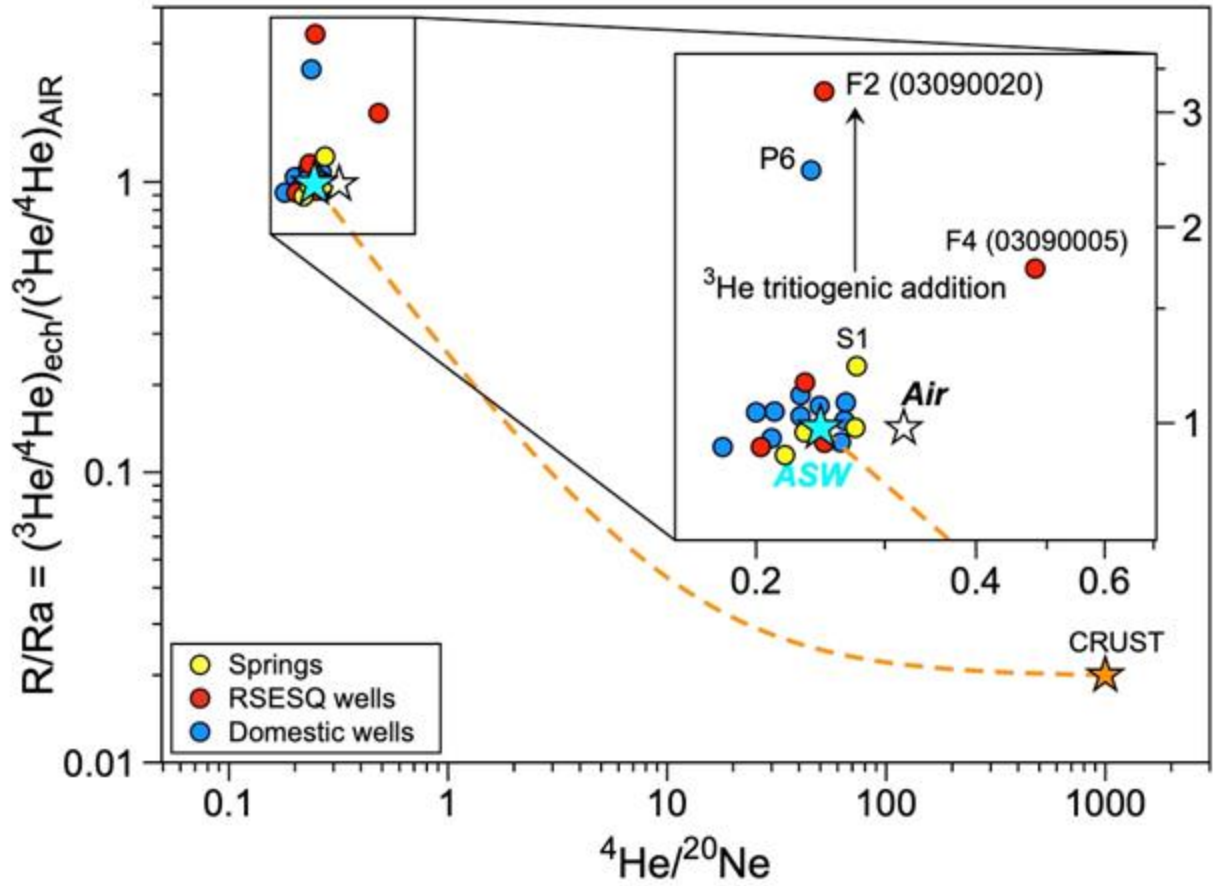


Figure 5 : R/Ra as a function of $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ for the sampled water. Stars represent the reference endmembers: atmospheric (Air), Air Saturated Water (ASW), and crustal (CRUST). The dashed orange line illustrates the theoretical mixing curve between the atmospheric and crustal components.

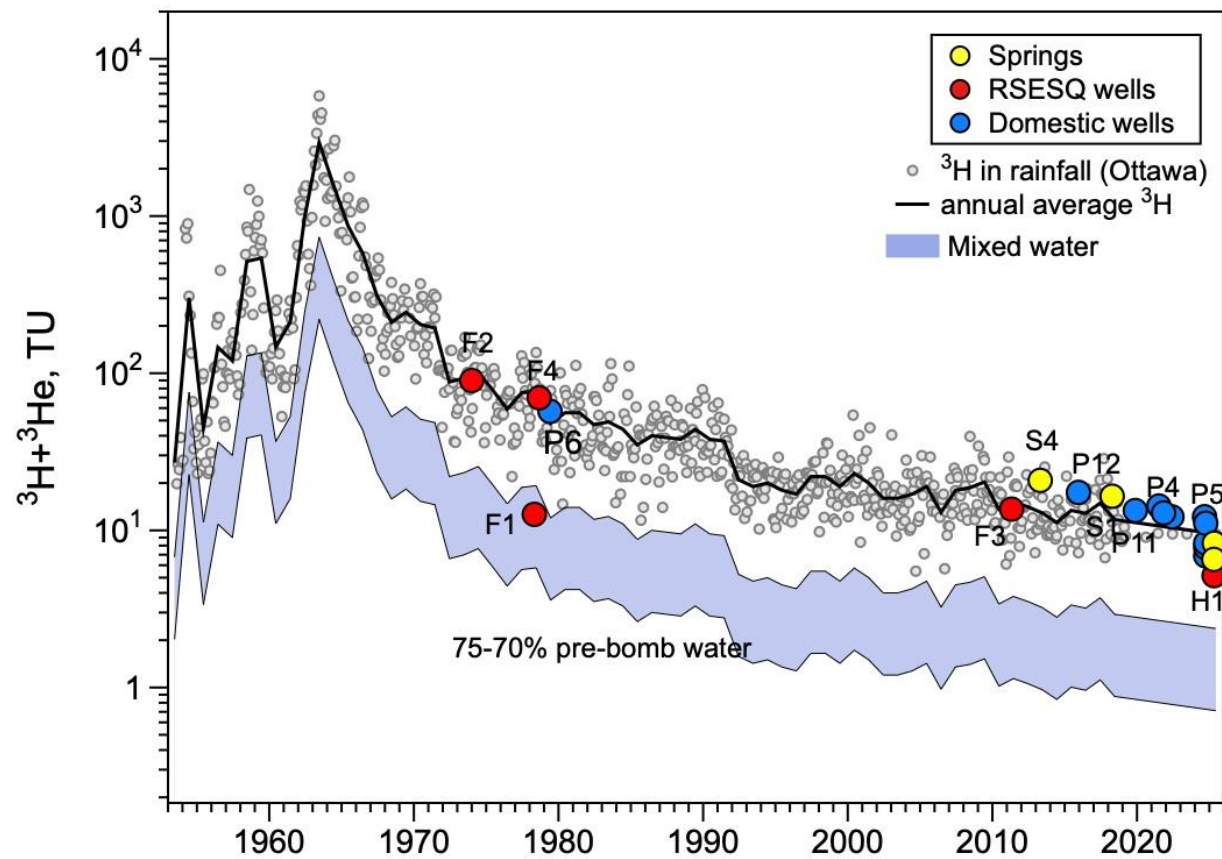


Figure 6 : ^3H and $^3\text{He}_{\text{tri}}$ measurements in water samples compared to tritium in precipitations recorded at the Ottawa GNIP station (IAEA, 2025)

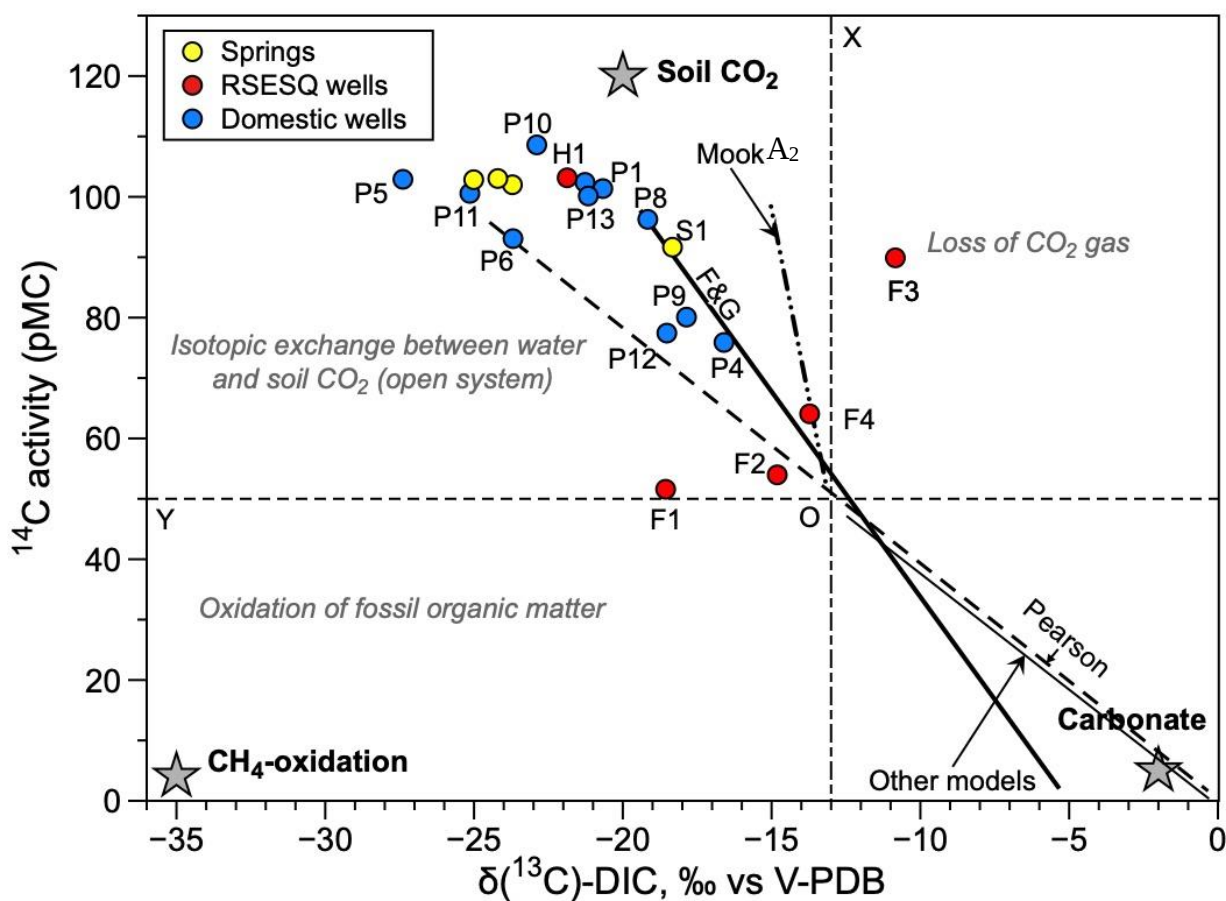


Figure 7: Distribution of samples according to the relationship between ^{14}C activity (pMC) and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (DIC). The lines illustrate the main isotopic correction models of Mook (1972), Fontes and Garnier (F&G; 1979), and Tamers (represented by point O; 1975). The Tamers (1975) model describes a closed system in which only carbonate dissolution occurs. Other models, such as those proposed by Wigley (1976), Evans et al. (1979), and Eichinger (1983), which can be represented by a single model framework, are also used to describe closed systems undergoing isotopic exchange between dissolved inorganic carbon (DIC) and solid carbonates (Han et al., 2013).

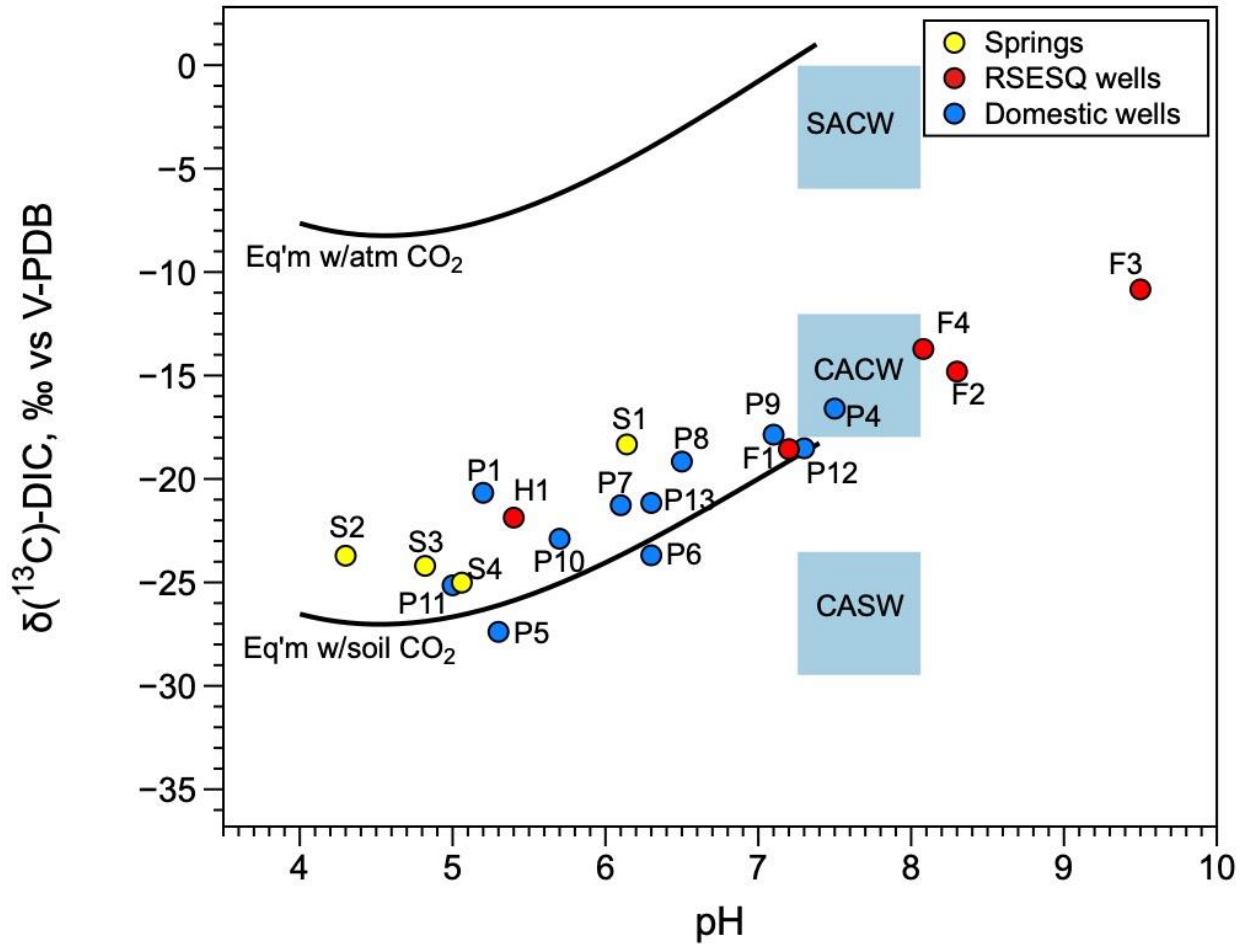


Figure 8 : Changes of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC) as a function of pH in sampled groundwater. Black lines correspond to the theoretical equilibrium (Eq'm) conditions with atmospheric CO_2 (top line) and biogenic CO_2 derived from soil respiration (lower line). blue boxes represent the expected domains for kinetically mineral weathering SACW, carbonate weathering (CACW) and silicate weathering by H_2CO_3 (CASW).

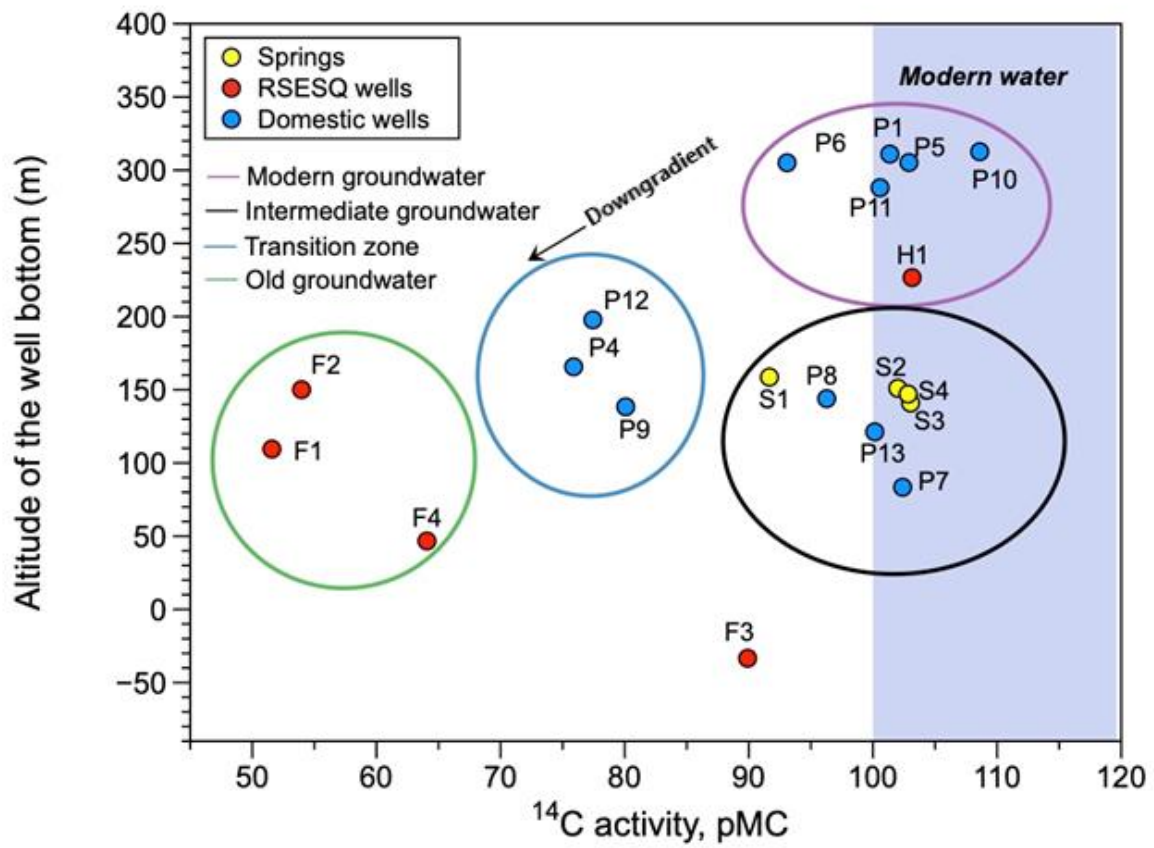


Figure 9 : ^{14}C activity distribution as a function of the elevation of the well bottom

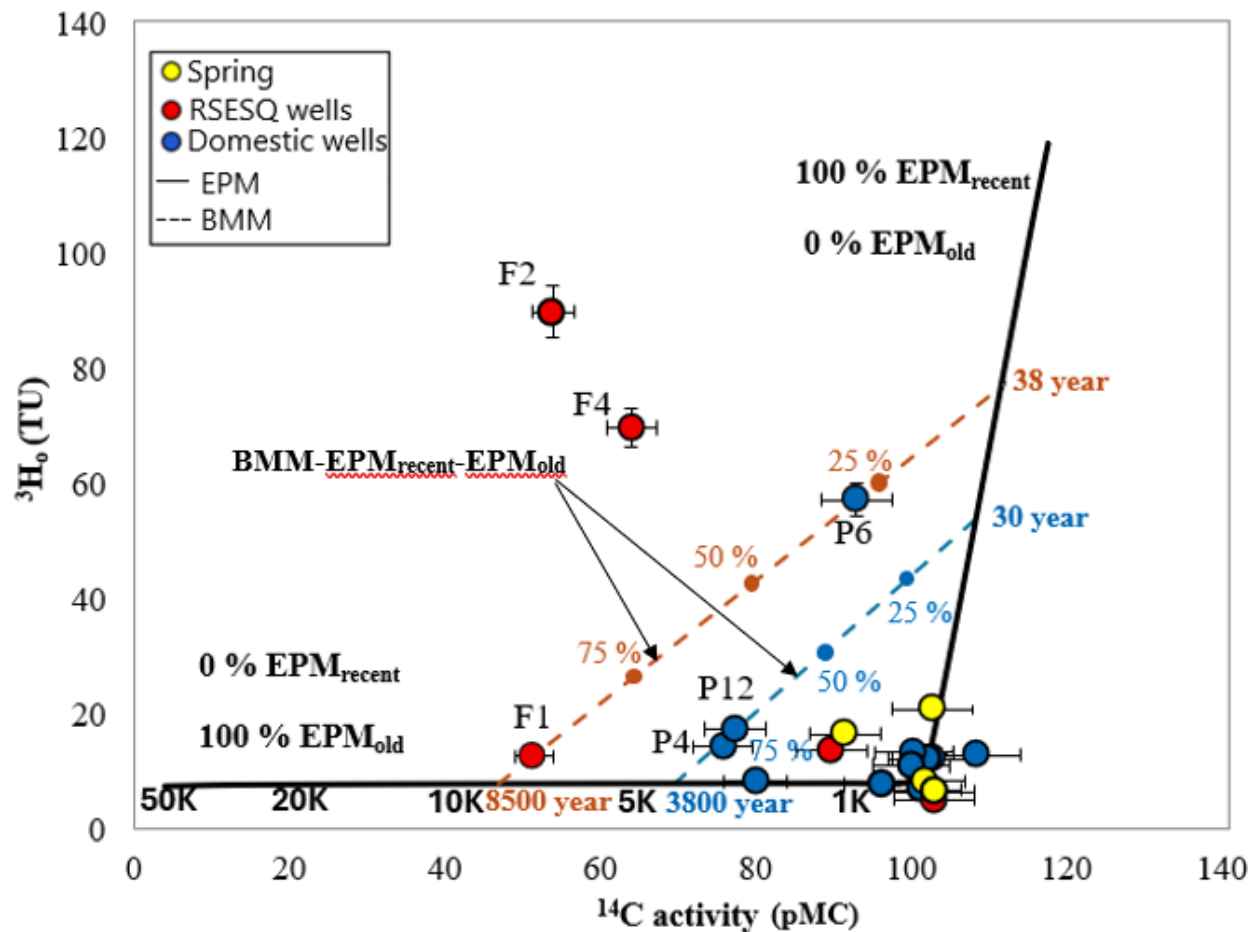


Figure 10 : Relationship between $^3\text{H}_0$ and ^{14}C activity showing the evolution of water masses over time. The thick black line represents the exponential piston flow model (EPM). Blue and orange dashed lines represent binary mixing models (BMM) between a recent water component ($\text{EPM}_{\text{recent}}$) and an older component (EPM_{old}), with ages reported at the endpoints. Error bars on samples represent the propagated uncertainties on measured $^3\text{H}_0$ and ^{14}C activity values.

Table 1 : Sampled site data

Name	Longitude	Latitude	Coordinate projection system	Station type	Well depth (m)	Water depth (m)	Geology	PH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
P1	592938	498563	UTM NAD83 18N	domestic well	8	4.56	Covey	5.9	156	11.6
P4	597766	498589	UTM NAD83 18N	domestic well	12.3	6.96	Covey	7.5	626	10
P5	593088	498447	UTM NAD83 18N	domestic well	7	1	Covey	5.3	33	13.7
P6	593088	498447	UTM NAD83 18N	domestic well	15	4.41	Covey	6.3	65	13.9
P7	594681	498913	UTM NAD83 18N	domestic well	4.6	4.1	Covey	6.1	75	11.9
P8	591670	498815	UTM NAD83 18N	domestic well	2.06	1.34	Covey	6.5	137	13.8
P9	587214	498772	UTM NAD83 18N	domestic well	3.61	2.42	Covey	7.1	570	12.9
P10	595445	595445	UTM NAD83 18N	domestic well	3.41	3	Covey	5.7	44	14.6
P11	595440	595441	UTM NAD83 18N	domestic well	28	22.14	Covey	5	103	9.9
P12	596924	498577	UTM NAD83 18N	domestic well	4.23	1.71	Covey	7.3	753	14.5
P13	599531	498597	UTM NAD83 18N	domestic well	3.75	2.98	Covey	6.3	112	13
H1	592910	498565	UTM NAD83 18N	RSESQ	91.4	38.65	Covey	5.4	72	11.5
F1	586247	498707	UTM NAD83 18N	RSESQ	62.5	46.2	Covey	7.2	350	10.7
F2	586247	498707	UTM NAD83 18N	RSESQ	21.9	6.35	Covey	8.3	172	10.7
F3	590617	499220	UTM NAD83 18N	RSESQ	91.4	2.5	Covey	9.5	174	9.68
F4	590617	499220	UTM NAD83 18N	RSESQ	11.3	1.35	Covey	8.08	1179	10.7
S1	597036	498676	UTM NAD83 18N	spring	NA	Surface	Covey	6.14	90	5.9
S2	594907	498765	UTM NAD83 18N	spring	NA	Surface	Covey	4.3	120	5.8
S3	594760	498791	UTM NAD83 18N	spring	NA	Surface	Covey	4.82	102	5.5
S4	594655	498773	UTM NAD83 18N	spring	NA	Surface	Covey	5.06	53	5.4

Table 2 : Isotopic tracer data

Name	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	3H (TU)	3Hetri. TU	3H+3He	4He (ccSTP/g)	R/Ra	3He/4He	4He/20Ne	Rc/Ra	4He (rad)	A 14C (pmc)	13C
P1	-14,1	-99,4	11.19± 0.53	ND	6.879	3.80E-08 ±7.60E-10	1.042 ±0.037	1.442E-06	0.212	0.917± 0.033	ND	101.36±0.17	-20.67
P4	-11,15	-75,8	12.60±0.57	1.684	14.287	4.71E-08±9.41E-10	1.076±0.040	1.489E-06	0.265	0.621±0.023	ND	75.89±0.14	-16.6
P5	-11,57	-79,5	11.80±0.54	0.409	12.209	5.24E-08± 1.05E-09	0.934±0.039	1.293E-06	0.261	1.300±0.054	3.4173E-09	102.9±0.18	-27.39
P6	-12,12	-83,3	4.56±0.32	52.657	57.223	5.91E-08±1.18E-09	2.444±0.045	3.383E-06	0.238	-3.256±-0.060	8.7607E-09	93.08±0.16	-23.69
P7	-13,21	-92,9	11.27±0.53	0.917	12.189	5.81E-08±1.16E-09	0.919±0.029	1.272E-06	0.180	1.110±0.035	5.6383E-09	102.39±0.17	-21.27
P8	-12,59	-88,2	10.42± 0.49	ND	7.757	4.20E-08±8.40E-10	1.039±0.031	1.438E-06	0.200	0.937±-0.028	ND	96.27±0.17	-19.16
P9	-12,17	-84,3	11.59± 0.55	ND	8.307	4.50E-08±9.00E-10	0.948±0.027	1.312E-06	0.210	1.096±0.031	ND	80.08±0.15	-17.86
P10	-14,5	-103,6	11.08± 0.52	1.814	12.896	4.83E-08±9.66E-10	1.063±0.050	1.471E-06	0.244	0.793±0.037	ND	108.6±0.18	-22.89
P11	-10,53	-69,5	10.45± 0.50	2.918	13.372	5.29E-08± 1.06E-09	1.009±0.029	1.396E-06	0.264	0.957±0.028	4.0276E-09	100.57±0.18	-25.14
P12	-10,97	-74,9	10.95±0.52	6.494	17.445	5.53E-08± 1.11E-09	1.104±0.030	1.528E-06	0.230	0.739±0.020	5.2046E-09	77.44±0.14	-18.52
P13	-12,78	-90,5	9.81± 0.47	1.294	11.104	4.97E-08± 9.94E-10	1.025±0.030	1.419E-06	0.230	0.938±0.028	2.5943E-10	100.14±0.17	-21.16
H1	-11,7	-80,6	9.43± 0.38	ND	5.149	3.32E-08± 6.64E-10	1.155±0.044	1.598E-06	0.233	0.577±0.022	ND	103.15±0.57	-21.87
F1	-12,1	-83,1	0.90±0.22	11.741	12.641	7.84E-08± 1.57E-09	0.933±0.023	1.291E-06	0.248	1.237±0.031	2.6084E-08	51.58±0.29	-18.56
F2	-12,0	-83,6	5.09±0.31	84.741	89.836	6.26E-08± 1.25E-09	3.231±0.066	4.471E-06	0.248	-6.817±-0.139	1.2151E-08	53.97±0.31	-14.81
F3	-10,8	-72,3	6.36±0.32	7.294	13.658	7.18E-08± 1.84E-10	0.919±0.052	1.272E-06	0.203	1.142±0.064	1.8445E-08	89.9±0.5	-10.84
F4	-10,8	-73,6	5.18± 0.33	64.571	69.755	9.56E-08± 2.74E-10	1.727±0.062	2.390E-06	0.482	3.141±0.114	4.6799E-08	64.07±0.36	-13.72
S1	-12,7	-89,4	11.36± 0.43	5.139	16.508	4.61E-08± 1.36E-11	1.223±0.033	1.693E-06	0.275	-0.396±-0.011	ND	91.66±0.51	-18.33
S2	-13,0	-91,3	10.80± 0.41	ND	8.295	4.29E-08±1.34E-11	0.983±0.028	1.361E-06	0.273	1.100±0.032	ND	102±0.56	-23.71
S3	-12,6	-89,0	10.77± 0.41	ND	6.533	4.53E-08± 8.20E-11	0.893±0.049	1.235E-06	0.219	1.235±0.068	ND	103.03±0.57	-24.2
S4	-12,6	-88,7	10.70± 0.42	10.097	20.802	7.22E-08±1.56E-10	0.968±0.044	1.339E-06	0.233	1.088±0.049	2.0065E-08	102.83±0.57	-25.01

NA: not applicable, ND: not detected

CHAPITRE 3 : CONCLUSION GENERALE

Ce travail de maîtrise avait pour objectif de quantifier le temps de séjour des eaux souterraines, d'établir des modèles d'âge et d'analyser les processus de mélange et de renouvellement des eaux souterraines au mont Covey Hill, dans le piémont des Adirondacks. La configuration géologique de la zone d'étude, caractérisée par un socle rocheux fracturé favorisant des écoulements complexes, contribue à une forte variabilité des temps de résidence des eaux souterraines et peut favoriser le mélange entre différentes composantes d'âge. Cette hétérogénéité résulte de la distribution irrégulière des fractures, de la variabilité de leurs propriétés hydrauliques et de leur degré de connexion, qui contrôlent la manière dont les zones de recharge sont reliées aux zones de transit et aux points d'émergence. Certaines fractures forment des réseaux continus permettant un transport rapide, tandis que d'autres parties du massif rocheux sont peu perméables et faiblement interconnectées.

La présence de fractions d'eau jeunes dans certaines zones indique une réponse potentiellement rapide du système aux apports récents. Ceci peut être associé à un transfert rapide des eaux d'infiltration, y compris d'éventuels contaminants, vers la nappe et contribue à la vulnérabilité locale de l'aquifère. À l'inverse, la présence de composantes d'eau plus anciennes dans certaines portions de l'aquifère témoigne de l'existence de voies d'écoulement plus profondes ou plus lentes, associées à des temps de résidence plus longs et contribuant à une atténuation partielle de la vulnérabilité vis-à-vis des contaminations de surface. Cette distribution spatiale des âges confirme ainsi l'existence d'une évolution progressive des temps de résidence des eaux souterraines, depuis les zones de recharge situées au sommet de Covey Hill vers les secteurs plus en aval de la plaine.

L'approche méthodologique combinant des traceurs d'âge tels que ^3H , ^4He et ^{14}C , a permis de couvrir un large spectre temporel et de dépasser la vision simplifiée d'un âge unique des eaux souterraines (Bethke & Johnson. 2008 ; Suckow. 2014). Cette approche a mis en évidence la coexistence de différents âges d'eau au sein des échantillons reflétant des trajectoires d'écoulement multiples et des processus de mélange complexes confirmant l'hypothèse selon

laquelle les eaux souterraines de la zone d'étude présentent un mélange d'âges récents et anciens.

Cette étude apporte ainsi de nouveaux éléments pour la compréhension du fonctionnement hydrogéologique de Covey Hill et pour l'évaluation de la vulnérabilité de ses aquifères. Elle démontre l'intérêt d'une approche intégrée combinant traceurs isotopiques et modélisation conceptuelle pour caractériser les distributions des temps de résidence des eaux souterraines dans un système fracturé complexe. Les résultats permettent de mieux discriminer les secteurs où la connectivité hydraulique entre la surface et l'aquifère favorise un renouvellement rapide des eaux et un transfert potentiel de contaminants, ainsi que ceux où des temps de résidence plus longs offrent une protection relative. Cette approche fournit ainsi un cadre utile pour orienter les stratégies de gestion de l'aquifère en tenant compte de la variabilité spatiale des dynamiques de renouvellement et des degrés de vulnérabilité.

Parmi les limites de cette étude figurent les incertitudes liées aux hypothèses des modèles à paramètres regroupés, qui reposent sur des simplifications des processus d'écoulement et de mélange. La mise en œuvre de modèles numériques de l'écoulement souterrain permettrait de représenter l'organisation des flux et la complexité du système. Les perspectives de recherche futures incluent l'intégration de séries temporelles de traceurs afin de mieux contraindre la variabilité saisonnière et interannuelle des processus de recharge, ainsi que le couplage des LPM avec des modèles d'écoulement souterrain 3D pour affiner la représentation spatiale des trajectoires d'écoulement. Ces approches permettraient de renforcer l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines dans des contextes hydrogéologiques similaires et de mieux anticiper les impacts des changements climatiques et des pressions anthropiques sur la ressource.

En conclusion, ce mémoire démontre que Covey Hill est une zone fragile de point de vue hydrogéologique, où le renouvellement rapide des eaux souterraines accentue la vulnérabilité aux contaminations de surface. Les résultats confirment les hypothèses initiales relatives au renouvellement rapide des eaux à la progression des âges depuis le sommet vers la plaine, au mélange d'eaux récentes et anciennes, et à la répartition des âges en fonction de la profondeur dans l'aquifère. L'étude des temps de séjour et la meilleure compréhension des dynamiques de

mélange qui en découlent fournissent des données cruciales pour soutenir la gestion durable et la protection des aquifères sensibles.

ANNEXE 1

La figure A.1 présente des photographies représentatives de quelques points d'échantillonnage visités dans le cadre de cette étude. Les sites illustrés comprennent des résurgences (S1, S2 et S3), où l'eau émerge directement à la surface, des puits privés (P5, P6, P9 et P12), ainsi qu'un puits appartenant au Réseau de suivi des eaux souterraines du Québec (RSESQ) (H1).

Ces photographies illustrent des ouvrages présentant différentes conditions d'accès et de prélèvement, avec des diamètres de puits variables d'un site à l'autre. Les puits privés présentent généralement un diamètre plus important à l'exception des puits P5 et P6, tandis que les puits du RSESQ possèdent un diamètre plus réduit. Les images montrent également la diversité des outils et des méthodes d'échantillonnage utilisés selon les caractéristiques des sites. Ainsi, les puits peu profonds, comme P12, ont été échantillonnés à l'aide d'une pompe péristaltique munie d'un court tubulaire, tandis que les puits plus profonds, comme H1, ont nécessité l'utilisation d'une pompe Hydrolift équipée d'un tubulaire plus long. En revanche, l'échantillonnage des résurgences a été effectué directement à partir de l'eau émergente en surface.

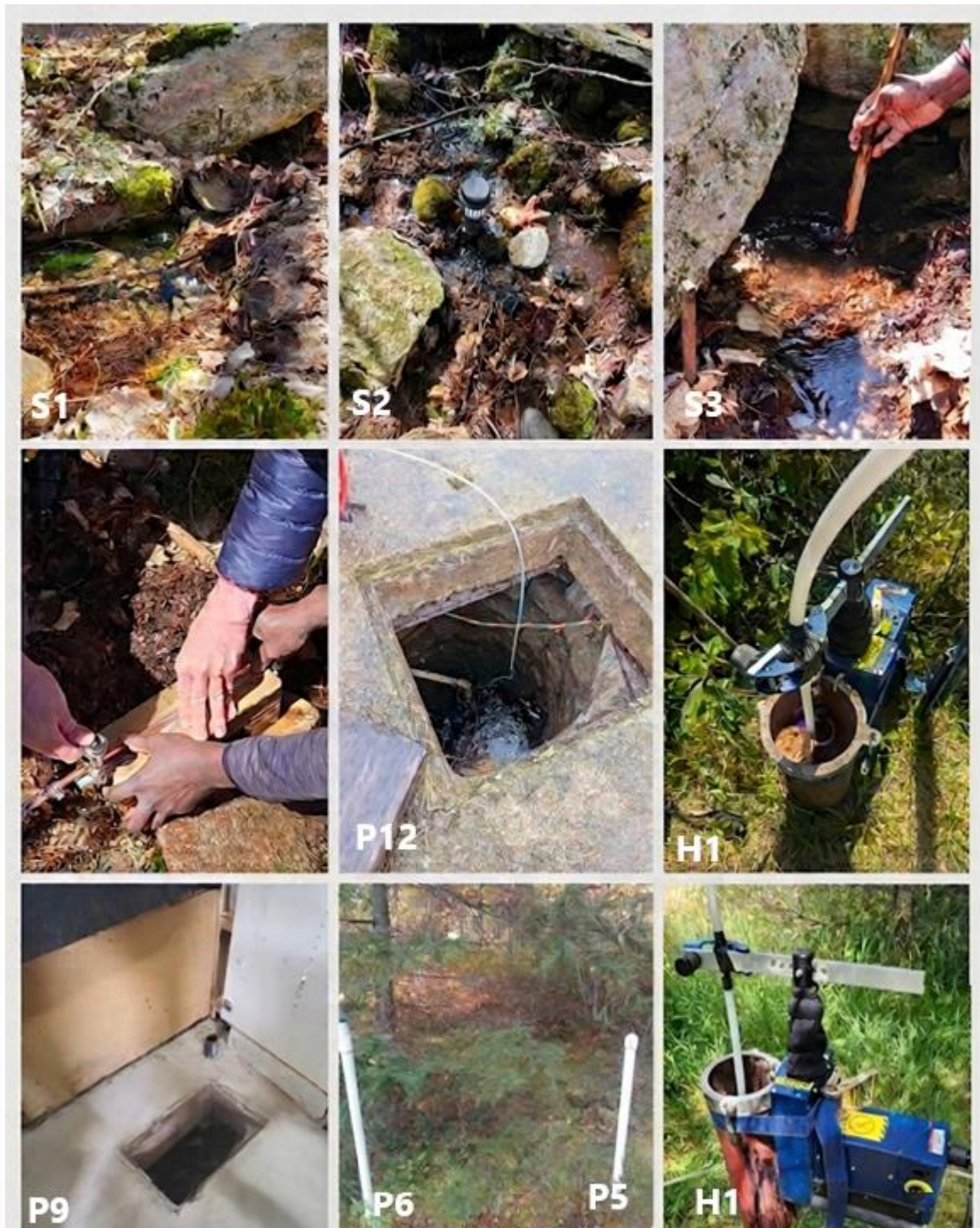


Figure A.1: Field sampling sites

BIBLIOGRAPHIE

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R. (1999). Interpretation of dissolved 624 atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* 35, 2779-2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Schlosser, P., Stute, M., Simpson, H.J., Ludin, A., Clark, J.F. (1998). A $^3\text{H}/^3\text{He}$ study of groundwater flow in a fractured bedrock aquifer. *Ground Water* 36, 661-670. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb02841.x>
- Andrews, J. N. (1991). Noble gases and radioelements in groundwater. *Applied groundwater hydrology*. New York, United States: Oxford University Press. p 243-265.
- Appelo, C. A. J., et Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Taylor et Francis Group. Earth Sciences, Engineering & Technology. 683 p. <https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- Ballentine, C. J., Hall, C. M. (1999). Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(16), 2315-2336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00131-3)
- Barrington, S., H. Phillion, J., Bonin. (1992). An evaluation of the water reserve potentials: the ecological region of the Covey Hill « Gulf ». Rapport du département de génie agricole, Faculté d'agriculture et de sciences environnementales, Université McGill, campus McDonald. 53 p.
- Belachew, D. L., Terzer-Wassmuth, S., Wassenaar, L. I., Klaus, P. M., Copia, L., Araguás, L. J. A., Aggarwal, P. (2018). A laboratory information management system for the analysis of tritium (^3H) in environmental waters. *Applied Radiation and Isotopes*, 137, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.03.001>
- Benson, B.B., Krause, D. (1980). Isotopic fractionation of helium during solution: a probe for the liquid state. *Journal of Solution Chemistry*. 9, 895–909. <https://doi.org/10.1007/BF00646402>
- Benson, B.B., Krause Jr., D. (1976). Empirical laws for dilute aqueous solutions of non polar gases. *Journal of Chemical Physics*. 64, 689–709. <https://doi.org/10.1063/1.432215>
- Bethke, C. M., Johnson, T. M. (2008). Groundwater age and groundwater age dating. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1), 121-152. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124210>
- Bissonnette, J., Demers, A., Lavoie, S. (2016). Utilisation du territoire. Méthodologie et description de la couche d'information géographique (Land use. Methodology and overview of the GIS layer).(Version 1.4, 24). Gouvernement du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Québec, Canada.
- Böhlke, J. K., Krantz, D. E. (2003). Isotope geochemistry and chronology of offshore groundwater beneath Indian River Bay, Delaware. *U.S. Geological Survey Water-*

- Resources Investigations Report 03–4192. Reston, Virginia, United States: U.S. Geological Survey, 37 p.
- Bonin, J. (1999). Status report on the Four-toed Salamander *Hemidactylium scutatum* In Canada. Report submitted to the Committee on the status of endangered wildlife In Canada. 20 p.
- Bonin, J. (1993). Protection des salamandres du piedmont des Adirondacks. Rapport présenté à la Société canadienne pour la conservation de la nature. Canada, 11p.
- Broda, S., Larocque, M., Paniconi, C. (2014). Simulation of distributed base flow contributions to streamflow using a hillslope-based catchment model coupled to a regional-scale groundwater model. *Journal of Hydrologic Engineering*, 19(5), 907-917. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000877](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000877)
- Bolduc, S. Pinti, D.L. Larocque, M., Swaissi, O. (2026). Groundwater age distribution in granular and fractured aquifers of the Laurentides region, Eastern Canada, to evaluate the resource sustainability. Eastern Canada. *Applied Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2026.106706>
- Blanchette, D., Lefebvre, R., Nastev, M., Cloutier, V. (2010). Groundwater quality, geochemical processes and groundwater evolution in the Chateauguay River watershed, Quebec, Canada. *Canadian Water Resources Journal*, 35(4), 503-526. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504503>
- Boucher, C., Pinti, D.L., Roy, M., Castro, M.C., Cloutier, V., Blanchette, D., Larocque, M., Hall, C.M., Wen, T., Sano, Y. (2015). Groundwater age investigation of eskers in the Amos region, Québec, Canada. *Journal of Hydrology*, 524, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.072>.
- Clark, I. D., Fritz, P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press. 324p. <https://doi.org/10.1201/9781482242911>
- Clark, T. H. (1966). Chateauguay area Chateauguay, Huntingdon, Beauharnois, Napierville, and St. Jean counties. Department of Natural Resources, Quebec. Geological Report, 122p.
- Clark, W.B., Jenkins, W.J., Top, Z. (1976). Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He . *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 27, 515-522. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(76\)90082-X](https://doi.org/10.1016/0020-708X(76)90082-X)
- Cook, P. G., Herczeg, A. L. (Eds.). (2000). *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Springer Science & Business Media. 529 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6>
- Copia, L., Wassenaar, L. I., Terzer-Wassmuth, S., Belachew, D. L., Araguas-Araguas, L. J. (2021). Comparative evaluation of 2H - versus 3H -based enrichment factor determination on the uncertainty and accuracy of low-level tritium analyses of environmental waters. *Applied Radiation and Isotopes*, 176, 109850. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109850>
- Craig, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133(3467), 1833-1834. DOI: [10.1126/science.133.3467.1833](https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833)

- Croteau, A., Nastev, M., Lefebvre, R. (2010). Groundwater recharge assessment in the Chateauguay River watershed. *Canadian Water Resources Journal*, 35(4), 451-468. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504451>
- Croteau, A., Nastev, M., Lefebvre, R., Lamontagne, L., Lamontagne, C., Lavigne, M. A., Blanchette, D. (2006). Estimation of spatial and temporal distribution of recharge to des Anglais River aquifer system. In *Proceedings of the 6th Joint AIH-CNC/CGS Conference*, Québec, Canada.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>
- Desens, A., Houben, G., Sültenfuß, J., Post, V., Massmann, G. (2023). Distribution of tritium-helium groundwater ages in a large Cenozoic sedimentary basin (North German Plain. *Hydrogeol J* 31, 621-640. P20. <https://doi.org/10.1007/s10040-023-02600-1>
- Eichinger, L. (1983). A contribution to the interpretation of ^{14}C groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer. *Radiocarbon*, 25(2), 347-356. <https://doi.org/10.1017/S0033822200005634>
- El-Kadi, A., Plummer, L. N., Aggarwal, P. (2010). NETPATH-WIN: An Interactive User Version of the Mass-Balance Model, NETPATH. *GroundWater*. P7. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2010.00779.x>
- Équipe De Rétablissement Des Salamandres De Ruisseaux Du Québec. (2021). Plan de rétablissement de la salamandre pourpre (*Gyrinophilus porphyriticus*) au Québec — 2021-2031, produit pour le ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs, Direction générale de la gestion de la faune et des habitats. Québec, Canada 69 p.
- Eriksson, E. (1971). Compartment models and reservoir theory. *Annual review of Ecology and Systematics*. vol. 2, pp. 67-84. <http://www.jstor.org/stable/209622>
- Franzi, O., Rayburn, J.A., Yansa, C.H., Knuepfer, P.L.K. (2002). Late glacial water bodies in the Champlain and Hudson lowlands, New York. In: *New York State Geological Association/New England Intercollegiate Geological Conference Joint Annual Meeting Guidebook*, pp. A5 1-23. New York, United States.
- Focazio, M.J., Reilly, T.H., Rupert., M.G., Helsel, D.R. (2002). Assessing ground-water vulnerability to contamination: Providing scientifically defensible information for decision makers. *USGS Numbered Series*. <https://doi.org/10.3133/cir1224>
- Fontes, J.C. (1992). Chemical and Isotopic Constraints on ^{14}C Dating of Groundwater. In: Taylor, R.E., Long, A., Kra, R.S. (eds) *Radiocarbon After Four Decades*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4249-7_17
- Fontes, J. C., Garnier, J. M. (1979). Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. *Water resources research*, 15(2), 399-413. <https://doi.org/10.1029/WR015i002p00399>
- Fontes, J. C. (1976). Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles. *La Houille Blanche*, 62(3-4), 205-221. <https://doi.org/10.1051/lhb/1976010>

- Fontes, J. C., Gonfiantini, R. (1967). Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens. *Earth and Planetary Science Letters*, 3, 258-266. [10.1016/0012-821X\(67\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(67)90046-5)
- Freeze, R. A., Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, United States, NJ, 176, 161-177. The Groundwater Project. <https://fc79.gw-project.org/francais/>
- Gagné, S., Larocque, M., Morard, A., Roux, M. (2022). *Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines dans la région des Laurentides et de la MRC Les Moulins. Rapport final, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques* 210. Québec, Canada.
- Gagné, S. (2010). *Apport de l'eau souterraine aux cours d'eau et estimation de la recharge sur le mont Covey Hill. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Québec, Canada*. 114 p.
- Gat, J. R., Carmi, I. (1970). Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research*, 75(15), 3039-3048. <https://doi.org/10.1029/JC075i015p03039>
- Gilmore, T., Cherry, M., Gastmans, D., Humphrey, E., Solomon, D. K. (2021). The $^3\text{H}/^3\text{He}$ groundwater age-dating method and applications. *Derbyana*, 42. <https://doi.org/10.14295/derb.v42.740>
- Girard, P., Levison, J., Parrott, L., Larocque, M., Ouellet, M. A., Green, D. M. (2015). Modeling cross-scale relationships between climate, hydrology, and individual animals: generating scenarios for stream salamanders. *Frontiers in Environmental Science*, 3, 51. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2015.00051>
- Gleeson, T., Befus, K. M., Jasechko, S., Luijendijk, E., Cardenas, M. B. (2016). The global volume and distribution of modern groundwater. *Nature geoscience*, 9(2), 161-167. <https://doi.org/10.1038/ngeo2590>
- Globensky, Y. (1987). *Géologie des Basses Terres du Saint-Laurent*. Gouvernement du Québec, Ministère de l'énergie et des ressources, Direction générale de l'exploration géologique et minérale, Québec, Canada, p. 63.
- Globensky, Y. (1986). *Géologie de la Région de Saint-Chrysostome et de Lachine (sud)*. Ministère de l'énergie et des ressources, Direction générale de l'exploration géologique et minérale, Québec, Canada, 166 p
- Han, L.F., Plummer, L.N. (2013). Revision of Fontes & Garnier's model for the initial ^{14}C content of dissolved inorganic carbon used in groundwater dating. *Chemical Geology*. 351, 105-114. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.011.
- Han, L.-F., Plummer, L.N., Aggarwal, P. (2012). A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating. *Chemical Geology*. 318–319, 88–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.004>.
- Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (Vol. 2254). Department of the Interior, US Geological Survey. United States Government. Library Of Congress Catalog-Card No.85-6000603, United States.

- Hersi, O. S., Lavoie, D. (2000). Pre-Cairnside Formation Carbonate-rich Sandstone: Evidence for a Cambrian Carbonate Platform in Southwestern Quebec? Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada.
- IAEA, 2025. The Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) and its sub-categories (monthly, daily/event and special categories). Available at: <https://nucleus.iaea.org/wiser>.
- Jurgens, B.C., Böhlke, J.K., Kauffman, L.J., Belitz, K., Esser, BK. (2016). A partial exponential lumped parameter model to evaluate groundwater age distributions and nitrate trends in long-screened wells. *Journal of Hydrology*. 543:109–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.05.011>
- Jurgens, B. C., Böhlke, J. K., Eberts, S. M. (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data (No. 4-F3). US Geological Survey. 72p.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Stute, M. (2002). Noble gases in lakes and ground waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. pp. 615-700. ISSN 1529-6466. doi: 10.2138/rmg.2002.47.14
- Kuehner, K. J., Runkel, A. C., Barry, J. D. (2025). Informing nitrate concentration trends: estimating groundwater residence time in a karstic, multiaquifer system using anthropogenic tracers (Minnesota, USA). *Hydrogeology Journal*, 33(1), 167-192. <https://doi.org/10.1007/s10040-024-02871-2>
- Laniel, Y. (2024). Impact environnemental des activités agricoles sur la qualité de l'habitat des salamandres au Mont Covey Hill. Mémoire de maîtrise. Université du Québec à Montréal, Québec, Canada. 136 p.
- Larocque, M., Parrott, L., Green, D., Lavoie, M., Pellerin, S., Levison, J., Ouellet, M. A. (2013). Modélisation hydrogéologique et modélisation des populations de salamandres sur le mont Covey Hill : Perspectives pour la conservation des habitats en présence de changements climatiques. PACC26-Ouranos, Québec. 153 p.
- Larocque, M., Leroux, G., Madramootoo, C., Lapointe, F.J., Pellerin, S. Bonin, J. (2006). Mise en place d'un laboratoire naturel sur le mont Covey Hill (Québec, Canada). *VertigO*, 7(1), 1-11. <https://doi.org/10.4000/vertigo.2118>
- Lasalle, P. (1981). Géologie des sédiments meubles de la région de Saint-Jean-Lachine. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec, Direction générale de l'exploration géologique et minérale, DPV, 780.
- Lavoie, D., (2004). Geological, stratigraphie and structural settings of the Chateauguay Area. St-Lawrences Platform of Southern Quebec. GSC-Québec, 12 p.
- Lavoie, D., Burden, E., Lebel, D., Renaut, R. (2003). Stratigraphie framework for the Cambrian–Ordovician rift and passive margin successions from southern Quebec to western Newfoundland. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40(2), 177-205. <https://doi.org/10.1139/e02-078>
- Lehn, G. O., Jacobson, A. D., Douglas, T. A., McClelland, J. W., Barker, A. J., Khosh, M. S. (2017). Constraining seasonal active layer dynamics and chemical weathering reactions

- occurring in North Slope Alaskan watersheds with major ion and isotope ($\delta^{34}\text{SSO}_4$, $\delta^{13}\text{CDIC}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{44/40}\text{Ca}$, and $\delta^{44/42}\text{Ca}$) measurements, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 217, 399–420, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.042>
- Levison, J., Larocque, M., Ouellet, M. A., Ferland, O., Poirier, C. (2016). Long-term trends in groundwater recharge and discharge in a fractured bedrock aquifer—past and future condition. *Canadian Water Resources Journal*, 41(4), 500-514. <https://doi.org/10.1080/07011784.2015.1037795>
- Levison, J., M. Larocque, and M. A. Ouellet. (2014a). Modeling low-flow bedrock springs providing ecological habitats with climate change scenarios. *Journal of Hydrology* 511 : 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.04.042>
- Levison, J., M. Larocque, V. Fournier, S. Gagné, S. Pellerin, M. A. Ouellet. (2014b). Dynamics of a headwater system and peatland under current conditions and with climate change. *Hydrological Processes* 28: 4808–4822. <https://doi.org/10.1002/hyp.9978>
- Liu, H., Giroux, B., Harris, L. B., Quenette, S. M., Mansour, J. (2018). Numerical analysis of the role of radiogenic basement on temperature distribution in the St. Lawrence Lowlands, Québec. *Geothermal Energy*, 6(1), 30. <https://doi.org/10.1186/s40517-018-0115-2>
- Lu, C., Ding, Y., Wang, H., Cheng, M., Zhu, X., Liao, Q. (2025). Effect of confinement on flow dynamics and mass transfer of CO₂ bubbles in monoethanolamine solution: A numerical simulation study. *Chemical Engineering Science*, 122411. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.122411>
- Lucas, L. L., Unterweger, M. P. (2000). Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(4), 541. doi.org/10.6028/jres.105.043
- Maloszewski, P., Zuber, A. (1996). Lumped parameter models for interpretation of environmental tracer data. In: *Manual on the Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 9–58.
- Maloszewski, P., Zuber, A. (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *Journal of hydrology*, 57(3-4), 207-231. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90147-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90147-0)
- Margat, J., Van der Gun, J. (2013). *Groundwater around the world: A geographic synopsis*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b13534>
- Mazor, E., (1990). *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Buckingham, United Kingdom: Open University Press, 282 p.
- Meng, J., Xiao, G., Qi, M., Han, X., Gou, Q., Hao, X., Ge, J. (2024). Comparing roles of multiple contamination indicators in tracing groundwater pollution nearby a typical municipal solid waste (MSW) landfill. *Heliyon*, 10(16), 18 p. <https://www.cell.com/action/showPdf?pii=S2405-8440%2824%2911632-5>
- Meyzonnat, G., Musy, S., Corcho-Alvarado, J. A., Barbécot, F., Pinti, D. L., Purtschert, R., McCormack, R. (2023). Age distribution of groundwater in fractured aquifers of the St. Lawrence Lowlands (Canada) determined by environmental tracers ($^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{85}Kr , SF_6 ,

- CFC-12, ^{14}C). *Hydrogeology Journal*, 31(8), 2139-2157. 19p.
<https://doi.org/10.1007/s10040-023-02671-0>
- Ministère des Ressources naturelles et des Forêts du Québec. (2026). SIGÉOM – Système d'information géominière du Québec. Gouvernement du Québec.
<https://www.sigéom.mines.gouv.qc.ca>
- Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs. (2025). Réseau de suivi des eaux souterraines du Québec.
<https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/piezo/index.htm>
- Mook, W.G. (1980). Carbon-14 in hydrogeological studies, in Fritz, P., and Fontes, J.J., eds., *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Volume 1, The Terrestrial Environment, A, Chapter 2: New York, N.Y., Elsevier Scientific Publishing Company, p. 49-74. [10.1016/b978-0-444-41780-0.50008-0](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-41780-0.50008-0)
- Mukherjee, A., Jha, M. K., Kim, K. W., Pacheco, F. A. (2024). Groundwater resources: challenges and future opportunities. *Scientific Reports*, 14(1), 28540.
<https://doi.org/10.1038/s41598-024-79936-5>
- Münnich, K. O., Vogel, J. C. (1959). C14-Altersbestimmung von Süßwasser-Kalkablagerungen. *Naturwissenschaften*, 46(5), 168-169.
<https://doi.org/10.1007/BF00629725>
- Nastev, M., et Lamontagne, C. (2013). Survol hydrogéologique de l'aquifère transfrontalier du bassin versant de la rivière Châteauguay, Canada-États Unis. *Canadian Water Resources Journal*, 35(4), 359-376. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504359>
- Nastev, M., Morin, R., Godin, R., Rouleau, A. (2008). Developing conceptual hydrogeological model for Potsdam sandstones in southwestern Quebec, Canada. *Hydrogeology Journal*, 16(2), 373-388. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0267-9>
- Orecchia, C., Giambastiani, B. M., Greggio, N., Campo, B., Dinelli, E. (2022). Geochemical characterization of groundwater in the confined and unconfined aquifers of the Northern Italy. *Applied Sciences*, 12(15), 7944. <https://doi.org/10.3390/app12157944>
- Ozima, M., Podosek, F. A. (1983). *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press. 286 p.
- Parent, M., Occhietti, S. (1988). Late Wisconsinan deglaciation and Champlain Sea invasion in the St. Lawrence valley, Québec. *Géographie physique et Quaternaire*, 42(3), 215-246.
<https://doi.org/10.7202/032734ar>
- Paternoster, M., Buccione, R., Canora, F., Buttitta, D., Panebianco, S., Rizzo, G., Mongelli, G. (2021). Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment in the High Agri Valley (Southern Italy). *Geofluids*, 2021(1), 6664164. 15p. <https://doi.org/10.1155/2021/6664164>
- Pellerin, S., Lagneau, L.A., Lavoie, M., Larocque, M. (2009). Environmental factors explaining the vegetation patterns in a temperate peatland. *C.R. Biologies* 332 : 720–731. DOI : [10.1016/j.crv.2009.04.003](https://doi.org/10.1016/j.crv.2009.04.003)

- Pinti, D.L. (2025). Solubility 5.4. an Excel Sheet to Calculate the Solubilities of Gases in Fluids. Borealis, p. V1. <https://doi.org/10.5683/SP3/GXDYVB>.
- Pinti, D. L., Marty, B. (1998). The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. Geological Society, London, Special Publications, 144(1), 53-68. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.144.01.05>
- Plummer, L. N. (2005). Dating of Young Groundwater. In P. K. Aggarwal, et al. (Eds.), Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science, (pp. 193–218). Dordrecht, Netherlands: Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-3023-1_14
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C., Parkhurst, D.L. (1994). An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94-4169. P133. <https://doi.org/10.3133/wri944169>
- Poblete-González, C., Grelet, T., Tardani, D., Pinti, D., Sanchez-Alfaro, P., Álvarez-Amado, F., Tassara, S., Robidoux, P., Pérez-Flores, P., Aron, F., Berlo, K., Taussi, M. (2025). Volcano-tectonic controls magma residence time in arc crusts: Insights from noble gas geochemistry in the Andean Southern Volcanic Zone. Earth and Planetary Science Letters 661, 119352. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2025.119352>
- Poreda, R. J., Cerling, T. E., Salomon, D. K. (1988). Tritium and helium isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer. Journal of Hydrology, 103(1-2), 1-9. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90002-9)
- Reimer, P. J., Brown, T. A., Reimer, R. W. (2004). Discussion: reporting and calibration of post-bomb ¹⁴C data. Radiocarbon, 46(3), 1299-1304. <https://doi.org/10.1017/S0033822200033154>
- Robertson, W.D., Cherry, J.A. (1989). Tritium as an indicator of recharge and dispersion in a groundwater system in central Ontario. Water Resources Research. 25, 1097–1109. <https://doi.org/10.1029/WR025i006p01097>
- Rocher, M., Tremblay, A. (2001). L'effondrement de la plate-forme du Saint-Laurent: ouverture de Iapetus ou de l'Atlantique ? Apport de la reconstitution des paléocontraintes dans la région de Québec (Canada). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Séries IIA-Earth and Planetary Science, 333(3), 171-178. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(01\)01610-X](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(01)01610-X)
- Saby, M., Larocque, M., Pinti, D. L., Barbecot, F., Gagné, S., Barnette, D., Cabana, H. (2017). Regional assessment of concentrations and sources of pharmaceutically active compounds, pesticides, nitrate, and E. coli in post-glacial aquifer environments (Canada). Science of the Total Environment, 579, 557-568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.061>
- Saby, M., Larocque, M., Pinti, D. L., Barbecot, F., Sano, Y., Castro, M. C. (2016). Linking groundwater quality to residence times and regional geology in the St. Lawrence Lowlands, southern Quebec, Canada. Applied geochemistry, 65, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.011>

- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., Münnich, K. O. (1989). Tritogenic ^3He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 94(3-4), 245-256. 94, 245-256. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90144-1)
- Schlosser, P., Stute, M., Don, H., Sonntag, C., Munnich, K.O. (1988). $^3\text{H}/^3\text{He}$ dating of shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*. 89, 353-36. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90122-7)
- Shuaibu, A., Kalin, R. M., Phoenix, V., Banda, L. C., Hinton, R. G. (2025). Investigation of groundwater recharge in the transboundary Komadugu–Yobe basin Nigeria via stable isotopes of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ and comparison with the wider Sahel, Africa. *Science of the Total Environment*, 994, 180043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.180043>
- Solomon, D. K., Gilmore, T. E. (2024). Age dating young groundwater: How to determine groundwater age from environmental tracer data. *The Groundwater Project*. <https://doi.org/10.21083/LIU2727>
- Solomon, D.K., Cook, P.G. (2000). ^3H and ^3He . In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (eds) *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_13
- Solomon, D., Poreda, R., Cook, P., Hunt, A. (1995). Site characterization using $^3\text{H}/^3\text{He}$ ground-water ages, Cape Cod, MA. *Ground Water*. 33, 988-996. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1995.tb00044.x>
- Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J., Clarke, W.B. (1993). A validation of the $^3\text{H}/^3\text{He}$ method for determining groundwater recharge, *Water Resources Research*, 29, 2951-2962. <https://doi.org/10.1029/93WR00968>
- Stonestrom, D. A., Andraski, B. J., Cooper, C. A., Mayers, C. J., fontes, R. L. (2013). On the conversion of tritium units to mass fractions for hydrologic applications. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 49(2), 250–256. <https://doi.org/10.1080/10256016.2013.766610>
- Stuiver, M., Polach, H. A. (1977). Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19(3), 355-363. <https://doi.org/10.1017/S0033822200003672>
- Suckow, A. (2014). The age of groundwater–Definitions, models and why we do not need this term. *Applied Geochemistry*, 50, 222-230. DOI:[10.1016/j.apgeochem.2014.04.016](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.016)
- Suckow, A. (2012). Lumpy—an interactive lumped parameter modeling code based on MS access and MS excel. In *Proceedings of European Geosciences Union Congress* (Vol. 12, p. 2763). Vienna, Austria.
- Tamers, M.A. Validity of radiocarbon dates on ground water. *Geophysical Surveys* 2, 217–239 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF01447909>
- Tolstikhin, I., Lehmann, B. E., Loosli, H. H., Gautschi, A. (1996). Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground waters: A case study in northern Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1497-1514. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00036-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00036-1)

- Tolstikhin, I. N. (1969). Determination of groundwater age by the T- ^3He method. *Geochemistry International*, 6, 810-811.
- Torgersen, T., Ivey, G. N. (1985). Helium accumulation in groundwater. II: A model for the accumulation of the crustal ^4He degassing flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2445-2452. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90244-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90244-3)
- Torgersen, T., Clarke, W. B. (1985). Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5), 1211-1218. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90011-0)
- Torgersen, T. (1980). Controls on pore-fluid concentration of ^4He and ^{222}Rn and the calculation of $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$ ages. *Journal of Geochemical Exploration*, 13(1), 57–75. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(80\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(80)90021-7)
- Torgersen, T., Top, Z., Clarke, W.B., Jenkins, W.J., Broecker, W.S., (1977). A new method for physical limnology-tritium-helium-3 ages-results for Lakes Erie, Huron, and Ontario. *Limnology and Oceanography*, 22, 181-193. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.2.0181>
- Tran Ngoc, T.D., Lefebvre, R., Konstantinovskaya, E. (2014). Characterization of deep saline aquifers in the Bécancour area, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada: implications for CO_2 geological storage. *Environmental earth sciences*, 72, 119–146. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2941-7>
- Tremblay T, Nastev M, Lamothe M. (2013). Grid-based hydrostratigraphic 3D modelling of the Quaternary sequence in the Châteauguay River watershed, Quebec. *Canadian Water Resources Journal*, 35 :377–398. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504377>
- Tremblay, T (2008). Hydrostratigraphie et géologie du quaternaire dans le bassin-versant de la rivière Châteauguay, Québec. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal, Québec, Canada, 233 p.
- Tremblay, T, Lamothe, M. (2005). Géologie des formations superficielles du bassin-versant de la Rivière Châteauguay, Rapport géologique soumis au ministère de l'Environnement du Québec, Université du Québec à Montréal, Québec, Canada, 95 p.
- Tyne, R. L., Broadley, M. W., Bekaert, D. V., Barry, P. H., Warr, O., Langman, J. B., Musan, I., Jenkins, W. J., Seltzer, A. M. (2025). Passive degassing of lithospheric volatiles recorded in shallow young groundwater. *Nature Geoscience*. <https://doi.org/10.1038/s41561-025-01702-7>
- Turgeon, F., Larocque, M., Meyzonnat, G., Dorner, S., Bourgault, M. A. (2018). Examining the challenges of simulating surface water–groundwater interactions in a post-glacial environment. *Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques*, 43(2), 262-280. <https://doi.org/10.1080/07011784.2017.1414635>
- Vautour, G., Pinti, D.L., Méjean, P., Saby, M., Meyzonnat, G., Larocque, M., Castro, M.C., Hall, C.M., Boucher, C., Roulleau, E., Barbecot, F., Takahata, N., Sano, Y. (2015). $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C and (U–Th)/He groundwater ages in the st. Lawrence lowlands, Quebec, eastern Canada. *Chemical Geology*, 413, 94-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.003>

- Vogel, J. C., Grootes, P. M., Mook, W. G. (1970). Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 230(3), 225-238. <https://doi.org/10.1007/BF01394688>
- Wacker, L., Christl, M., Synal, H. A. (2010). Bats: A new tool for AMS data reduction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7-8), 976-979. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.078>
- Weiss, R. F. (1968). Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples. In *Deep Sea research and oceanographic abstracts* (Vol. 15, No. 6, pp. 695-699). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(68\)90082-X](https://doi.org/10.1016/0011-7471(68)90082-X)
- Wu, H., Wang, L., Cao, Q., Zhang, Y., Liu, F., Zheng, Y. (2018). Groundwater Renewal and Residence Time in Shiyang River Basin, Northwestern China. *Nature Environment & Pollution Technology*, 17(3). pp. 893-902. <https://neptjournal.com/upload-images/NL-65-30-%2828%29D-735.pdf>
- Zhang, Y., Tan, H., Cong, P., Shi, D., Rao, W., Zhang, X. (2023). Isotopic variations in surface waters and groundwaters of an extremely arid basin and their responses to climate change. *Hydrology and Earth System Sciences*, 27(21), 4019-4038. <https://doi.org/10.5194/hess-27-4019-2023>
- Zhang, J., Quay, P. D., Wilbur, D. O. (1995). Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1), 107-114. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)91550-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)91550-D)
- Zuber, A. (1986). Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier. 2, 1-59.
- Zolkos, S., Tank, E.S., Striegl, G.R., Olefeldt, D. (2020). Thermokarst amplifies fluvial inorganic carbon cycling and export across watershed scales on the Peel Plateau, Canada. *17(20)* :5163-5182. DOI: [10.5194/bg-17-5163-2020](https://doi.org/10.5194/bg-17-5163-2020)