



Université du Québec
à Rimouski

**Étude de la matière organique dissoute provenant de la
décharge d'eau souterraine d'une flèche de sable
en milieu côtier**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© ANNE-JOSÉE HÉBERT

7 décembre 2020

Composition du jury :

Huixiang Xie, président du jury, UQAR-ISMER

Gwénaëlle Chaillou, directrice de recherche, UQAR-ISMER

Yves Gélinas, codirecteur de recherche, Université Concordia

Jean-François Lapierre, examinateur externe, Université de Montréal

Dépôt initial le 18 octobre 2020

Dépôt final le 7 décembre 2020

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski 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 Rimouski 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

De nombreux remerciements sont de mise afin de souligner la contribution de l'ensemble des personnes qui ont participé à l'accomplissement de ce mémoire. Dans un premier temps, je tiens à remercier du fond du cœur ma directrice Gwénaëlle Chaillou, d'abord pour m'avoir chaleureusement offert une place au sein de son équipe de recherche, mais aussi pour toutes les belles opportunités qu'elle m'a offertes tout au long de ma maîtrise, notamment pour ma participation à trois merveilleuses missions hivernales à bord du NGCC Amundsen ainsi qu'à deux congrès internationaux, dont un en Espagne. Merci pour ta disponibilité, ton écoute et ton aide, tant sur le terrain qu'au bureau. Je remercie également mon codirecteur Yves Gélinas pour ses conseils et corrections tout au long du projet de recherche.

Je remercie profondément les professeurs Huixiang Xie et Jean-François Lapierre pour la correction de ce mémoire de maîtrise et pour leurs commentaires plus qu'appréciés.

Je tiens également à remercier la Chaire de recherche du Canada en géochimie des hydrogéosystèmes côtiers, l'Institut des Sciences de la Mer, le Service aux Étudiants de l'UQAR de même que le regroupement Québec-Océan pour leurs soutiens financiers.

Je remercie mes collègues et ami(e)s Gwendoline, Antoine, Abigaëlle, Joannie, Sylvio et Claude-André, qui m'ont aidée dans la réalisation de ce projet, notamment lors des campagnes de terrain.

Merci à mes ami(e)s de Rimouski et d'ailleurs, Jacques Ladouceur, Véronique Langlois, Joannie Cool, Jérémie Lapointe, Claudie Gravel, Jimmy Larivière, Phillippe Beaulieu, Michel Langlois, Émilie Beaulieu, Simon Claveau, Nicholas Marion, Christian Boutot et Frédéric Bélanger, pour les belles soirées et autres moments de folie en votre compagnie, sur l'eau comme sur la terre. Merci à ma famille, spécialement à Gérard, Madeleine, Jean, Stéphane, Mia et feu Gérard pour leur soutien tout au long de ce projet.

Finalement, un merci spécial à mon meilleur ami et amoureux Simon Massé pour son soutien, son réconfort, son appui et son aide tout au long de la réalisation de cette maîtrise. Rien de tout cela n'aurait été possible sans toi.

RÉSUMÉ

Les ajustements isostatiques dans l'est du Canada depuis l'Holocène ont provoqué des transgressions marines qui ont favorisé la formation de paléosols à la suite de la submersion de la végétation terrigène. Lorsque situés dans des zones saturées en eau, les paléosols influencent la biogéochimie des systèmes aquatiques en mobilisant de la matière organique dissoute (MOD). Les décharges d'eau souterraine en milieu côtier (SGD) peuvent agir comme vecteur de transport de la MOD. L'objectif général de cette recherche consiste à déterminer l'impact des paléosols sur les flux de MOD vers l'océan côtier. Plus spécifiquement, le projet consiste à 1) déterminer les flux volumétriques d'eau (Q) dans un site spécifique en combinant des approches hydrogéologiques (loi de Darcy) et géochimiques (radon ^{222}Rn ou ^{222}Rn), 2) estimer les flux de carbone organique dissous (COD) provenant des SGD, et finalement 3) réaliser une caractérisation de la matière organique dissoute colorée (CDOM) de la zone de décharge afin d'évaluer la contribution de paléosol. Le site d'étude est constitué d'une flèche de sable formée sur un paléosol associé à une transgression marine récente. Deux suivis ont été réalisés sur le site afin d'étudier la dynamique tidale du système ; un premier d'une durée de 12 h en juillet 2018 et un second d'une durée de 24 h en juillet 2019. Les eaux souterraines ont été régulièrement prélevées dans la zone de décharge afin d'analyser le COD, le fer total dissous, le CDOM, le ^{222}Rn et les paramètres physicochimiques. Des échantillons ont également été prélevés dans les sources environnantes potentielles. Les valeurs de Q sont similaires entre les deux suivis et varient de 0 à $97,2 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Les flux de COD sont estimés à $60,7 (\pm 15,5)$ et $55,8 (\pm 6,6) \text{ mol C} \cdot \text{an}^{-1}$ en 2018 et 2019, respectivement. La MOD de la zone de décharge est terrigène et présente un degré d'humification élevé, suggérant que le paléosol influence les flux de MOD et soutenant l'importance de mieux comprendre les impacts des systèmes côtiers transgressifs sur les bilans de carbone locaux et régionaux.

Mots clés : Décharge d'eau souterraine, Matière organique dissoute, Transgression marine, Paléosol, Océan côtier

ABSTRACT

Isostatic adjustments in eastern Canada since the Late Holocene have caused marine transgressions, which have favored the formation of paleosols through the submersion of terrigenous vegetation on the coast. When located in water-saturated areas, paleosols influence the biogeochemistry of aquatic systems by mobilizing dissolved organic matter (DOM). Submarine groundwater discharge (SGD) can act as a transport vector of DOM. Coastal paleosols could therefore influence DOM fluxes associated with SGD. The general objective of this research is to determine the impact of paleosols on DOM fluxes to the coastal ocean. More specifically, the project consists in 1) determining the volumetric flows of water (Q) resulting from SGD by combining hydrological (Darcy's Law) and geochemical (radon ^{222}Rn or ^{222}Rn) approaches, 2) estimating the flows of Dissolved Organic Matter (DOC) from the SGD using the measured DOC concentrations and values of Q, and 3) perform a characterization of the colored dissolved organic matter (CDOM) of the landfill area and potential surrounding sources in order to identify the origin of DOM. The study site is a sand spit formed over a paleosol associated to a recent marine transgression. Two surveys were carried out on the site in order to investigate the tidal dynamic of the system: the first one lasting 12 hours in July 2018 and the second lasting 24 hours in July 2019. Groundwater was regularly sampled from the discharge zone to analyze DOC, TDN, total dissolved iron, CDOM, ^{222}Rn and physicochemical parameters. Samples were also collected from potential surrounding endmembers. The values of Q were similar between the two monitoring and varied from 0 to $97.2 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. DOC fluxes were estimated at $60.7 (\pm 15.5)$ and $55.8 (\pm 6.6) \text{ mol C} \cdot \text{yr}^{-1}$ in 2018 and 2019, respectively. The MOD of the discharge zone is terrigenous and exhibits a high degree of humification. The results suggest that the paleosol influences DOM fluxes and support the importance of better understanding the impacts of transgressive coastal systems on local and regional carbon balances.

Keywords: Submarine Groundwater Discharge, Dissolved Organic Matter, Marine Transgression, Paleosol, Coastal Ocean.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	viii
RÉSUMÉ.....	x
ABSTRACT	xi
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xv
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE DANS LES SYSTÈMES AQUATIQUES	1
LES DÉCHARGES D'EAU SOUTERRAINE EN MILIEU CÔTIER	4
LES PALÉOSOLS : SOURCES POTENTIELLES DE MOD POUR L'OCÉAN CÔTIER	7
CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE.....	8
OBJECTIFS	10
CONTRIBUTION DE L'AUTEUR ET PUBLICATIONS.....	12
CHAPITRE 1 : IMPACT DES TRANSGRESSIONS MARINES SUR LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE PROVENANT D'UNE DÉCHARGE D'EAU SOUTERRAINE VERS L'OCÉAN CÔTIER	14
1.1 RESUME EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE	14
1.2 CAN PALEOSOLS ACT AS A SOURCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER TO SUBTERRANEAN ESTUARIES? EXAMPLE OF A TRANSGRESSIVE SYSTEM ON THE ST. LAWRENCE SHORE.....	17
1.3 INTRODUCTION.....	17
1.4 MATERIAL AND METHODS	20
1.4.1 Study site	20

1.4.2	Determination of discharge rates	21
1.4.3	Water and sediment collection.....	22
1.4.4	Chemical analysis	23
1.4.5	Data processing.....	27
1.5	RESULTS	27
1.5.1	Hydraulic gradients and discharge rates	27
1.5.2	Tidal dynamic of radon.....	31
1.5.1	Characterization of the potential sources of organic matter	32
	Dissolved organic matter	34
	Particulate organic matter	34
1.5.2	Dissolved organic carbon from the discharge zone	35
1.5.3	Characterization of the DOM.....	36
1.6	DISCUSSION	40
1.6.1	Tidal dynamics and discharge rates – inputs from Darcy’s law and radon	40
1.6.2	Fluxes and nature of SGD-derived DOM	42
	Dynamic of the DOC fluxes	42
	Characterization of the organic matter in the discharge zone.....	43
	An in-depth analysis of DOM’s composition	45
1.6.3	DOM contribution and its implication to coastal chemistry	46
1.7	CONFLICT OF INTEREST.....	47
1.8	AUTHOR CONTRIBUTIONS	47
1.9	ACKNOWLEDGMENTS.....	47
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	49
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	53

LISTE DES TABLEAUX

Table 1. Description of absorbance and fluorescence indices and how they are calculated.....	25
Table 2. Biogeochemical and physical characteristics of the endmembers.	34
Table 3. Median values and standard deviations of the different optical indices for the four groups revealed by the HCA. N represents the number of samples in each group.	40

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Illustration tirée de Ward et al. (2017) présentant les échanges de C entre l’atmosphère, la lithosphère et l’hydrosphère.....	3
Figure 2. Schématisation des différentes composantes possibles des SGD en milieu côtier tirée de Sirois (2018).	5
Figure 3. Aerial photography of the study site showing the experimental set up (A) and an illustration of the sand spit’s elevation according to the DGPS profile and experimental sand up (B).....	20
Figure 4. Groundwater levels at P ₁ (black line) and P ₂ (dark grey line), and water level measured by the Government of Canada tidal gauge at Belledune NB (light grey line) during the sampling periods in July 2018 (A) and 2019 (B).	28
Figure 5. Water level at P ₂ and calculated Q values based on Darcy’s law during the sampling periods in 2018 (A) and 2019 (B). Red bands highlight flood and high tide, blue bands highlight ebb and low tide, and grey bands highlight the sampling periods.	30
Figure 6. Evolution of ²²² Rn activity in SGD porewater (black squares) showing water levels at P ₂ (grey line) in 2018 (A) and salinity values (grey diamonds) in 2019 (B). Red dotted lines highlight the ²²² Rn activity gradients observed during the monitoring.	32
Figure 7. Fluorescence indices and EEM (excitation-emission matrix) from the discharge zone in 2018 (A) and 2019 (B), and EEM from the endmembers (C). The four major fluorescence peaks are indicated on the EEM.	33
Figure 8. DOC concentrations in the discharge zone (black squares) and water level at P ₂ (grey line) in July 2018 (A) and 2019 (B).....	35
Figure 9. Box plots of the absorbance and fluorescence indices a _{CDOM} (375) (A), SR (B), HIX (C), FI (D) and BIX (E). Green boxes represent the values obtained from the discharge zone in 2018, orange boxes represent values obtained from the discharge zone in 2019, grey boxes combined the endmembers values for both years, black lines	

represent the median, whiskers represent the extent of data, circles represent values outside of the box. 37

Figure 10. Box plot showing the fluorescence intensity of Coble peak T (A), M (B), A (C) and C (D). Green boxes represent the values obtained from the discharge zone in 2018, orange boxes represent values obtained from the discharge zone in 2019, grey boxes represent the endmembers values, black lines represent the median, whiskers represent the extent of data, circles represent values outside of the box. 38

Figure 11. Principal component analysis (PCA) using DOM absorbance and fluorescence indices. 39

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les processus biogéochimiques et physiques qui affectent la mobilisation et la fixation du carbone (C) lors de son continuum continent-océan demeurent mal compris à ce jour. Le carbone organique dissous (COD) constitue l'un des réservoirs de C les plus importants avec une magnitude comparable au réservoir de dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique (Carlson et Hansell, 2015). L'eau agit comme vecteur de transport des composés biogéochimiques dans les réservoirs terrestres et conditionne les échanges entre l'atmosphère, les continents et les océans (Ward *et al.*, 2017). Alors que les eaux continentales de surface telles que les fleuves et rivières ont longtemps été considérées comme les principaux vecteurs de C terrigène vers l'océan, de plus en plus d'études démontrent l'importance d'intégrer la contribution des eaux souterraines aux bilans de C côtiers (Kim et Kim, 2017 ; Maher *et al.*, 2013 ; Robinson *et al.*, 2018). Ces zones de mélange entre les eaux souterraines et les eaux marines sont définies comme des décharges sous-marines d'eau souterraine (SGD pour *submarine groundwater discharge*). Les SGD sont des zones de décharge d'eau dans l'océan côtier en provenance des sédiments perméables submergés et constituent une composante clé des cycles biogéochimiques des systèmes côtiers, notamment par leurs apports en nutriments et en MOD aux écosystèmes côtiers (Moore, 2010 ; UNESCO, 2004).

LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE DANS LES SYSTÈMES AQUATIQUES

Provenant d'une vaste variété d'organismes vivants souvent végétale, la matière organique (MO) est constituée d'une grande diversité de composés chimiques dont la taille varie des composés naturels simples tels que le méthane (CH₄) à des composés naturels ou anthropogènes de grande complexité tels que les produits d'oxydation du noir de carbone

issu de la combustion de sources d'énergie fossile (Lønborg *et al.*, 2020). Ce large éventail de composés rend difficile la mise en place d'une définition simple pour définir la MO. Néanmoins, la MO se trouve souvent au cœur des processus biogéochimiques dans l'environnement, affectant ainsi à la fois la composition chimique de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la lithosphère. Dans les systèmes aquatiques, la MO occupe plusieurs rôles biogéochimiques. En effet, en plus d'agir comme donneur d'électrons et de protons et donc comme source d'énergie métabolique, la MO joue un rôle important au niveau des réactions de complexation avec des métaux tels que le fer (Fe) et le magnésium (Mg). Elle influence également largement les caractéristiques optiques des eaux naturelles en absorbant dans le domaine de l'ultraviolet (290 à 400 nm) et du visible (400 à 750 nm), affectant ainsi la productivité primaire des écosystèmes en modifiant la profondeur de la zone photique du milieu. Finalement, la MO est propice à réagir lorsqu'exposée à un rayonnement UV ou à des radicaux libres, lesquels pourraient autrement affecter négativement les organismes aquatiques (Lønborg *et al.*, 2020). La MO se retrouve opérationnellement sous deux formes, soit la matière organique dissoute (MOD) et la matière organique particulaire (MOP).

Majoritairement composée de carbone organique dissous (COD), d'azote organique dissous (NOD), de phosphore organique dissous (POD) et de soufre organique dissous (SOD), la MOD est préférentiellement consommée par les micro-organismes présents dans la colonne d'eau et dans le sédiment, affectant ainsi la biogéochimie des eaux de surfaces et des eaux souterraines en modifiant notamment la quantité d'oxygène du milieu. Constituant la plus grande fraction de la MOD, le COD fait fréquemment l'objet des études qui s'intéressent à la MOD (Bianchi, 2011 ; Burdige *et al.*, 2004 ; Couturier *et al.*, 2016 ; Goni et Gardner, 2003 ; Kim *et al.*, 2013 ; Lønborg *et al.*, 2020 ; Santos *et al.*, 2009a ; Sirois *et al.*, 2018 ; Wagner *et al.*, 2020). Le COD marin est l'un des plus grands réservoirs de C sur terre, avec une magnitude de l'ordre de 662×10^{12} kg C (Hansell *et al.*, 2009). Le COD marin est essentiellement associé à une production autochtone par les organismes phytoplanctoniques en surface (<200 m) pour ensuite être rapidement consommé par les bactéries hétérotrophes (Wagner *et al.*, 2020). L'océan côtier constitue quant à lui une zone de mélange entre la MOD terrigène provenant du continent et la MOD autochtone. Différents processus peuvent

influencer le devenir du COD, notamment la mobilisation de COD par dégradation de matière organique particulaire marine ou terrigène, la production et la consommation de COD par les micro-organismes, les interactions entre le COD et les matrices minérales, et la minéralisation du COD (Barber *et al.*, 2017 ; Froelich *et al.*, 1979 ; Hedges et Keil, 1995).

De manière générale, l'eau agit comme vecteur de transport de composés biogéochimiques et conditionne les échanges entre l'atmosphère, les continents et les océans (Ward *et al.*, 2017). La Figure 1 illustre les différents échanges de C entre l'atmosphère, le continent et l'océan. Ainsi, les eaux de ruissellement provenant du continent, qu'elles soient superficielles ou souterraines, rejoignent l'océan, transportant avec elles des composés particuliers et dissous.



Figure 1. Illustration tirée de Ward et al. (2017) présentant les échanges de C entre l'atmosphère, la lithosphère et l'hydrosphère. (1) Formation de nuages grâce à la présence de noyaux de condensation.

(2) Enrichissement des gouttes de pluie au cours de leur transit atmosphère-lithosphère par absorption et adsorption de composés organiques et inorganiques. (3) La combustion et les éruptions volcaniques produisent de grandes quantités de composés aromatiques polycycliques et contribuent aux gaz à effet de serre. (4) La végétation terrestre fixe le CO₂ atmosphérique par photosynthèse et en produit lors de la respiration. (5) Mélange entre le C organique humique et racinaire avec le matériel sédimentaire, formant les sols organiques où le C organique pétrogénique et végétal est séquestré et transformé par l'activité microbienne et fongique. (6) Lors de son passage sur le continent, l'eau s'enrichit de composés provenant des végétaux et des sols sur lesquels elle s'écoule. L'eau subit des transformations biogéochimiques lors de son mélange avec les eaux souterraines et l'eau provenant des sols saturés. (7) Le C organique issu de la biosphère terrigène et de la production primaire est décomposé par les communautés bactériennes des rivières et cours d'eau et par les processus chimiques tels que la photo-oxydation, ce qui génère un flux de CO₂ provenant des rivières vers l'atmosphère du même ordre de magnitude que la quantité de C séquestrée annuellement par la biosphère terrigène. (8) Les lacs, réservoirs et plaines inondables séquestrent généralement de grandes quantités de C organique et de sédiments. Leur caractère hétérotrophe résulte en des flux de CO₂ atmosphérique et de CH₄ en milieu anoxique. (9) La production primaire est généralement élevée aux embouchures des rivières en raison de l'apport de nutriments par les systèmes fluviaux. (10) Les marais côtiers séquestrent et exportent du C « bleu » et génèrent des flux de CO₂ équivalents à ceux des rivières. (11) Les plateaux continentaux et l'océan profond absorbent généralement du CO₂ atmosphérique (12) en séquestrant une petite partie sous forme de C organique dans les sédiments marins au large par pompe biologique.

LES DÉCHARGES D'EAU SOUTERRAINE EN MILIEU CÔTIER

Les SGD sont communes en milieu côtier et s'effectuent soit de manière diffuse au travers les sédiments perméables côtiers soit ponctuellement à travers des failles du socle rocheux (Taniguchi *et al.*, 2002). Elles sont définies comme tout écoulement sur la marge continentale d'eau ayant séjourné dans le sédiment provenant du fond marin vers l'océan, sans égard à la composition chimique de l'eau ou aux forces qui s'y opèrent (Burnett *et al.*, 2003). Dans les zones où les sédiments sont saturés en eau telles que dans les milieux submergés, les eaux souterraines sont donc synonymes d'eaux porales et la salinité n'est pas un paramètre déterminant des SGD (Moore, 2010). Or, en hydrogéologie, les eaux souterraines sont traditionnellement associées à des eaux douces météoriques, ce qui occasionne parfois une certaine mécompréhension conceptuelle des SGD (Burnett *et al.*, 2003). En effet, les SGD incluent à la fois les eaux de recirculation marine, qui reposent sur une infiltration de l'eau de mer dans les sédiments perméables en fonction des régimes de marées, de courants et de vagues, et les eaux souterraines provenant du continent. Illustrées par la Figure 2, les principales composantes régulant les décharges d'eaux souterraines sont

d'origines continentales (e.g. gradient hydraulique) ou océaniques (e.g. régime de vague, pompe tidale, migration des rides, etc.) et agissent à différentes échelles spatiales et temporelles (Santos *et al.*, 2012).

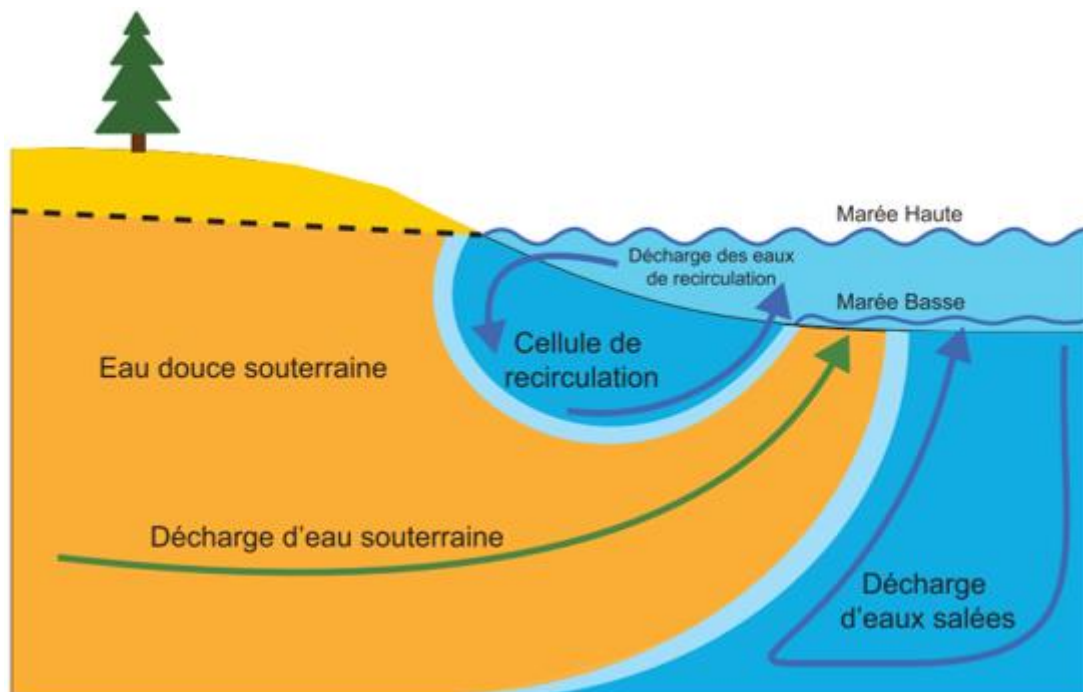


Figure 2. Schématisation des différentes composantes possibles des SGD en milieu côtier tirée de Sirois (2018).

Plusieurs méthodes peuvent être employées afin de quantifier les décharges, notamment l'utilisation de traceurs radiogéniques (i.e. les isotopes du radium et le radon 222), la mesure d'écoulement (de l'anglais *seepage meters*) ou encore le calcul de l'écoulement selon la loi de Darcy (Burnett *et al.*, 2003, 2006 ; Peterson *et al.*, 2008). Dans la littérature, il est recommandé de combiner plusieurs méthodes car chacune apporte des informations complémentaires (UNESCO, 2004). Dans ce projet, nous avons combiné deux approches, une géochimie avec l'utilisation du radon et l'autre hydrogéologique. La méthode du radon 222 (^{222}Rn) consiste en une approche géochimique. Le ^{222}Rn est un gaz noble radioactif issu de la désintégration directe du radium 226 (^{226}Ra) et, ultimement, de la désintégration de l'uranium 238 (^{238}U). Ce dernier étant abondant dans le substrat géologique et en raison de

leurs échanges limités avec l'atmosphère, les eaux souterraines se retrouvent enrichies en ^{222}Rn . À l'opposé, les eaux de surface ont généralement une faible activité en ^{222}Rn en raison du dégazage rapide vers l'atmosphère. Ainsi, le ^{222}Rn est fréquemment utilisé comme traceur naturel des eaux souterraines (Burnett *et al.*, 2006 ; Burnett et Dulaiova, 2003 ; Chaillou *et al.*, 2018 ; Charette *et al.*, 2013 ; Wu *et al.*, 2013), ou encore comme chronomètre naturel lorsque les valeurs de l'équilibre séculaire sont connues. Par ailleurs, la loi de Darcy repose plutôt sur une approche hydrologique et consiste traditionnellement à définir le flux d'eau souterraine résultant de la mesure des gradients hydrauliques du système (Burnett *et al.*, 2006). Les principes de la loi de Darcy sont donc fréquemment appliqués afin d'estimer les flux provenant de SGD (Burnett *et al.*, 2006 ; Chaillou *et al.*, 2016, 2018 ; Huettel *et al.*, 1996 ; Santos *et al.*, 2009a ; Smith et Nield, 2003 ; Taniguchi et Iwakawa, 2004).

Le passage des eaux souterraines dans les sédiments influence directement leurs caractéristiques biogéochimiques. Comme les systèmes fortement perméables facilitent l'advection des eaux souterraines dans les sédiments, la présence d'horizons riches en MO aux sein de ces sédiments pourrait favoriser la mobilisation de composés organiques dissous. Dans le cas d'aquifères en milieu côtier, ces eaux chargées en solutés peuvent se mélanger aux eaux de recirculation récemment advectées pour ensuite atteindre l'océan côtier, influençant ainsi la chimie des eaux côtières. Ces zones de décharges d'eau souterraine sont d'ailleurs considérées comme de véritables réacteurs biogéochimiques (Anchutz *et al.*, 2009). Les SGD peuvent donc constituer des composantes clés des cycles biogéochimiques des écosystèmes côtiers, notamment en raison de leurs apports en nutriments et en MOD (Moore, 2010). La contribution des eaux de surface aux flux de MOD terrigène vers l'océan côtier a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies (Abril *et al.*, 2002 ; Chen et Gardner, 2004 ; Happ *et al.*, 1977 ; He *et al.*, 2010 ; Mantoura et Woodward, 1983 ; Raymond et Oh, 2007). À l'opposé, la contribution des eaux souterraines au flux de MOD vers l'océan côtier demeure peu connue, bien que de plus en plus de chercheurs se penchent maintenant sur le sujet (Hosono *et al.*, 2012 ; Kim et Kim, 2017 ; Maher *et al.*, 2013 ; Moore, 2010 ; Robinson *et al.*, 2018 ; Webb *et al.*, 2019). Or, dans certains systèmes, la contribution des eaux souterraines peut largement influencer la biogéochimie de l'océan côtier, affectant

ainsi notamment la productivité primaire et les bilans C des écosystèmes côtiers (Burnett *et al.*, 2003 ; Johannes, 1980). De plus, dans un contexte de changements climatiques, il importe de mieux comprendre le comportement et le devenir de la MOD terrigène dans le continuum continent-océan puisque celle-ci joue un rôle essentiel dans plusieurs cycles biogéochimiques, notamment dans le cycle global du C (Barrón et Duarte, 2015 ; Wagner *et al.*, 2020).

LES PALÉOSOLS : SOURCES POTENTIELLES DE MOD POUR L'OCÉAN CÔTIER

La fonte de l'inlandsis laurentidien et du complexe de calottes glaciaires appalachiennes dans l'est du Canada a provoqué une variation du niveau marin depuis l'Holocène, expliquée par le redressement isostatique de la croûte continentale (Barnett *et al.*, 2017, 2019 ; Casse *et al.*, 2017 ; Gehrels *et al.*, 2004 ; Rémillard *et al.*, 2016). Ainsi, les zones situées près de ce qui fut le centre des masses glaciaires, telles que les berges de l'estuaire du Saint-Laurent, subissent un soulèvement isostatique progressif depuis les derniers 3000 ans (Barnett *et al.*, 2019), alors que les zones situées plus à l'est telles que les Îles-de-la-Madeleine et les maritimes subissent plutôt une subsidence qui résulte en une transgression marine (Barnett *et al.*, 2017, 2019 ; Gehrels *et al.*, 2004). Ces transgressions marines instaurent des conditions non viables pour la végétation terrestre établie sur le littoral, favorisant ainsi la formation de paléosols. Un paléosol peut être défini comme un horizon de sol riche en matière organique qui témoigne des conditions environnementales dans lesquelles la végétation qui les forme s'est développée (Tabor et Myers, 2015). Lorsque localisés en zone côtière, ces paléosols peuvent se retrouver ensevelis sous des sédiments côtiers au fil du temps. Par ailleurs, la présence de paléosols a été relevée dans certaines zones côtières dans l'est du Québec, notamment aux Îles-de-la-Madeleine (Couturier *et al.*, 2016 ; Sirois *et al.*, 2018) et en Gaspésie (Barnett *et al.*, 2019). Les paléosols sont principalement constitués de MO terrigène réfractaire, les composés plus labiles ayant été mobilisés plus rapidement. Tant en milieu marin que continental, ces paléosols peuvent se retrouver dans des zones saturées en eau où l'écoulement progressif des eaux porales peut provoquer leur lessivage, favorisant la mobilisation de composés organiques dissous. Ainsi,

il est suggéré que la présence de paléosol en milieu côtier influence les flux de matière organique dissoute, pouvant ainsi affecter la biogéochimie de l'océan côtier (Couturier *et al.*, 2016 ; Sirois *et al.*, 2018 ; Qi *et al.*, 2018 ; Linkhorst *et al.*, 2017). Dans le contexte actuel de changements climatiques, il importe d'autant plus de comprendre le rôle des systèmes côtiers transgressifs sur les bilans de C locaux et globaux. Or, la distribution et la contribution de ce type de systèmes demeurent peu connues à ce jour.

CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

Les méthodes utilisées afin de caractériser la MOD et d'en définir l'origine reposent généralement sur l'utilisation de traceurs ou encore la caractérisation moléculaire de la MOD. Il importe toutefois de bien identifier et caractériser les possibles sources de MOD du système à l'étude afin d'assurer la robustesse de l'analyse. Les principales méthodes utilisées afin de caractériser la MOD sont :

⇒ La mesure de la lignine comme traceur des sources terrigènes de MOD. La lignine est une macromolécule organique fortement présente dans la végétation terrestre puisque l'ensemble des plantes vasculaires, herbacées et ligneuses en produisent. Au contraire, les plantes aquatiques sont pauvres en lignine. Ainsi, la mesure de la lignine permet d'identifier la contribution de la MO terrigène par rapport à la MO marine. L'analyse de la lignine est généralement réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) à la suite d'une oxydation de la lignine en présence d'oxyde de cuivre (III). Au cours de l'oxydation, les échantillons qui ont une forte composante terrigène produisent alors différents phénols et acides dérivés de la lignine et de la cutine. À l'opposé, les échantillons plutôt marins produisent des acides benzoïques et des dérivés d'acides aminés (Goñi et Hedges, 1995 ; Goñi et Montgomery, 2000). La lignine est ainsi fréquemment utilisée comme traceur de la MOD terrigène dans les études qui s'intéressent à l'origine de la MOD (Benner, 2004 ; Goñi et Hedges, 1995 ; Gordon et Goñi, 2003 ; Hopkinson *et al.*, 1998).

- ⇒ L'analyse de la signature isotopique ^{13}C du COD ($\delta^{13}\text{C-COD}$), qui consiste à utiliser la signature $\delta^{13}\text{C-COD}$ comme traceur de l'origine de la MOD. Il est possible de simultanément analyser la $\delta^{13}\text{C-COD}$ et la concentration en COD à l'aide d'un analyseur à C organique total (TOC) muni d'une trappe à CO_2 et couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (IRMS) selon la méthode développée par Lalonde *et al.* (2014). La signature $\delta^{13}\text{C-COD}$ du COD terrigène varie généralement de -28 à -25 ‰, alors que la signature $\delta^{13}\text{C-COD}$ du COD marin varie de -19 à -24 ‰ (Hedges *et al.*, 1997).
- ⇒ L'utilisation d'indices d'absorbance de la matière organique dissoute colorée (CDOM pour *chromophoric dissolved organic matter*) permet de soustraire de l'information quant aux caractéristiques moléculaires de la MOD et, par conséquent, renseigne sur son origine. Les mesures d'absorption sont réalisées par spectrophotométrie UV-visible par balayage des longueurs d'onde variant de 220 à 800 nm, puis l'absorbance de l'échantillon est déterminée à partir de son absorption selon la loi de Beer-Lambert. Un premier indice d'absorbance repose sur l'absorbance du CDOM à 375 nm ($a_{\text{CDOM}(375)}$), qui constitue un indice de la quantité de MOD dans le système (Couturier *et al.*, 2016). Finalement, le ratio de pentes spectrales (S_R) est calculé en divisant la pente spectrale entre 275 et 295 nm par la pente spectrale entre 350 et 400 nm. L'indice S_R renseigne sur la masse moléculaire moyenne de la MOD, alors que des valeurs plus élevées sont généralement associées à des composés de plus faible masse moléculaire. Un indice S_R plus faible est davantage associé à une MOD terrigène (Helms *et al.*, 2008 ; Stedmon et Nelson, 2015).
- ⇒ L'utilisation d'indices de fluorescence de la MOD fluorescente (FDOM pour *fluorescent dissolved organic matter*) renseigne également sur l'origine de la MOD et nécessite l'obtention du spectre de fluorescence de la MOD par fluorimétrie entre les longueurs d'onde d'émission (λ_{Em}) variant de 220 à 600 nm et entre les longueurs d'onde d'excitation (λ_{Ex}) variant de 220 à 450 nm. Cinq principaux pics de fluorescence sont identifiés par Coble (1996), nommés pics A ($\lambda_{\text{Em}} \sim 380\text{-}460$ nm, λ_{Ex}

~260 nm), B (λ_{Em} ~310 nm, λ_{Ex} ~275 nm), C (λ_{Em} ~420-480 nm, λ_{Ex} ~350 nm), M (λ_{Em} ~380-420 nm, λ_{Ex} ~312 nm) et T (λ_{Em} ~340 nm, λ_{Ex} ~275 nm). Les pics A, M et C sont principalement associés à une MOD terrigène alors que les pics B et T sont associés à des composés de type protéines et donc à la MOD autochtone (Coble 1996, 2007). L'indice biologique (BIX pour *biological index*) correspond au rapport entre l'intensité de fluorescence à une longueur d'onde d'émission (λ_{Em}) de 380 nm et celle à une λ_{Em} variant entre 420 et 435 nm, le tout à une longueur d'onde d'excitation (λ_{Ex}) de 310 nm. Le BIX renseigne sur la présence de MOD fraîchement produite dans le système, avec des valeurs plus importantes étant généralement associées une MOD autochtone. Dans le même ordre d'idée, l'indice d'humification (HIX pour *humification index*) correspond au rapport de l'intensité de fluorescence entre les λ_{Em} de 435 à 480 nm et celle d'une λ_{Em} entre 300 et 345 nm, à une λ_{Ex} de 254 nm. Le HIX correspond au degré d'humification de la MOD, avec des valeurs plus élevées associées un degré d'humification plus important et, donc, à une MOD terrigène. Finalement l'index de fluorescence (FI pour *fluorescence index*) correspond au rapport entre l'intensité de fluorescence de la MOD à une λ_{Em} de 450 nm par rapport à celle à une λ_{Em} de 500 nm, et à une λ_{Ex} de 370 nm. Le FI constitue un indice de l'origine de la MOD terrigène ou autochtone.

Dans la présente étude, la caractérisation de la MOD est principalement basée sur les indices issus de l'analyse de l'absorbance et de la fluorescence de la CDOM. Cette méthode a été privilégiée en raison de la simplicité d'échantillonnage et de la disponibilité des appareils analytiques. Les indices sélectionnés sont présentés dans le Tableau 1 de l'article qui suit.

OBJECTIFS

La présente étude porte sur les apports de MOD terrigène à l'océan côtier ainsi que sur l'impact des transgressions marines sur les bilans de C des écosystèmes aquatiques côtiers. **L'objectif général du projet consiste à définir les impacts de la présence de**

paléosols associés à une transgression marine sur les flux de MOD à l'océan côtier. Plus spécifiquement, la recherche vise à :

- 1) Déterminer les débits de SGD (Q) et évaluer les composantes hydrologiques du système en combinant une approche hydrogéologique (loi de Darcy) et une approche géochimique (activité en ^{222}Rn) ;
- 2) Estimer les flux de COD provenant de la SGD en se basant sur les concentrations en COD mesurées dans la zone de décharge et sur les valeurs de Q calculées ;
- 3) Caractériser la MOD à partir de la signature optique de la CDOM de la zone de décharges et des sources environnantes potentielles afin d'identifier l'origine de la MOD retrouvée dans la zone de décharge et ainsi d'évaluer l'impact de la présence du paléosol.

Nous supposons que les valeurs de Q évolueraient en fonction de la dynamique tidale du système. De plus, la présence d'un paléosol (Barnett *et al.*, 2019) sous les sédiments perméables de la zone intertidale saturée en eau influencerait les concentrations en COD dans la zone de décharge et, dès lors, les flux de MOD vers l'océan côtier. Finalement, nous supposons que la MOD de la zone de décharge indiquerait essentiellement les caractéristiques optiques d'une vieille matière organique terrigène, toujours en raison du paléosol (~2000 ans cal, datation au ^{14}C ; Barnett *et al.*, 2019).

Bien qu'encore peu étudié à ce jour, le site de la flèche de sable de Saint-Siméon-de-Bonaventure (QC, Canada) est un emplacement unique pour répondre à ces questions pour plusieurs raisons. D'abord, la flèche de sable est constituée de sédiments grossiers et donc perméables, permettant ainsi à l'eau d'être advectée dans le sédiment. De plus, la présence d'un paléosol tourbeux et forestier est observée sous le sédiment perméable (Barnett *et al.*, 2019). Ce paléosol résulte d'une augmentation récente du niveau marin en lien avec l'ajustement isostatique qui s'opère depuis l'Holocène dans l'est du Canada (Barnett *et al.*, 2019). Le tout repose sur un horizon d'argiles glaciomarines qui limitent l'advection des eaux porales au-delà de cet horizon. Cette stratigraphie bien définie des horizons sédimentaires

permet d'étudier une dynamique complexe à une échelle plus restreinte que les sites d'études habituellement sélectionnés pour les recherches sur les SGD. La flèche de sable est soumise à un régime variant de micro à mésotidal (Long, 2005).

On ne détient que peu d'information sur l'influence des paléosols formés à la suite de transgressions marines sur les bilans C des écosystèmes aquatiques côtiers. Or, la MOD terrigène est généralement reconnue pour contribuer largement aux apports de MOD vers l'océan côtier, avec une amplitude estimée entre 0,2 et $1,0 \times 10^{15}$ g C \cdot an $^{-1}$ (Benner, 2004 ; Hopkinson *et al.*, 1998). De plus, on observe un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique envers le rôle des SGD sur la biogéochimie de l'océan côtier, bien qu'on ne détienne que peu d'exemples de systèmes presque entièrement composés d'eau de recirculation marine, comme c'est le cas pour la flèche de Saint-Siméon-de-Bonaventure. Le site sélectionné présente donc des caractéristiques intéressantes et uniques afin de répondre aux objectifs de la recherche.

CONTRIBUTION DE L'AUTEUR ET PUBLICATIONS

Le chapitre de ce mémoire est présenté sous forme d'article scientifique rédigé en anglais et intitulé « *Can paleosols act as a source of dissolved organic matter to subterranean estuaries ? Example of a transgressive system on the St. Lawrence shore* ». Cet article sera soumis le 5 décembre 2020 dans le cadre d'un numéro spécial sur les estuaires souterrains du journal *Frontiers in Marine Science* pour lequel le résumé que j'ai déposé a été présélectionné.

Toutes les données présentées dans le cadre de ce mémoire sont issues de deux campagnes d'échantillonnage réalisées sur la flèche de Saint-Simon-de-Bonaventure du 17 au 20 juillet 2018 et du 1^{er} au 5 juillet 2019. J'ai organisé et participé aux deux campagnes de terrain. Les analyses de COD et d'azote total dissous (TDN) ont été réalisées par Claude Belzile à l'Institut des Sciences de la Mer. Les analyses de fer (Fe) dissous ont été réalisées par Joannie Cool. Les échantillons de ^{222}Rn ont été analysés par Abigaëlle Dalpé-Castillou, Antoine Biehler, Gwénaëlle Chaillou et moi-même. J'ai analysé la totalité des échantillons

(>65) de CDOM par spectrophotométrie UV-vis et par fluorimétrie à l'UQAR. Les analyses particulières ont été réalisées dans les installations du Laboratoire de géochimie des isotopes stables légers (GEOTOP-UQAM, Montréal, QC, Canada). J'ai également rédigé ce mémoire. Gwénaëlle Chaillou a contribué à la rédaction et à la révision de l'article, et Laure Devine et Yves Gélinas ont révisé l'anglais de l'article. Comme l'article n'était pas soumis au moment de la correction de ce mémoire, les commentaires des membres du jury ont pu y être intégrés. J'ai produit l'ensemble des figures présentées dans ce mémoire, à l'exception de la figure de localisation du site d'étude et du profil DGPS, produits par Simon Massé puis modifiés par moi-même, et des figures statistiques, produites par Gwénaëlle Chaillou.

Au cours de ma maîtrise, j'ai également participé à trois missions hivernales (2018 à 2020) dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent dans le cadre du programme Odyssée Saint-Laurent à bord du NGCC Amundsen. Mon objectif à bord consistait prélever des échantillons d'eau pour l'analyse du COD, de la signature ^{13}C du COD ($\delta^{13}\text{C}$ -COD) et de la CDOM. J'ai traité au laboratoire la plupart de ces échantillons (COD et CDOM particulièrement) et aidé à construire la base de données de ce programme. Ces échantillons serviront à réaliser un suivi de la distribution et des concentrations en MOD dans le système du Saint-Laurent. Une partie des résultats a été présentée par affiche scientifique lors de la rencontre scientifique annuelle de Québec-Océan tenue en novembre 2018 (Montero-Serrano, J.-C., Winkler, G., Boivin-Rioux, A., Hébert, A.-J., Cabrol, J., Bluteau, C., Chaillou, G., Tremblay, J.É., Gosselin, M., Bourgault, D., Dumont, D., Gélinas, Y., Galbraith, P.S., Xie, H., Rochon, A., Starr, M., St-Onge, G., Forest, A. et Fraboulet, E., *Caractérisation des conditions océanographiques hivernales du Saint-Laurent – Synthèse des premiers résultats de la mission Odyssée Saint-Laurent*, 5-6 novembre 2018, RSA de Québec-Océan 2018, Rivière-du-Loup [Québec, Canada]).

CHAPITRE 1
IMPACT DES TRANSGRESSIONS MARINES SUR LA MATIÈRE
ORGANIQUE DISSOUE PROVENANT D'UNE DÉCHARGE D'EAU
SOUTERRAINE VERS L'OCÉAN CÔTIER

1.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE

L'est du Canada est sujet à une augmentation du niveau de la mer depuis la fin de l'Holocène. Cette augmentation est principalement associée à un ajustement isostatique et a provoqué des transgressions marines, lesquelles ont généré une submersion de la végétation terrigène établie le long de la côte nord-est de l'Amérique du Nord. Au fil du temps, la matière organique (MO) terrigène associée à cette végétation côtière est susceptible de former des horizons composés d'anciens sols organiques appelés paléosols. Ces paléosols sont souvent enfouis sous des sédiments côtiers tels que le sable et les galets, lesquels ont une perméabilité élevée qui permet l'advection d'eau dans les sédiments et les paléosols. Par conséquent, les paléosols peuvent constituer une source de vieille MO terrigène pour l'océan côtier et sont donc susceptibles d'influencer sa biogéochimie à une échelle locale, voir régionale, en affectant non seulement les bilans carbone, mais également les processus biogéochimiques en cours dans le système. La présente étude se concentre sur la dynamique tidale des flux de matière organique dissoute (DOM) mobilisée à partir d'un paléosol localisé sous les sédiments d'une flèche de sable située dans la Baie-des-Chaleurs (QC, Canada). Les trois principaux objectifs consistent à : 1) déterminer les débits de décharge d'eau souterraine provenant de la flèche en utilisant la loi de Darcy ainsi que la mesure de l'activité en ^{222}Rn dans la zone de décharge ; 2) estimer les flux de C organique dissous (COD) du système en utilisant les concentrations en DOC mesurées dans la zone de décharge et les débits de décharge calculés ; et 3) caractériser la MOD de la zone de décharge et des sources environnantes potentielles à partir de leur signature optique (absorbance et fluorescence) afin

de déterminer les sources possibles de MOD pour le système. Les résultats de l'analyse hydrologique obtenus en appliquant la loi de Darcy montrent une forte variation des flux de décharge d'eau souterraine, avec des valeurs passant de $0 \text{ cm}\cdot\text{j}^{-1}$ à marée haute à $106 \text{ cm}\cdot\text{j}^{-1}$ à marée descendante. Le suivi de l'activité en ^{222}Rn dans la zone de décharge a permis d'établir que la contribution des eaux riches en ^{222}Rn aux débits de décharge d'eau souterraine obtenus selon la loi de Darcy varie de 13 à 31 %. Les résultats de l'analyse du ^{222}Rn suggèrent également la présence de deux cellules distinctes d'eau souterraine qui proviennent toutes deux de la recirculation d'eau de mer dans la flèche de sable et illustrent la complexité de la relation entre la variation du niveau de marée et la décharge des eaux souterraines. Les flux de COD provenant de la décharge d'eau souterraine sont estimés à $391,3 (\pm 100,2)$ et $360,0 (\pm 423,5) \text{ mmol C}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ en 2018 et 2019, respectivement. Bien qu'il demeure encore difficile d'établir le lien en les flux de MOD et la présence du paléosol sous la flèche de sable, les résultats démontrent une nette différence entre les propriétés optiques de la MOD de la zone de décharge et celles des sources environnantes potentielles. En effet, l'analyse optique de la MOD de la zone de décharge révèle un fort caractère terrigène, une haute aromaticité et un important degré d'humification, suggérant ainsi que la présence du paléosol influence les caractéristiques optiques de la MOD dans la zone de décharge. Les résultats soulignent le rôle complexe des paléosols localisés en zone intertidale sur les flux de MOD et les caractéristiques optiques de l'océan côtier, et ils soulignent la nécessité de mieux quantifier l'impact des systèmes côtiers transgressifs sur les bilans de C régionaux et locaux.

Ce premier article, intitulé « *Can paleosols act as a source of dissolved organic matter to subterranean estuaries ? Example of a transgressive system on the St. Lawrence shore* », sera soumis dans le cadre d'une édition spéciale sur les estuaires souterrains du journal *Frontiers in Marine Science*. Je suis la première auteure de cet article, suivie de Gwénaëlle Chaillou (Pr.), qui a contribué à l'échantillonnage sur le terrain, aux analyses de ^{222}Rn , à la rédaction et à la révision de cet article.

Les résultats de cette maîtrise ont également été présentés lors de différents congrès sous forme de présentations orales ou par affiche, telle qu'énumérée ci-dessous :

Présentations par affiche :

Anne-Josée Hébert, Abigaëlle Dalpé-Castillou, Gwénaëlle Chaillou et Yves Gélinas, *Behavior of SGD-derived DOM fluxes to coastal ocean*, 12-17 août 2018, Goldschmidt 2018, Boston (Massachusetts, USA).

Anne-Josée Hébert, Abigaëlle Dalpé-Castillou, Gwénaëlle Chaillou et Yves Gélinas, *Behavior of SGD-derived DOM fluxes to coastal ocean*, 5-6 novembre 2018, RSA de Québec-Océan 2018, Rivière-du-Loup (Québec, Canada).

Présentation orale :

Anne-Josée Hébert, Yves Gélinas et Gwénaëlle Chaillou, « *Groundwater-derived Terrigenous Dissolved Organic Matter Fluxes to Coastal Ocean* », XV International Estuarine Biogeochemistry Symposium, 4-5 juin 2019, Vigo (Galice, Espagne).

1.2 CAN PALEOSOLS ACT AS A SOURCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER TO SUBTERRANEAN ESTUARIES? EXAMPLE OF A TRANSGRESSIVE SYSTEM ON THE ST. LAWRENCE SHORE

Anne-Josée Hébert^{1,2} et Gwénaëlle Chaillou^{1,2}

¹ Institut des Sciences de la Mer, Université du Québec à Rimouski, 310 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, Canada, G5L 2Z9.

² Regroupement Québec-Océan, Pavillon Alexandre-Vachon, Université Laval, 1045 Avenue de la Médecine, local 2078, Québec, Québec, Canada, G1V 0A6.

1.3 INTRODUCTION

Eastern Canada has been subject to a sea-level rise since the Late Holocene (Gehrels et al., 2004; Rémillard et al., 2016; Barnett et al., 2017, 2019; Casse et al., 2017). This rise comes from two distinct processes, the first being the global sea-level rise associated with climate change and the second being the post-glacial rebound of Earth's crust since the last glaciation in North America (Gehrels et al., 2004; Henton et al., 2006; Rémillard et al., 2016; Casse et al., 2017; Barnett et al., 2019). The isostatic adjustment resulted in subsidence processes in eastern Canada affecting regions located on the outskirts of what was once the Laurentide Ice Sheet (Rémillard et al., 2016; Barnett et al., 2019). This recent sea-level rise has caused a marine shoreline transgression across northeast North America, resulting in the submersion of terrestrial vegetation on the coast (Barnett et al., 2019). Terrigenous organic matter (OM) is thus likely to be progressively buried in place by coastal sediments, leading to the formation of paleosols in intertidal zones. Coastal paleosols provide information about past environmental conditions (Barnett et al., 2017, 2019) and may also alter the biogeochemical cycles of the dissolved species in water-saturated ecosystems (Tabor and Myers, 2015).

Terrigenous OM is a major source of phosphorus, nitrogen, and carbon to coastal ocean, affecting its biogeochemistry and the primary productivity of its ecosystems (McCoy et Corbett, 2009 ; Oh *et al.*, 2017 ; Santos *et al.*, 2015 ; Stedmon et Nelson, 2015 ; Wagner *et al.*, 2020 ; Ward *et al.*, 2017 ; Webb *et al.*, 2019 ; Zhou *et al.*, 2017). Although the

contribution of submarine groundwater discharge (SGD) to OM fluxes remains poorly understood to this day mainly because of the natural fluctuation in-between and within the physical and chemical characteristics of the systems, recent advances in technologies and techniques have allowed scientists to better understand the impacts of SGD on the chemistry of the coastal water (Burnett and al., 2003, 2006; Mulligan and Charette, 2006; McCoy and Corbett, 2009; Santos and al., 2009a; Povinec and al., 2012; Wu and al., 2013; Srinivasamoorthy and Saravanan, 2018). The term SGD is defined as any pore water flow towards the coastal ocean, regardless of its salinity, and it thus includes seawater recirculation driven by tidal pumping or a pressure gradient through subterranean estuaries (STE; Burnett *et al.*, 2003 ; Rodellas *et al.*, 2017 ; Santos *et al.*, 2012). STEs are considered as key ecosystems along the groundwater-seawater continuum for biogeochemical processes such as nutrient and carbon cycles (Beck *et al.*, 2007; Anschutz *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009a; Moore, 2010; Chaillou *et al.*, 2014, 2016; Couturier *et al.*, 2016). Solutes vary in nature and in concentration through STE according to production, transformation, and removal processes along the flow path, which mostly depend on the subsurface redox conditions (Moore, 1999; Charette and Sholkovitz, 2002; Charette and al., 2005; Sirois and al., 2018). The sources and fate of solutes within STEs are still poorly understood, especially regarding terrigenous dissolved organic matter (DOM), and these must be investigated at a site-specific scale to better understand the biogeochemistry of coastal oceans (Burdige, 2005; Beck *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2009b; Kim *et al.*, 2013; Seidel *et al.*, 2014; Couturier *et al.*, 2016; Linkhorst *et al.*, 2017; Sirois *et al.*, 2018).

Different parameters can be used to investigate the source and fate of DOM in STEs. Dissolved organic carbon (DOC) is a major component of DOM, so it can be used to analyze the behavior of DOM and evaluate its potential impact on coastal ecosystems. Several studies have investigated the behavior of DOC along the groundwater flow path (Goni and Gardner, 2003; Beck and al., 2007; Santos and al., 2009a; Kim and al., 2013; Couturier and al., 2016; Qi and al., 2018; Sirois and al., 2018). Both conservative (Beck *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2013) and non-conservative (Goni and Gardner, 2003; Santos *et al.*, 2009a; Chaillou *et al.*, 2016; Couturier *et al.*, 2016) behaviors have been observed for DOC, suggesting a high variability

of production and removal processes between and within each system. However, we still have little understanding of the sources and outcome of DOM in STEs. Some studies have shown that marine particles were the main source of OC in high-energy meso to macro tidal STEs (Anschutz et al., 2009; Kim et al., 2012) while others showed evidence that terrigenous DOM—more precisely humic-like organic compounds—was dominant, as for example in the microtidal sandy Martinique Beach (Couturier et al., 2016; Qi et al., 2018; Sirois et al., 2018). Furthermore, Kim and Kim (2017) revealed the importance of SGD-derived terrigenous OM in controlling the optical properties of coastal waters off a volcanic island in Jeju (Korea), and its impacts on coastal ecosystems, more specifically on corals and marine microorganisms. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) is the DOM fraction able to absorb light and can provide information on the DOM's origin based on several indicators obtained from absorbance spectra. Similarly, fluorescent dissolved organic matter (FDOM) is the fraction of CDOM that has the ability not only to absorb light, but also to emit back fluorescent radiation. Fluorescence can be used to obtain excitation-emission matrices (EEM) that provide indications on the origin and composition of the FDOM. Both CDOM and FDOM are commonly used to estimate DOM sources in coastal ocean (Coble, 1996, 2007; Helms and al., 2008; Fichot and Benner, 2011; Stedmon and Nelson, 2015; Hansen and al., 2016; Zhou and al., 2017). More recently, they have been also tested in inland (Shen et al., 2015) and coastal groundwater (Kim et al., 2012, 2013; Couturier et al., 2016; Qi et al., 2018).

The source and the behavior of DOM profoundly affect the optical and biogeochemical processes in coastal waters. Despite the recognized ecological and environmental importance of CDOM in surface water, little attention has been devoted to understanding and quantifying CDOM in STEs, more specifically in transgressive coastal systems. In the present study, we focused on the optical properties of CDOM in the discharge zone of a sand spit located in Chaleur Bay (Quebec, Canada) that formed over a paleosol as a result of recent seawater transgression. The main goal was to determine whether this old buried organic horizon is still a source of DOM for the sand spit's SGD. More specifically, we aimed to quantify SGD-derived DOC fluxes and to characterize the origins and transformations of paleosol-derived

DOM. We combined hydrogeological, geochemical, and optical approaches to explore how paleosols contribute to release DOM and DOC in consideration of local tidal effects.

1.4 MATERIAL AND METHODS

1.4.1 Study site

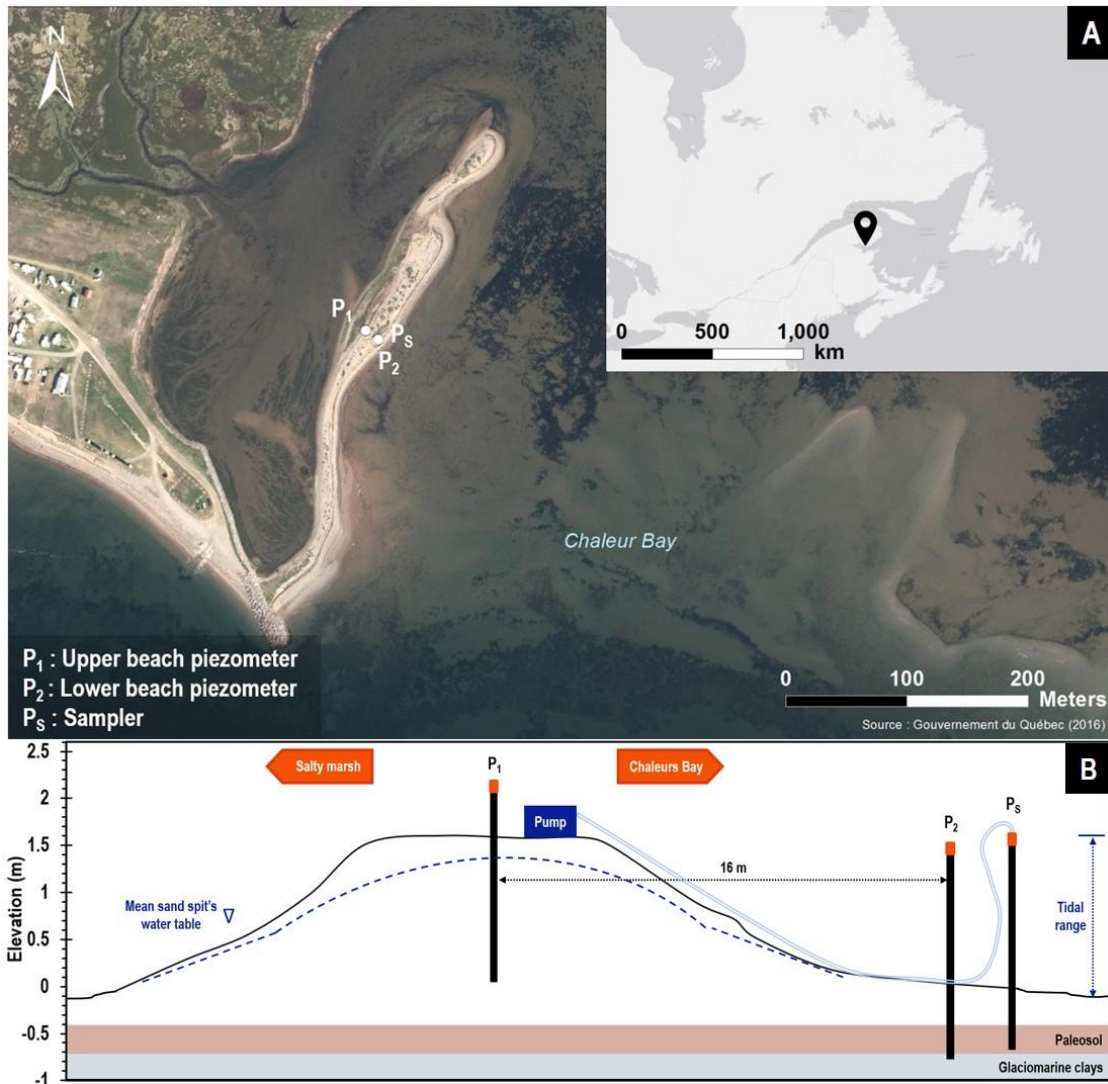


Figure 3. Aerial photography of the study site showing the experimental set up (A) and an illustration of the sand spit's elevation according to the DGPS profile and experimental sand up (B).

This study was conducted on a sand spit located in St-Siméon-de-Bonaventure (Quebec, Canada) (Figure 3A). There is a salt marsh to the northwest of the sand spit and the sand spit

itself is surrounded by seawater. The sand spit is composed of coarse sands and pebbles overlying an old organic-rich soil horizon and glaciomarine clays located at a depth varying between 20 and 60 cm in the intertidal zone. The sediments found in the intertidal zone released a strong smell of sulphur and appeared colored from dark grey to black, suggesting that the penetration of oxygen in the subsurface sediments is very limited. Barnett and al. (2019) recently dated the OM from this paleosol to over 2000 cal a BP, as revealed by ^{14}C dating of lignose fragments and conifer needles. According to the authors, the paleosol is associated with the recent sea-level rise that has been observed in eastern Canada since the Late Holocene. The relative sea level in St-Siméon-de-Bonaventure rose from -3 to -1.5 m from -1000 to 500 years CE and has risen at a mean rate of $0.93 (\pm 1.25) \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$ over the past 500 years (Barnett et al., 2019). The sand spit had a maximum elevation of 1.6 m according to Differential Global Positioning System (DGPS) measurements (Figure 1B) and an approximate width and length of 25 and 425 m, respectively. The sand spit was in the intertidal zone and the mean tidal range during the study was $1.00 (\pm 0.37) \text{ m}$. The tidal dynamic is characteristic of semi-diurnal tides with low amplitudes varying from a microtidal to mesotidal scale. The tidal range varies from 1.53 m at neap tide to 2.16 m during spring tide, with mixed semidiurnal tides (Long, 2005).

1.4.2 Determination of discharge rates

Two piezometers were inserted into the sand spit: one at the top of the sand spit (P_1) and one at the flexure of the beach (P_2) (Figure 3). The piezometers were made from 3.8 cm ID PVC pipe with a 30 cm long screened end. The piezometers extended $\sim 1 \text{ m}$ below the beach surface so that the screened bottom end was always below the water table. Automated pressure loggers (HOBO, U20-001-01) were inserted into the piezometers to monitor water-level variations every 5 min from 17–20 July 2018 and 1–5 July 2019. The piezometers were separated by 11 m in 2018 and by 16 m in 2019. Water table levels were corrected using barometric pressure from a logger located at the study site and were used to estimate the hydraulic gradient component perpendicular to the shore. A permanent water-level station located 25 km from the study site on the southern shore of the bay (Government of Canada;

Belledune, New Brunswick; instrument #2145; tides.gc.ca) was used for the tide level reference. In addition, permeability measurements ($N = 10$) were conducted using a Guelph permeameter to estimate local hydraulic conductivity of the unsaturated surficial sandy sediment. Hydraulic conductivity was assumed to be homogeneous for the paleosol and permeable sediment layers. Based on Darcy's law, and assuming the hydraulic gradient component parallel to the coastline is null, groundwater fluxes from the sand spit's aquifer (q , in cm d^{-1}) were calculated as :

$$q = K \times \text{grad}H \quad (1)$$

where K is the hydraulic conductivity of sand spit sediment and $\text{grad}H$ is the hydraulic gradient component perpendicular to the shoreline calculated between P_1 and P_2 . The q values were multiplied by the estimated vertical surface of the sand spit aquifer to determine the volumetric SGD rates (Q , in $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

1.4.3 Water and sediment collection

SGD samples were collected from a 1.2 m PVC pipe (P_S) inserted into sediments (Figure 3) to a depth of 50 cm below the surface. The PVC pipe was sealed at the base and equipped with a 0.3 m long screen at the bottom. P_S was installed at least 24 h before water collection to allow the system to stabilize. Water in the PVC pipe was continuously pumped at an approximate flow rate varying from 0.2 to 0.8 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ through a Teflon tube into an on-line flow cell where temperature and salinity were monitored with a calibrated multiparametric probe (YSI-600QS). However, the probe malfunctioned in 2018, so we were not able to measure salinity. A 12 h survey was first done on 19 July 2018 during which samples for DOC, total dissolved nitrogen (TDN), dissolved Fe, and ^{222}Rn were collected every 60 min and CDOM was collected every 30 min. Samples were collected during a second survey on 3–4 July 2019 for CDOM, DOC, TDN, Fe, and ^{222}Rn analysis every 60 min during 24 h. Duplicate DOC and TDN samples collected at the outlet of the Teflon tube using clean 60 mL polypropylene syringes and were directly filtered through combusted 0.7 μm glass fiber filters. Samples were acidified using high purity HCl (36.5-38.0%) to $\text{pH} < 2$ in borosilicate EPA tubes with PTFE caps and stored in the dark at 4°C until analysis. CDOM and dissolved

Fe samples were pumped through the Teflon tube and directly filtered using a Millipore Opticap[®] XL4 capsule with a Durapore[®] membrane of 0.22 μm connected to the outlet of the tube. CDOM samples were stored in clean glass tubes in the dark at 4°C prior to analysis. Dissolved Fe samples were stored in 15 mL Falcon[®] tubes and the analyze of Fe (III) and Fe(II) was realized on site. If not analyzed immediately, dissolved Fe samples were acidified to $\text{pH} < 2$ and stored at 4°C prior to total dissolved Fe analysis. ²²²Rn samples were collected into 2 L polyethylene terephthalate bottles that were tightly sealed until analysis. We also systematically sampled DOC, TDN, dissolved Fe, ²²²Rn activities, CDOM optical properties, and physicochemical parameters from three potential endmembers: groundwater from the sand spit and surface water from the salt marsh and bay. These three endmembers were selected because of their potential contributions to the SGD and potential impacts on the DOM pool in the discharge zone. Sand spit groundwater samples were collected from P₁ as described for P_s. Water samples from the salt marsh and the bay (sea) were collected 200 to 500 m offshore using a submersible pump connected to an on-line flow cell in the same manner as described for P_s. Finally, sediment and paleosol samples were collected at the flexure of the beach at different depths and stored in polypropylene bags. Samples were frozen at -80°C and lyophilized prior to their analysis.

1.4.4 Chemical analysis

DOC and TDN were analyzed using a total organic carbon analyzer (TOC-V_{cpn}, Shimadzu) combined to a total nitrogen measuring unit (TNM-1, Shimadzu). For DOC, the analytical uncertainties were less than 2% and the detection limit was 0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. For TDN, the analytical uncertainties were below 2% and the detection limit was 0.005 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Fresh acidified deionized water (blank) and standard solution ($1.1 \pm 0.03 \text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}$) were frequently analyzed during measurements to ensure stability of the instrument's performance.

CDOM absorbance in UV-visible spectra (220–800 nm) was measured using a Lambda 850 UV-VIS spectrophotometer (PerkinElmer) fitted with two 1-cm pathlength quartz cuvettes, one used for the reference and one for the sample. Measurements were taken at 1-nm intervals with a scanning speed of 100 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Fresh Milli-Q water was used as blanks and

references during the analysis. The reference water was refreshed every 30 min. Before each analysis, the quartz cuvette was flushed first with 5% HCl, then with Milli-Q water, and finally with the sample. Three absorbance indices ($a_{\text{CDOM}(375)}$ and S_{R}) were calculated. The absorption coefficient $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ (m^{-1}), where λ is the wavelength (nm), was calculated as 2.303 times the absorbance divided by the pathlength of the cuvette (m). The spectral slope ratio (S_{R}) was used as an indicator of the average molecular weight of DOM and was calculated using the spectral slopes between different absorption coefficients, as described in Table 1. CDOM fluorescence was measured using a Varian Eclipse fluorometer and a 1-cm pathlength quartz cuvette. Emission wavelengths (λ_{Em}) ranged from 230 to 600 nm and excitation wavelengths (λ_{Ex}) from 220 to 450 nm, as previously described by Couturier and al. (2016). Before optical analysis, samples were warmed to room temperature. When the absorbance was higher than 0.3 at 254 nm, the sample was diluted to avoid saturating the fluorometer (Miller and McKnight, 2010). Fresh Milli-Q water was used as a blank and absorbance measurements were used to correct the fluorescence data for inner filter effects. All data were corrected for Raman and Rayleigh scattering using freshly deionized water signals. EEMs and fluorescence indices were produced using the eemR package proposed by Massicotte (2019) for R software. We explored the use of different fluorescence indices (BIX, HIX and FI) and EEM peaks (A, C, M, B and T). Peaks C and M were too close on the fluorescence spectra obtained and were therefore considered as one peak, named C/M. Details on their calculation are presented in Table 1. The biological index (BIX), humification index (HIX) and fluorescence index (FI) are used as indicators of the sources and transformation of the DOM, while EEM peaks are mainly associated to major types of organic compounds found in aquatic environments and provide information on DOM sources.

Table 1. Description of absorbance and fluorescence indices and how they are calculated.

	Indice	Calculation	Description
Absorbance	Coefficient of absorption at 375 nm ($a_{CDOM(375)}$)	Correspond to the absorption coefficient measured at 375 nm using this relation : $a_{CDOM}(\lambda) = 2.303A(\lambda)/l$, where $A(\lambda)$ is the absorbance at wavelength λ (dimensionless) and l is the pathlength of the cell used for measurement (m).	Indicator of the quantity of DOM in the system (Couturier et al., 2016).
	Spectral slope ratio (S_R)	Correspond to the spectral slope ratio and is obtained using the ratio of the spectral slope between 275 and 295 nm to that of the spectral slope between 350 and 400 nm as described by Stedmon et al. (2000).	Indicator of the mean molecular weight (MW) of the DOM, higher values being associated to lower MW (Helms et al., 2008).
Fluorescence	Biological index (BIX)	Correspond to the ratio of the fluorescence intensity at an emission wavelength of 380 nm (β peak) to that of the maximum fluorescence intensity at an emission between 420 and 435 nm (α peak), from an excitation at 310 nm.	Indicator of the presence of freshly produced DOM. Higher values (~ 1.0) are associated with fresh, likely microbial DOM while lower values (~ 0.6) are associated to more decomposed OM (Huguet et al., 2009).
	Humification index (HIX)	Correspond to the peak area under emission of 435-480 nm divided by the peak area under emission of 300-345 nm, at an excitation of 254 nm.	Indicator of the degree of humification of soil extracts. Higher values are associated to a higher degree of humification (Huguet et al., 2009).
	Fluorescence index (FI)	Obtained using the ratio of emission intensity at 450 nm to that at 500 nm, from an excitation at 370 nm.	Indicator of the origin of the OM. Higher values (>1.7) are mostly associated to microbial-derived DOM while lower values (<1.5) are associated with terrigenous OM (McKnight et al., 2003).
	Coble's peak A	Peak located at $\lambda_{Em} \sim 380-460$ nm and at $\lambda_{Ex} \sim 260$ nm.	Associated to humic-like compounds, fulvic acid, terrigenous, allochthonous and autochthonous DOM (Coble, 2007).
	Coble's peak B	Peak located at $\lambda_{Em} \sim 310$ nm and at $\lambda_{Ex} \sim 275$ nm.	Associated to tyrosine-like/protein-like compounds, autochthonous DOM (Coble, 2007).
	Coble's peak C	Peak located at $\lambda_{Em} \sim 420-480$ nm and at $\lambda_{Ex} \sim 350$ nm.	Associated to humic-like compounds, terrigenous, anthropogenic, agricultural-derived DOM (Coble, 2007).
	Coble's peak M	Peak located at $\lambda_{Em} \sim 380-420$ nm and at $\lambda_{Ex} \sim 312$ nm.	Associated to marine humic-like compounds, DOM from wastewater and agriculture (Coble, 2007).
	Coble's peak T	Peak located at $\lambda_{Em} \sim 340$ nm and at $\lambda_{Ex} \sim 275$ nm.	Associated to tryptophan-like/protein-like compound, autochthonous DOM (Coble, 2007).

The presence of substantial amounts of dissolved Fe(III) can interfere with the optical properties of CDOM because Fe(III) absorbs both UV and visible radiation (Weishaar et al., 2003; Xiao et al., 2013; Poulin et al., 2014). Dissolved Fe(II) and Fe(III) were measured using the ferrozine method proposed by Stookey (1970) and modified by Viollier and al. (2000); the method detection limit is 0.3 μM . Measurements were done in the field or in the laboratory using a Genesis 20 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific) and a quartz cuvette with a pathlength of 1 cm. Fe(III) concentrations were below the detection limit in all the samples analyzed (N=13).

Radon-222 (^{222}Rn) is a radioactive noble gas produced by the decay of its parent, radium-226 (^{226}Ra). Ultimately, both ^{222}Rn and ^{226}Ra come from the decay of uranium-238 (^{238}U), which is naturally abundant in Earth's crust. ^{222}Rn activity is nearly null in surface waters due to degassing, while groundwaters often have strong activities because of their extended contact with sediments and limited gas exchanges with the atmosphere. Therefore, ^{222}Rn is often used as a natural groundwater tracer, including in numerous SGD studies (Burnett and al., 2003; Burnett and Dulaiova, 2003; Chaillou and al., 2018; Chen and al., 2018; Srinivasamoorthy and Saravanan, 2018; Webb and al., 2018). Here, we used ^{222}Rn to differentiate the geochemical signature of the hydrological components contributing to the SGD and to calculate SGD fluxes using the RAD H₂O Big Bottle technique (DURRIDGE Company Inc., 2018). This technique is based on the laboratory analysis of water samples collected in tightly sealed 2.0 L polyethylene terephthalate bottles. This technique was preferred to direct and continuous ^{222}Rn measurements using the RAD Aqua technique because of the limited amount of water available from Ps. Water was bubbled to allow ^{222}Rn degassing in a 30 mL headspace. The equilibrated air flowed through a drierite desiccant to two RAD7 alpha spectrometers (DURRIDGE Company Inc.). ^{222}Rn values were then corrected using the air and water volumes used for the analysis, the water temperature, and the radioactive decay associated with the time delay between sampling and analysis, which varied between 2 and 10 h.

The elemental analysis of organic C and total C and N content was done on the paleosol matter at the GEOTOP facilities (Light stable isotopes geochemistry laboratory, GEOTOP-UQAM, Montreal, QC, Canada) by combustion using an elemental analyzer (Carlo Erba NC2500) combined with a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector.

1.4.5 Data processing

Salinity is often used to discriminate the water masses in mixing zone in STE (Moore, 1996; Burnett et al., 2003). However, when no significant variation of salinity is observed in a system, this discrimination does not provide sufficient information on the origin of water masses. Here, we used an approach based on multivariate analysis to discriminate the origin of DOM pool. A hierarchical clustering analysis (HCA) was performed on the database of absorbance and fluorescence indices. A dendrogram analysis was performed on the Euclidian distance matrix according to the Ward method (Murtagh and Legendre, 2014). A principal component analysis (PCA) was realized in order to determine which optical indices have the strongest influence on the normalized dataset. Multivariate analysis and plots were performed on RStudio software (v 1.3.1093) using *vegan*, *ggbiplot*, and *FactoMineR* packages.

1.5 RESULTS

1.5.1 Hydraulic gradients and discharge rates

The mean hydraulic conductivity (K) of unsaturated surficial sand sediments measured using a Guelph permeameter was 1.85×10^{-4} ($\pm 1.45 \times 10^{-4}$) $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, indicating high sediment permeability, which is typical of coarse sand. Such high permeability suggests that advective water exchanges were more important than diffusive transport processes in this system (Huettel et al., 1996; Burnett et al., 2003). The variation of the water table level measured in P₁ and P₂ is shown in Figure 4. Because the nearest government tide gauge was a few kilometers from the study site, there was a small difference between its readings and the water level measured at P₂. Therefore, we used the water level at P₂ as the local tide level. The water level at P₁ varied from 0.47 to 1.33 m in 2018, with an average of 0.71 (± 0.15) m, and from 0.76 to 1.72 m in 2019, with an average of 0.99 (± 0.26) m. To compare, the water

level at P₂ varied from 0.08 to 1.32 m in 2018, with an average of 0.43 (\pm 0.35) m, and from 0.17 to 1.47 m in 2019, with an average of 0.53 (\pm 0.40) m. We observed a time lag of 1 h (2018) or 2 h (2019) between the maximum level at P₂ and the maximum level at P₁. The difference between both years could be associated to the variation of the high tide level observed. Furthermore, results indicate that the tide propagated within the sand spit at an average velocity of $2.7 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Thus, the propagation velocity of the tide wave appeared to be greater than the velocity associated with K.

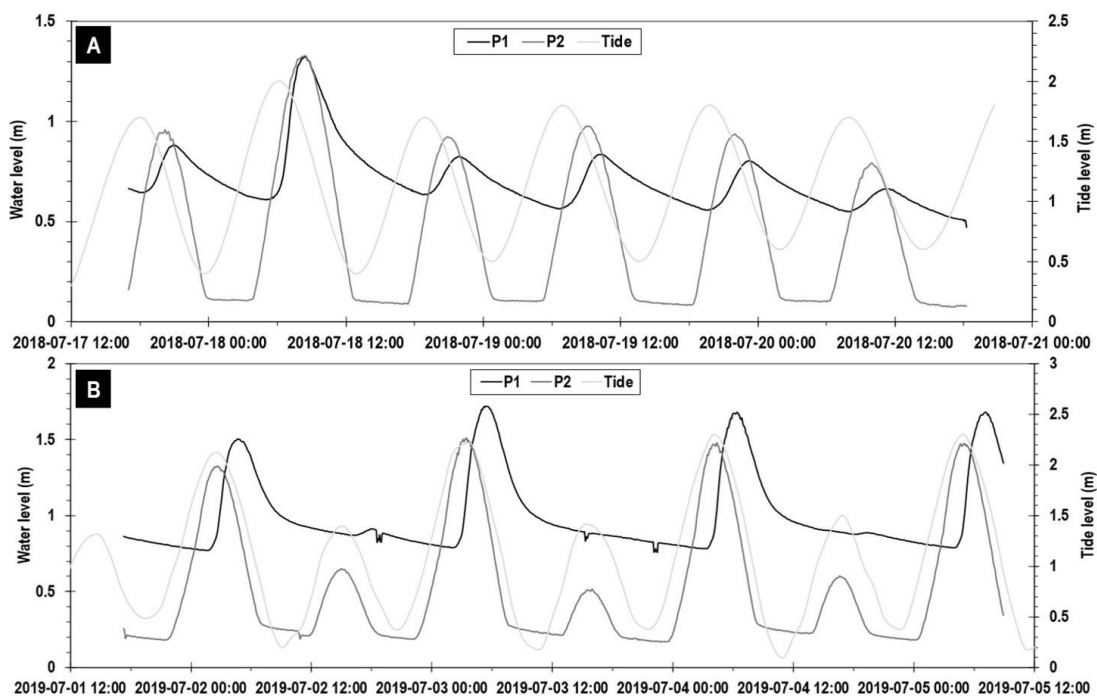


Figure 4. Groundwater levels at P₁ (black line) and P₂ (dark grey line), and water level measured by the Government of Canada tidal gauge at Belledune NB (light grey line) during the sampling periods in July 2018 (A) and 2019 (B).

Water levels were used to determine the hydraulic gradients between P₁ and P₂: we observed positive gradients during low tide, indicating that groundwater flowed out of the sand spit, and negative gradients during high tide, indicating that seawater infiltrated into the system. These hydraulic gradients were used to calculate SGD velocity (q) according to Darcy's law. To convert these results to volumetric flux (Q), which corresponds to the discharge per vertical surface area of the aquifer (in $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$), the cross-sectional flow area was determined

using global positioning system (GPS) measurements of the 425-m shoreline. These hydrological analyses revealed similar Q values between the two periods, with values varying from 0 to 97.2 and from 0 to 95.6 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ in 2018 and 2019, respectively, with a mean value of 53.9 (± 26.0) $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ in 2018 and 46.6 (± 26.2) $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ in 2019. Based on the presence of glaciomarine clays under the sand spit permeable sediments, we estimated that the depth of the discharge zone is limited to an averaged subsurficial depth of 0.3 m (Figure 3B). Figure 5 shows the variation of Q during the surveys of 2018 and 2019.

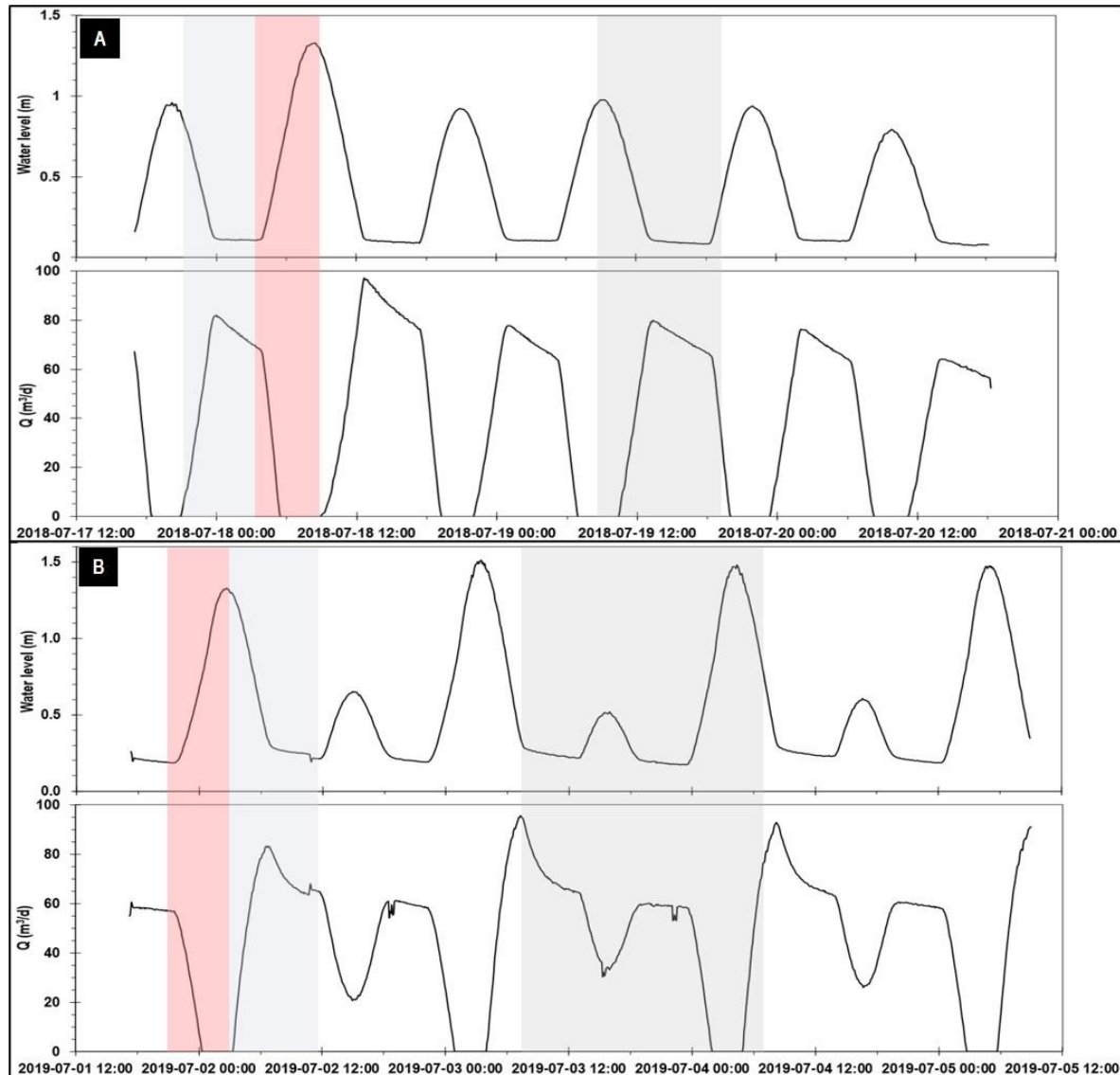


Figure 5. Water level at P_2 and calculated Q values based on Darcy's law during the sampling periods in 2018 (A) and 2019 (B). Red bands highlight flood and high tide, blue bands highlight ebb and low tide, and grey bands highlight the sampling periods.

The Q pattern showed a strong relationship with tide level: Q values decreased during rising tide, with the lowest Q values being observed at high tide, and increased with ebb tide, with the highest values observed at low tide. However, our results showed great differences in Q behavior between 2018 and 2019. The Q values in 2018 appeared to form a daily cycle of two low and two high Q periods of the same magnitudes, while those in 2019 appeared to

have two low and two high Q periods of uneven magnitudes. The Q values were shore-normalized by dividing them by the sand spit's length. The sand spit's shore-normal Q value averaged $0.13 (\pm 0.06)$ and $0.11 (\pm 0.06) \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ in 2018 and 2019, respectively.

1.5.2 Tidal dynamic of radon

The results obtained show no relation between salinity and ^{222}Rn . Indeed, despite the fact that all the samples were saline, we observed variations in ^{222}Rn activity, indicating that salinity did not affect the ^{222}Rn activity (Figure 6B). The ^{222}Rn activity observed in the discharge zone was highly variable, ranging from $3.7 (\pm 5.3)$ to $715.0 (\pm 93.3) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ in 2018 and from $74.7 (\pm 32.3)$ to $10,074.0 (\pm 317.7) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ in 2019 (Figure 6). These activities were much higher than those measured in the surface waters of the salt marsh and the adjacent bay (Table 2). In 2018, the maximum measured activities in the discharge zone (P₂) were of the same order of magnitude as those measured from the top of the sand spit (P₁). In contrast, the activities measured in the discharge zone in 2019 were one order of magnitude higher than those measured at P₁. Furthermore, the ^{222}Rn activity profiles showed a continuous increase during ebb tide, with the highest values at low tide (Figure 6B) or a few hours before (Figure 6A). These increases led to strong gradients in ^{222}Rn activity. In 2018, we calculated a ^{222}Rn gradient of $\sim 150 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (from 09:30 to 13:30; Figure 6A). In contrast, we calculated two similar ^{222}Rn gradients in 2019 of $\sim 1000 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (from 07:45 to 13:45) and $\sim 750 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (from 19:45 to 22:00; Figure 6B), which is 5 to 6 times higher than the gradient calculated in 2018. These well-defined positive gradients observed during the ebb tide are attributed to the advective transport of ^{222}Rn -rich water, probably in response to tidal pumping, and its mixing with the overlying recirculated seawater with low ^{222}Rn activity. The gradients likely corresponded to the rapid upward transport of ^{222}Rn -rich groundwater to the surface, probably under piston flow and influenced by vertical seawater infiltration processes as it was already observed in the recirculating seawater cell of a sandy STE (Chaillou et al., 2016).

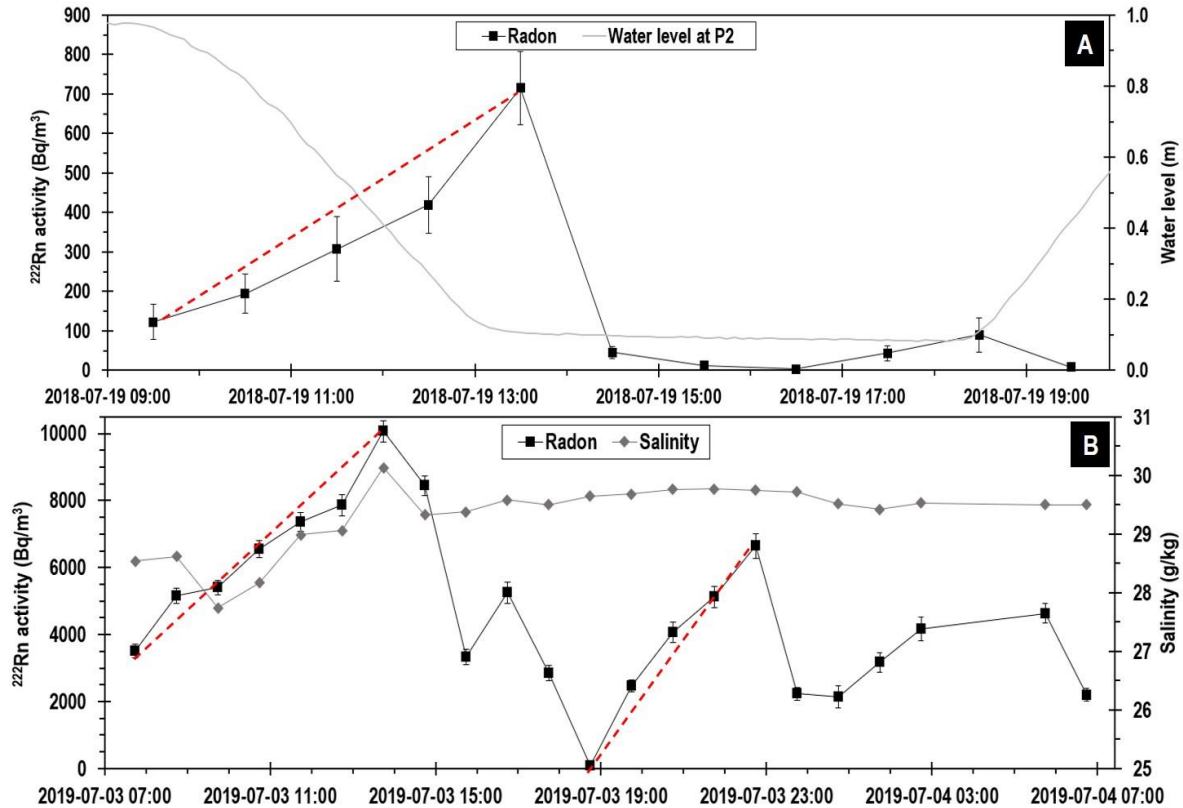


Figure 6. Evolution of ^{222}Rn activity in SGD porewater (black squares) showing water levels at P2 (grey line) in 2018 (A) and salinity values (grey diamonds) in 2019 (B). Red dotted lines highlight the ^{222}Rn activity gradients observed during the monitoring.

Using maximal ^{222}Rn activities (e.g., 715 and 10,074 Bq·m⁻³ in 2018 and 2019, respectively) and assuming a mean (and theoretical) effective porosity of 39% for coarse sand sediment (Koenig et al., 2006), we calculated volumetric discharges of 16.8 and 5.9 m³·d⁻¹ in 2018 and 2019, respectively. These discharges rates are considerably lower than the ones previously calculated, representing less than 10% of the Q values.

1.5.1 Characterization of the potential sources of organic matter

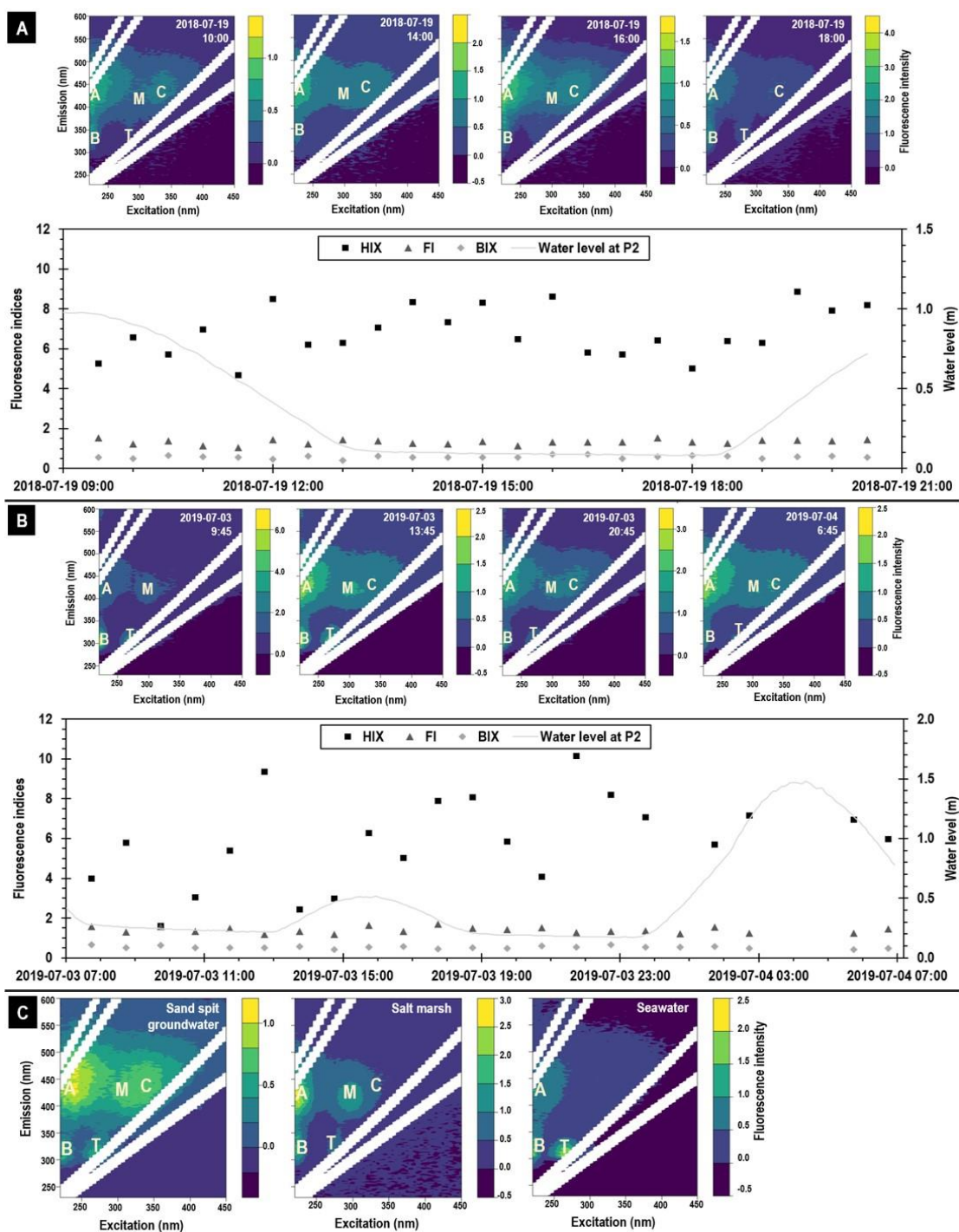


Figure 7. Fluorescence indices and EEM (excitation-emission matrix) from the discharge zone in 2018 (A) and 2019 (B), and EEM from the endmembers (C). The four major fluorescence peaks are indicated on the EEM.

Dissolved organic matter

Three endmembers were explored as potential sources of DOM in STE (Table 2): surface seawater, surface salt marsh water, and sand spit groundwater collected at P₁. DOC concentrations were higher in the sand spit's groundwater and the salt marsh water than in the seawater. Furthermore, while DOM from salt marsh water appeared to have a mixed optical signature with lower BIX and HIX values (Table 2), the optical signature of seawater DOM was more typical of coastal waters with higher S_R values (Table 2) and stronger fluorescence intensity for peaks B and T (Figure 7C), and DOM from the sand spit groundwater had an optical signature related to terrigenous sources with higher a_{CDOM}(375), BIX, HIX and FI values (Table 2) and a stronger fluorescence intensity for peak A (Figure 7C).

Table 2. Biogeochemical and physical characteristics of the endmembers.

Parameter	Seawater (N=5)	Sand spit GW (N=5)	Salt marsh water (N=2)
T (°C)	22.0 (± 2.6)	18.7 (± 1.9)	21.3 (± 1.7)
Salinity (g · kg ⁻¹)	32.4 (± 1.9)	31.0 (± 1.4)	35.7 (± 3.0)
²²² Rn (Bq · m ⁻³)	75.00 (± 32.25)	1647.19 (± 107.75)	16.21 (± 8.10)
Total dissolved Fe (µM)	1.05 (± 0.30)	1.68 (± 0.98)	0.37 (± 0.40)
DOC (µM)	169.42 (± 14.96)	253.02 (± 87.49)	254.41 (± 88.19)
a _{CDOM} ₃₇₅ (m ⁻¹)	2.47 (± 1.29)	5.69 (± 2.52)	3.34 (± 2.89)
S _R	1.04 (± 0.21)	0.91 (± 0.12)	1.00 (± 0.01)
BIX	0.52 (± 0.25)	0.55 (± 0.04)	0.49 (± 0.01)
FI	1.17 (± 0.33)	1.43 (± 0.18)	1.50 (± 0.14)
HIX	2.61 (± 1.27)	6.92 (± 3.01)	2.21 (± 0.64)

Particulate organic matter

The particulate analysis of the paleosol (N=8) showed higher organic carbon (C) content compared to total nitrogen (N) content: the mean C:N molar ratio was 19.6 (± 8.8). Furthermore, the organic C content varied from 0.8 to 5.2% and the total N content varied from 0.1 to 0.3%.

1.5.2 Dissolved organic carbon from the discharge zone

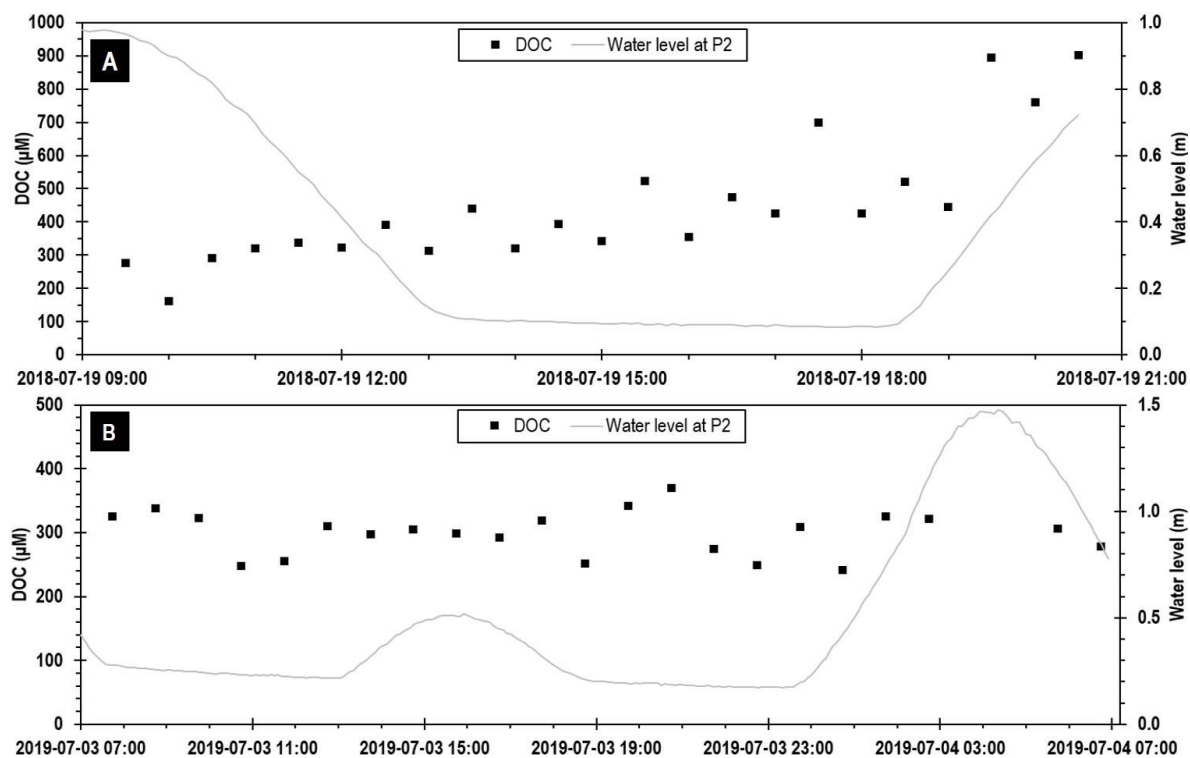


Figure 8. DOC concentrations in the discharge zone (black squares) and water level at P₂ (grey line) in July 2018 (A) and 2019 (B).

High DOC concentrations were observed in the discharge zone, varying from 276.5 (± 6.5) to 894.5 (± 10.0) μM in 2018 (mean value = 449.2 ± 193.1 μM) and from 305.2 (± 1.2) to 369.9 (± 4.8) μM in 2019 (mean value = 299.1 ± 34.6) (Figure 8). Similar variations were observed for $a_{\text{CDOM}}(375)$ with values ranging from 5 to 28.9 m^{-1} in 2018 and from 7.6 to 11.3 m^{-1} in 2019. These variations through time appeared to be independent of tide level. Furthermore, the DOC concentrations were higher than those measured in the surrounding surface water and higher than those measured at P₁ (Table 2). Moreover, a strong positive correlation was observed between DOC concentration and the absorption of CDOM at 375nm ($a_{\text{CDOM}}(375)$; $R^2 = 0.87$). Based on hourly averaged Q values (Figure 5) and DOC concentrations (Figure 8), we calculated a SGD-derived DOC fluxes varying from 81.8 to 271.6 $\text{mmol}\cdot\text{d}^{-1}$ in 2018, with a mean value of $166.3 (\pm 42.6)$ $\text{mmol}\cdot\text{d}^{-1}$, and from 129.7 to 190.7 $\text{mmol}\cdot\text{d}^{-1}$ in 2019, with a mean value of $153.0 (\pm 180.0)$ $\text{mmol}\cdot\text{d}^{-1}$. Despite the high

DOC concentrations measured in the discharge zone, the shore-normal SGD-derived DOC fluxes were low, with a mean value of $391.3 (\pm 100.2) \mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ in 2018 and $360.0 (\pm 423.5) \mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ in 2019.

We observed concentrations of total dissolved Fe varying from 3.0 to 10.7 μM (mean value = $8.0 \pm 2.2 \mu\text{M}$) in 2018 and from 4.9 to 13.7 μM (mean value = $7.3 \pm 2.5 \mu\text{M}$) in 2019. Even though total dissolved Fe concentrations in the discharge zone were greater than those observed in the endmembers (Table 2), dissolved Fe(III) concentrations were low compared to measured DOC concentrations. This results in low total Fe:DOC molar ratios, on the order of 10^{-2} , and suggested that dissolved Fe(III) had a small impact on the DOM, more specifically, on its absorbance and fluorescence (Poulin et al., 2014). Therefore, no correction related to total dissolved Fe concentration was applied to the DOM concentration, absorbance, or fluorescence.

1.5.3 Characterization of the DOM

The optical signature of DOM was analyzed using different indices, i.e., $a_{\text{CDOM}(375)}$, S_{R} , BIX, HIX, and FI, and the main EEM peaks (Table 1). Taken together, absorption indicators, fluorescence indices and EEM peaks allowed to discriminate origin and processes affecting DOM.

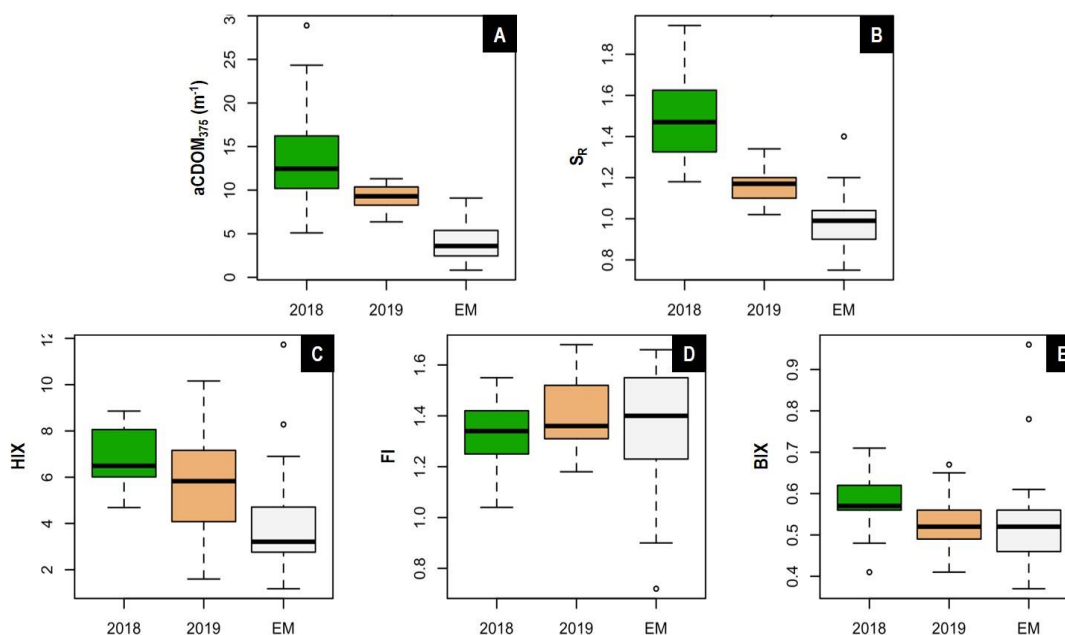


Figure 9. Box plots of the absorbance and fluorescence indices $a_{CDOM(375)}$ (A), S_R (B), HIX (C), FI (D) and BIX (E). Green boxes represent the values obtained from the discharge zone in 2018, orange boxes represent values obtained from the discharge zone in 2019, grey boxes combined the endmembers values for both years, black lines represent the median, whiskers represent the extent of data, circles represent values outside of the box.

The $a_{CDOM(375)}$ median value was similar in 2018 and 2019, and samples from the discharge zone appears to have higher median values than those from the endmembers (Figure 9A). The S_R median value from the discharge zone was also similar for both years and was slightly higher than the median value of the endmembers (Figure 9B). BIX (Figure 9E) and FI (Figure 9D) median values were similar for both year, with respective median values of 0.57 and 1.34 in 2018, and of 0.53 and 1.35 in 2019, even though both BIX and FI tended to fluctuate during the surveys (Figure 7). The HIX values also showed strong variations over time (Figure 7), with median values of 6.49 and 5.83 in 2018 and 2019, respectively (Figure 9C). The HIX median values were higher than the endmembers median value (Figure 9C).

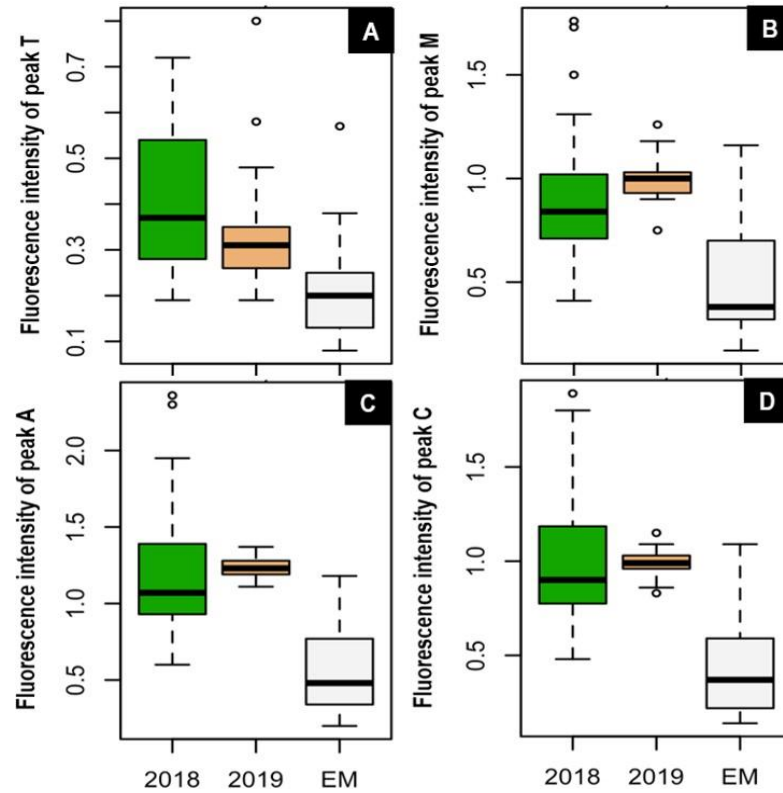


Figure 10. Box plot showing the fluorescence intensity of Coble peak T (A), M (B), A (C) and C (D). Green boxes represent the values obtained from the discharge zone in 2018, orange boxes represent values obtained from the discharge zone in 2019, grey boxes represent the endmembers values, black lines represent the median, whiskers represent the extent of data, circles represent values outside of the box.

All four fluorescence peaks identified as A, B, T, and C/M by Coble (1996) were observed in samples from the discharge zone, with peak A generally having the highest fluorescence intensity (Figure 7). Although the four peaks were observed in almost all the discharge zone samples, we detected a variation of their intensities through time for both years (Figure 7). Furthermore, their median values were generally higher in samples from the discharge zone in comparison to the median value of the endmembers (Figure 10). Overall, peak A appeared to have the greatest occurrence and intensity in both years (Figure 7), and the fluorescence intensity of all peaks was fluctuating through time, especially in 2018 (Figure 10).

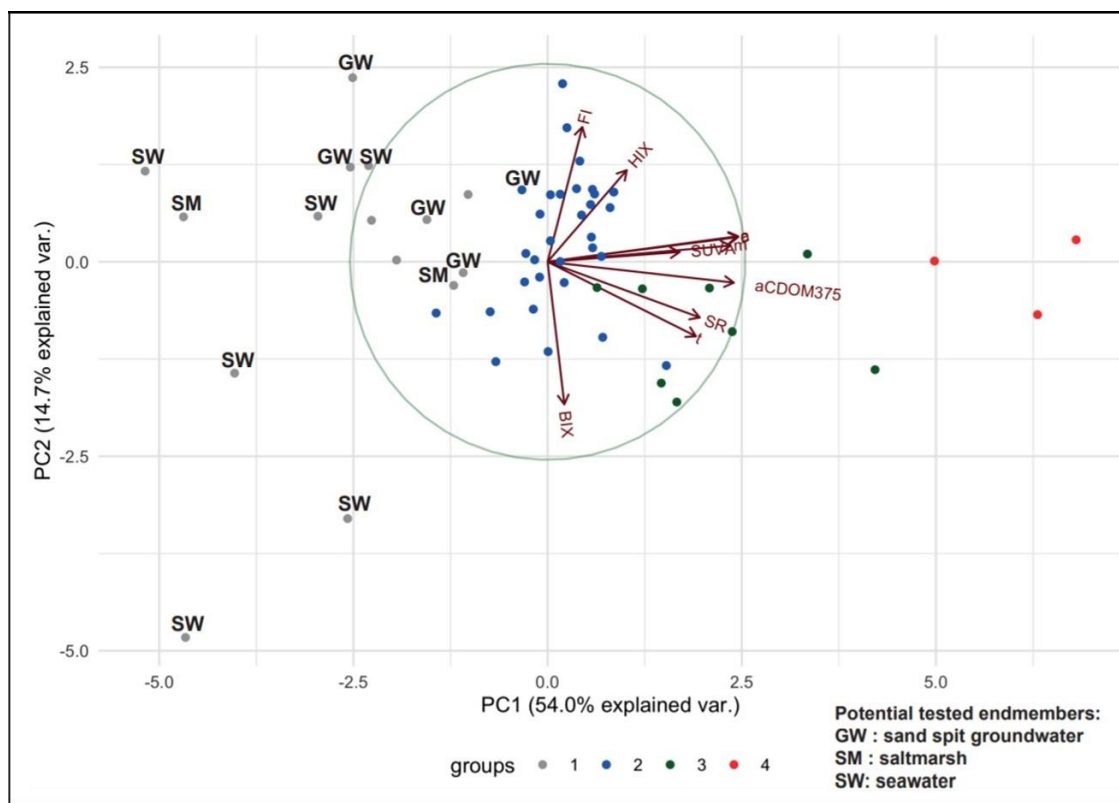


Figure 11. Principal component analysis (PCA) using DOM absorbance and fluorescence indices.

HCA using both the absorbance and fluorescence indices of our 57 samples led to the identification of four distinct groups (Table 3). Group 1 (N = 18) regrouped 100% of the endmembers samples, as well as a few samples collected in 2018, and was characterized by low medians and high standard deviations (SD) for all the indices. Group 2 was the largest group with 29 samples. Regrouping most of the samples collected in 2018 and 2019, it was characterized by low medians with low SD. Group 3 (N = 8) was an intermediate group characterized by high SD for $a_{CDOM}(375)$ and S_R . Group 4 (N=3) had the highest median values for all the optical indices. Groups 3 and 4 only regrouped samples collected in 2018 and were opposite to the first group. A principal component analysis (PCA) revealed that the two first principal components explained 68 % of the variation in the distribution of the samples (Figure 11). In detail, the first principal component explained 54 % of the variation and was mostly controlled by $a_{CDOM}(375)$, Cobble's peaks A and C, and, to a lesser extent,

Cobble's peak M (*data not shown*), and the second PC explained 14 % of the variation and was mainly controlled by FI and BIX.

Table 3. Median values and standard deviations of the different optical indices for the four groups revealed by the HCA. N represents the number of samples in each group.

Group	N	aCDOM ₃₇₅	S _R	T	A	M	C	HIX	FI	BIX
1	18	4.37	1.03	0.22	0.64	0.52	0.5	4.77	1.33	0.53
		-2.44	-0.17	-0.12	-0.33	-0.3	-0.29	-2.86	-0.25	-0.15
2	29	9.7	1.23	0.33	1.14	0.92	0.93	6.15	1.37	0.55
		-1.22	-0.15	-0.12	-0.16	-0.16	-0.12	-2.04	-0.15	-0.08
3	8	15.43	1.56	0.55	1.33	1.01	1.12	6.19	1.32	0.59
		-2.05	-0.16	-0.11	-0.21	-0.15	-0.2	-0.69	-0.12	-0.07
4	3	25.41	1.88	0.6	2.2	1.66	1.8	8.33	1.42	0.59
		-3.09	-0.05	-0.09	-0.22	-0.14	-0.09	-0.48	-0.04	-0.03

1.6 DISCUSSION

1.6.1 Tidal dynamics and discharge rates – inputs from Darcy's law and radon

Volumetric fluxes released from the discharge zone were estimated combining hydrological and geochemical approaches. The hydrological analysis from the water level in the piezometers led to different Q behaviors between 2018 and 2019 in response to two different tidal patterns. The semidiurnal tide cycle recorded in 2018 was characterized high and low tides of approximately equal size, leading to a relatively symmetric Q pattern. In 2019, the mixed semidiurnal tide cycles, with high and low tides of different magnitude, led to a different and more complex Q pattern. The null and maximal Q values ($>95 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) were only reached during the strongest high and low tides, respectively, and intermediate Q values were observed for the other tide levels. The local hydrological and geological conditions likely controlled and limited groundwater discharge, regardless of the tidal level. The shore-normal Q estimated were very low compared to other micro and mesotidal STE, such as Martinique Beach (Îles-de-la-Madeleine, Québec, Canada, $1.5\text{--}6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; Chaillou et al., 2016, 2018), Shelter Island (Long Island, New York, USA, $0.4\text{--}17 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; Burnett et al.,

2006), and Turkey Point (Florida, USA, $0.5\text{--}22\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$; Santos et al., 2009a). This difference was likely associated with the small size and specific hydrostratigraphical context of the sand spit system, resulting from the recent transgressive conditions and from the presence of a horizon of glaciomarine clay under the permeable sediments that limited the outflow of groundwater in this system.

The range of ^{222}Rn activities was large in the discharge zone, varying from a few $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ at high tide to $\sim 10,000\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ when the flow was maximal in 2019, and ^{222}Rn activity was not salinity-dependent (Figure 6B). The advection of seawater into the sand spit sediment led to two distinct ^{222}Rn activity signatures in the STE : surface recirculated saline groundwaters (SRSG) with short residence time in the sand spit and little or no ^{222}Rn activity, and deeper recirculated saline groundwaters (DRSG) with long residence time and thus high ^{222}Rn activity. During the ebb tide, DRSG flowed out of the sand spit in the form of an upward pulse (Figure 6). ^{222}Rn activity drastically dropped after reaching its maximum, suggesting that SRGD dominated during the rest of the low tide period. ^{222}Rn gradients reflected the upward movement of water within the sedimentary column and showed a strong pulse of sand spit groundwater towards the surface. This rapid upward flux of ^{222}Rn -enriched groundwater agreed with the rapid increase of Q as observed in Figure 5. Similar pulses of ^{222}Rn have already been reported in another STE (Chaillou et al., 2018). Peaks of ^{222}Rn were also observed in time series surveys done in coastal embayments such as Waquoit Bay (MA, USA) (Mulligan and Charette, 2006), and in Flic-en-Flac Lagoon (Mauritius Island) (Povinec et al., 2012). At these different sites, a lag between the minimum low tide level and the ^{222}Rn peak activities in coastal waters was often observed. For example, using a 3D time series, Mulligan and Charette (2006) noted that peak maximum often lagged low tide by one or two hours, as observed here. These lags are mainly controlled by the tidal wave propagation in the sediment matrix. The propagation of the pressure wave into the system may also contribute to flush water from the deep part of the spit aquifer.

In this study, the in situ production from mineral-bound ^{226}Ra of the system is unknown, and specific emanation experiments performed on coarse sand matrix led to very low ^{222}Rn

activities ($<100 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$), well below the maximal activities measured in the discharge zone. These results did not allowed estimating the ^{222}Rn activity at secular equilibrium in the system. However, based on the maximal activity values (e.g., 715 and 10,074 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2018 and 2019, respectively), these gradients combined to the effective porosity of the sediments yielded DRSG discharge rates of 16.8 and 5.9 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ in 2018 and 2019, respectively. The outflow of DRSG contributed to less than 10% of the total Q. These results highlight the predominance of SRSG in the discharge zone, which represented $> 90\%$ of the total SGD, as observed in other subterranean estuaries (Taniguchi et al., 2002; Mulligan and Charette, 2006; Martin et al., 2007). The predominance of seawater freshly infiltrated into the system may then control the origin of SGD-derived DOM fluxes.

1.6.2 Fluxes and nature of SGD-derived DOM

Dynamic of the DOC fluxes

DOC concentrations measured in the sand spit's discharge zone were higher than or similar to other STEs characterized by the occurrence of a paleosol, such as Martinique Beach, where DOC concentrations varying from below detection limit to 15 000 μM , with a mean value of 131 μM , have been measured (Chaillou et al., 2016; Couturier et al., 2016; Qi et al., 2018; Sirois et al., 2018). Furthermore, Beck et al. (2008) have measured DOC concentrations varying from 0 to 4000 μM in pore water from intertidal flats located in the Wadden sea, highlighting a strong variation of DOC concentration with the depth and through time. In the present study, DOC concentrations were higher in the discharge zone than in endmembers (Table 2) indicating that STE acts as a source of carbon to the adjacent embayment. These results also highlight carbon production and mobilization during groundwater transit from the sand spit to the coastal ocean. However, the origin of this new pool of DOC is not clear and, considering in addition that DOC concentration and $a_{\text{CDOM}(375)}$ vary through time, discriminating the contribution of the possible sources to the DOC pool is complex and requires a deeper analysis of DOM properties.

DOC fluxes were considerably lower than those commonly reported in micro and mesotidal systems, with values varying from near 0 to more than $20 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (Robinson *et al.*, 2018). This low magnitude is mainly explained by the low SGD rates of the system, which limited the export of DOC to the coastal embayment. Nevertheless, because DOM, like humic substances, may act as proton acceptors and can affect the buffering capacity (Kuliński *et al.*, 2014) and optical properties (Coble, 2007) of nearshore waters, the determination of the origin of the new DOM pool found in the discharge zone remains critical.

Characterization of the organic matter in the discharge zone

As expected, $C_{\text{org}}:N_{\text{tot}}$ ratios measured in the paleosol indicated a strong terrestrial component, with ratio value reaching almost 40 in one of the 8 samples. However, marine contribution to the particulate matter in the sand spit is evident as some samples (N=2) have $C_{\text{org}}:N_{\text{tot}}$ ratio ranging from 11 to 14. Therefore, it was expected that the optical signature of the DOM from the paleosol exhibited a strong terrigenous character if the paleosol is the main source of the DOM pool.

The optical characteristics of the DOM from the discharge zone show a temporal variation likely due to the extent of solutes mobilization from the paleosol and its mixing with advected solutes in response to tidal pumping. The $a_{\text{CDOM}}(375)$ is often used as a proxy of DOC concentration in rivers and coastal ocean (Stedmon *et al.*, 2003; Yamashita *et al.*, 2008; Fichot and Benner, 2011; Spencer *et al.*, 2012). The relation between the two parameters is based on the assumption of their conservative behavior in the system. However, nonlinear correlations are observed in many surface systems in response to the preferential degradation of DOC or CDOM throughout processes such as flocculation, photochemical oxidation, and microbial degradation (Del Vecchio and Blough, 2004). Furthermore, Couturier *et al.* (2016) reported a decoupling between the two parameters in the Martinique Beach STE and suggested the complex interactions of physical mixing, biogeochemical processes, and water-sediment interactions along the groundwater flow path. In this study, we observed a strong positive correlation between $a_{\text{CDOM}}(375)$ and DOC concentration. Results suggest that either the degradation of the DOM in the system was limited, or that DOC and CDOM were

proportionally degraded. While the absence of light in subsurface prevented photochemical degradation of DOM, microbial degradation and other chemical processes cannot be excluded. The conditions of the system could also be suitable for dark oxidation processes by hydroxyl and sulfate radicals, which can affect the optical properties and the molecular weight of DOM while showing no or little impact on DOC concentrations (Page et al., 2013; Tong et al., 2016; Fan et al., 2019; Zhang et al., 2019; Xie et al., 2020). However, more studies are needed to elucidate the processes responsible for maintaining the linear relationship between DOC and $a_{CDOM}(375)$.

The range of S_R values was typical of estuarine and coastal waters (Helms et al., 2008), and the DOM from the discharge zone appeared to have lower molecular weight than DOM from seawater samples. The S_R value of the sand spit groundwater indicated DOM with a higher molecular weight, which is more typical of terrigenous DOM ($S_R < 1$), while the salt marsh S_R seemed to be associated with a mix of low and high molecular weights (Helms et al., 2008). These results suggest that the DOM found in the groundwater from the sand spit was likely influenced by terrigenous sources (i.e., the paleosol), and that some biogeochemical processes occurred during its transit from the sand spit to the discharge zone, leading to the degradation of DOM and thus to lower molecular weights.

The HIX values show two distinct tendencies concerning DOM sources. In 2018, HIX values (> 6 in 74% of the samples; Figure 7) indicate that the DOM had a strong humic character and, therefore, a weak autochthonous component, while 2019 HIX values (< 6 in 57% of the samples) suggest that DOM had a weaker humic character and a greater autochthonous content. The sporadic increases of HIX values during the surveys highlight the mobilisation of DOM with a higher degree of humification. The humic character of the DOM appears to be stronger in the discharge zone than in the endmembers. Furthermore, of all endmembers, DOM from the sand spit groundwater showed the strongest humic character (Figure 7). Therefore, our results suggest that DOM from the sand spit and the discharge zone had a high degree of humification. Similarly, the BIX values of the sand spit groundwater suggest low recent autochthonous components ($BIX < 0.7$) in both years, and the BIX values of all

endmembers suggest that DOM was not associated with recent autochthonous components (Huguet et al., 2009; Qi et al., 2018). The FI values of the samples from the discharge zone ($1.2 < \text{FI} < 1.7$) indicate that DOM mostly originated from terrigenous sources and had a weak autochthonous component during the 2018 and 2019 sampling. Surprisingly, FI from the three endmembers—including seawater—also suggested that DOM originated from terrigenous sources (Table 2; McKnight and al., 2001). All three fluorescence indices in the discharge zone were in the same range as those reported by Couturier et al. (2016) and Qi et al. (2018) in another transgressive STE located in the St. Lawrence system and they all suggest that the paleosol layer may act as a significant source, leading to a new DOM pool.

An in-depth analysis of DOM's composition

The main EEM peaks also give information regarding DOM's nature and composition. Fluorescence peaks A, C, and M are mainly associated with degraded humic material, while peaks B and T generally indicate the presence of freshly produced DOM (Hansen et al., 2016). All degraded humic-like material peaks (A and C/M) were observed in the discharge zone, with peak A often having the highest intensity of all fluorescence peaks (Figures 5 and 9). Furthermore, although peak A was also present in the EEM of all endmembers, its intensity was clearly higher in samples from the sand spit groundwater and salt marsh water than those from seawater. These results suggest that DOM from the discharge zone had a strong humic and fulvic character and that old terrigenous sources contributed to the system's DOM pool (Coble, 1996; Hansen et al., 2016; Qi et al., 2018). Similarly, C/M peaks were mostly present in EEMs from salt marsh water and sand spit groundwater, while they showed little or no presence in seawater samples. Peak B, which indicates freshly produced material, was also present in most of the discharge zone samples with a higher median value in 2019 than in 2018 (Figure 11B), but had lower intensities compared to peak A. While peaks B and T were often simultaneously present, peak T was mostly absent in samples from the discharge zone. Since peaks B and T are generally associated with freshly produced material, their low abundance or absence in the discharge zone and sand spit groundwater samples was in agreement with the presence of humic-like and highly degraded matter in the discharge zone.

1.6.3 DOM contribution and its implication to coastal chemistry

A multivariate approach using all CDOM indices simultaneously had allowed a better understanding of their influences on the DOM pool. The samples collected in the discharge zone are significantly different than the three potential DOM endmembers, as highlighted by the HCA results (Table 3). We observed a strong heterogeneity between the endmembers (e.g. cluster with the highest SD) and most of this variability is explained by the presence of freshly produced CDOM in seawater and, in contrast, the dominance of a higher degree of humification in the CDOM collected from the sand spit (Figure 9). The difference between the endmembers and the samples collected in the discharge zone was mainly explained by the quantity of DOM and, to a lesser extent, to the production of degraded humic-like compounds. There was no significant difference between samples from 2018 and 2019, and most of them exhibited homogeneous DOM properties, excepted for some samples collected at rising tide in 2018. The latter were characterized by high DOM and DOC content and very degraded humic-like compounds of low molecular weights. The high tide level, associated to semidiurnal cycles and lower flow velocity, enhanced the leaching of the paleosol and the mobilization of DOM. In addition, chemical processes that probably included bacterial mineralization and other alternative chemical pathways allowed the production of low molecular weight compounds.

The molecular weight of DOM is as an important factor influencing its bioavailability and its behavior in surface seawater (Amon and Benner, 1996). CDOM lysis could transform recalcitrant molecules within the DOM pool and release more bioavailable organic compounds with lower molecular weight. This newly formed pool of bioavailable DOM could be a source of carbon substrates for bacterial respiration, thus transforming DOM into CO₂ (Goldstone et al., 2002; Page et al., 2013). Therefore, paleosol formed from transgressive coastal systems could act as hot spots for terrigenous DOM transformation, altering the optical and chemical properties of coastal waters. Our findings show the importance of considering paleosols associated with marine transgressions since their presence may greatly contribute to coastal carbon budgets, especially when these paleosols

are located under highly permeable sediments such as sandy beaches. Because the sea level rise is affecting many coastal areas around the world leading to marine submersion, we need to better quantify the impact of transgressive coastal systems on regional and local carbon budgets.

1.7 CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

1.8 AUTHOR CONTRIBUTIONS

AJH and GC participated in discussions regarding all the results presented in this manuscript. AJH and GC wrote and/or provided feedback on the different sections of the manuscript. AJH finalized the manuscript for submission. Both authors have read and approved the submitted version.

1.9 ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Gwendoline Tommi-Morin, Abigaëlle Dalpé-Castillou, Antoine Biehler, Joannie Cool, and Kévin Crampond for their essential help in the field; Sylvio Demers for the DGPS profile of the sand spit; Claude Belzile for analysis of DOC samples; Yves Gélinas (Concordia University) for the insights and corrections; Jean-François Lapierre (UdeM) and Huixiang Xie (ISMER-UQAR) for the early corrections of the manuscript; Laure Devine for the English revision; and Simon Massé and Jacques Ladouceur for their essential support. This project was partially funded by the *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques* of the Quebec Government as part of the *Projet d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines* (PACES) 2018-2021. This research was also supported by the Canada Research Chair Program, and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (#402408) and the Université du Québec à Rimouski to GC.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire a permis d'étudier la contribution d'un paléosol formé à la suite d'une transgression marine sur les flux de MOD vers l'océan côtier, ce qui constitue une première à notre connaissance. Bien qu'il soit non conventionnel de combiner une approche hydrologique à l'aide de la loi de Darcy et une approche géochimique par suivi du ^{222}Rn et de les appliquer à l'eau porale d'une zone de décharge intertidale afin de quantifier les flux de SGD, la présente étude démontre que cette combinaison permet non seulement de mieux comprendre la dynamique du système, mais également de mieux définir les différentes composantes des SGD en différenciant les eaux de recirculation fraîchement advectées des eaux souterraines ayant un long temps de résidence, et s'avère donc fort intéressante pour l'étude de systèmes intertidaux. Les méthodes utilisées ont permis d'obtenir des informations complémentaires quant à la dynamique complexe du système étudié en renseignant à la fois sur les décharges d'eau totales sans égard à leurs compositions chimiques (loi de Darcy), et sur les processus de recharge et de transit de l'eau dans les sédiments (^{222}Rn). Les résultats obtenus dans la présente étude démontrent également la grande variabilité temporelle des SGD et illustrent l'importance d'inclure des suivis s'étalant sur plusieurs heures, voir jours, afin de mieux quantifier l'impact des SGD sur l'océan côtier. L'étude démontre l'importance de réaliser ces suivis non seulement dans la colonne d'eau de l'océan côtier telle que fréquemment effectuée dans les études sur les SGD, mais aussi plus directement dans les sédiments des zones de décharge afin d'obtenir un portrait plus défini et plus complet de la dynamique et de la biogéochimie des SGD.

Les concentrations en COD retrouvées dans la zone de décharge de la flèche de St-Siméon-de-Bonaventure sont nettement supérieures à celles retrouvées dans les sources environnantes, suggérant ainsi que la présence du paléosol influence les flux de MOD. De plus, la signature optique de la MOD de la zone de décharge indique un fort caractère

terrignène, une aromaticité élevée et un niveau d'humification avancé, ce qui confirme également la contribution du paléosol au flux de MOD. Bien que les flux totaux de COD du système s'avèrent globalement modérés, les fortes concentrations observées dans la zone de décharge soulignent l'importance de mieux documenter la présence de paléosols en milieu côtier et leur impact sur la biogéochimie des eaux côtières.

LIMITES DU PROJET

À la suite de la présente étude, plusieurs questions demeurent en suspens. Bien que les résultats aient démontré que le paléosol contribue au flux de MOD à l'aide de la signature optique de la MOD, l'étude n'a pas permis de quantifier la contribution du paléosol. Comme des échantillons de $\delta^{13}\text{C-COD}$ ont été prélevés dans le cadre des suivis de la zone de décharge mais que ceux-ci n'ont pu être analysés pour des raisons de disponibilité d'appareil analytique, ces échantillons devraient être analysés afin de pouvoir mieux quantifier la contribution du paléosol et des autres sources potentielles aux flux de MOD. Une datation du COD de la zone de décharge avec le carbone 14 ($\Delta^{14}\text{C-COD}$) permettrait également de mieux comprendre la contribution du paléosol au flux de MOD en comparant l'âge de la MOD à celle du paléosol, laquelle a été datée à plus de 2000 cal a BP par Barnett *et al.* (2019).

Un autre volet qui serait pertinent à explorer repose sur la fraction inorganique du C présent dans le système de la flèche de sable de Saint-Siméon-de-Bonaventure. L'étude de la fraction inorganique permettrait de mieux comprendre le devenir de la MOD ainsi que les différents processus qui l'affectent. Par exemple, la MOD réduite provenant de milieu anoxique peut former des radicaux hydroxyles si celle-ci réagit avec l'oxygène. Ces radicaux hydroxyles peuvent eux-mêmes oxyder la MOD de manière irréversible, menant à la formation de CO_2 et de composés moléculaires de plus petite taille plus facilement assimilables pour les micro-organismes comme cela a été observé dans les lacs de pergélisols (Page *et al.*, 2013). Ce type de processus pourrait être observé dans un système comme la SGD de la flèche de Saint-Siméon-de-Bonaventure et pourrait non seulement affecter le devenir de la MOD, mais pourrait également constituer une source de C inorganique dissous (CID) pour l'océan. Des échantillons ont d'ailleurs été prélevés lors du suivi de 2019 afin de

mesurer le CID, l'alcalinité, les radicaux hydroxyles, le méthane et l'oxygène dans la zone de décharge, mais ces analyses n'ont malheureusement pas pu être réalisées par faute de temps. Il serait toutefois intéressant de procéder à ces analyses afin de mieux documenter les processus biogéochimiques qui affectent la MOD de la flèche de sable de St-Siméon-de-Bonaventure et de mieux comprendre l'impact des flux de MOD sur le bilan C du système.

PERSPECTIVES

Dans le contexte actuel de changements climatiques et de hausse du niveau marin, il importe de mieux comprendre non seulement les apports de composés dissous à l'océan côtier par les SGD, mais également les systèmes transgressifs afin de définir leurs rôles dans la biogéochimie des écosystèmes côtiers. En effet, la présente étude a démontré que la présence d'un paléosol en milieu côtier peut contribuer à la mobilisation de composés organiques et inorganiques dissous, soulignant ainsi l'importance de comprendre ces systèmes afin de faire face aux défis futurs, d'autant plus que leur présence pourrait influencer les bilans de C locaux et globaux de manière considérable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E. et Brogueira, M. J. (2002). Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(2), 241-262. doi: 10.1006/ecss.2001.0844
- Anschutz, P., Smith, T., Mouret, A., Deborde, J., Bujan, S., Poirier, D. et Lecroart, P. (2009). Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 84-90. doi: 10.1016/j.ecss.2009.06.015
- Barber, A., Brandes, J., Leri, A., Lalonde, K., Balind, K., Wirick, S., ... Gélinas, Y. (2017). Preservation of organic matter in marine sediments by inner-sphere interactions with reactive iron. *Scientific Reports*, 7(1), 1-10. doi: 10.1038/s41598-017-00494-0
- Barnett, R. L., Bernatchez, P., Garneau, M., Brain, M. J., Charman, D. J., Stephenson, D. B., ... Sanderson, N. (2019). Late Holocene sea-level changes in eastern Quebec and potential drivers. *Quaternary Science Reviews*, 203, 151-169. doi: 10.1016/j.quascirev.2018.10.039
- Barnett, R. L., Bernatchez, P., Garneau, M. et Juneau, M.-N. (2017). Reconstructing late Holocene relative sea-level changes at the Magdalen Islands (Gulf of St . Lawrence, Canada) using multi-proxy analyses. *Journal of Quaternary Science*, 32(3), 380-395. doi: 10.1002/jqs.2931
- Barrón, C. et Duarte, C. M. (2015). Global Biogeochemical Cycles from the Coastal Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 29, 1725-1738. doi: 10.1002/2014GB005056.Received
- Beck, A. J., Tsukamoto, Y., Tovar-Sanchez, A., Huerta-Diaz, M., Bokuniewicz, H. J. et Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2007). Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Applied Geochemistry*, 22, 477-490. doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.10.005
- Benner, R. (2004). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Marine Chemistry*, 92, 307-310. doi: 10.1016/j.marchem.2004.06.033
- Bianchi, T. S. (2011). The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(49), 19473-19481. doi: 10.1073/pnas.1017982108

- Burdige, D. J. (2005). Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A reassessment. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, 1-7. doi: 10.1029/2004GB002368
- Burdige, D. J., Kline, S. W. et Chen, W. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. Dans *Marine Chemistry*. doi: 10.1016/j.marchem.2004.02.015
- Burnett, W. C., Aggarwal, P. K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J. E., Charette, M. A., ... Turner, J. V. (2006). Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367, 498-543. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.05.009
- Burnett, W. C., Bokuniewicz, H., Huetth, L., Moore, W. S. et Taniguchi, M. (2003). Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1), 3-33.
- Burnett, W. C. et Dulaiova, H. (2003). Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity*, 69(1-2), 21-35. doi: 10.1016/S0265-931X(03)00084-5
- Carlson, C. A. et Hansell, D. A. (2015). Chapter 3 - DOM Sources, Sinks, Reactivity, and Budgets. D. A. Hansell et C. A. B. T.-B. of M. D. O. M. (Second E. Carlson (dir.), (p. 65-126). Boston : Academic Press. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00003-0>
- Casse, M., Montero-Serrano, J. C. et St-Onge, G. (2017). Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation. *Boreas*, 46(3), 541-561. doi: 10.1111/bor.12230
- Chaillou, G., Couturier, M., Tommi-Morin, G. et Rao, A. M. . (2014). Total alkalinity and dissolved inorganic carbon production in groundwaters discharging through a sandy beach. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10(1950), 88-99. doi: 10.1016/j.proeps.2014.08.017
- Chaillou, G., Lemay-Borduas, F. et Couturier, M. (2016). Transport and transformations of groundwater-borne carbon discharging through a sandy beach to a coastal ocean. *Canadian Water Resources Journal*. doi: 10.1080/07011784.2015.1111775
- Chaillou, G., Lemay-Borduas, F., Larocque, M., Couturier, M., Biehler, A. et Tommi-Morin, G. (2018). Flow and discharge of groundwater from a snowmelt-affected sandy beach. *Journal of Hydrology*. doi: 10.1016/j.jhydrol.2017.12.010
- Charette, M. A., Henderson, P. B., Breier, C. F. et Liu, Q. (2013). Submarine groundwater

- discharge in a river-dominated Florida estuary. *Marine Chemistry*. doi: 10.1016/j.marchem.2013.04.001
- Charette, M. A. et Sholkovitz, E. R. (2002). Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophysical Research Letters*, 29(10), 85-1-85-4. doi: 10.1029/2001gl014512
- Charette, M. A., Sholkovitz, E. R. et Hansel, C. M. (2005). Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8), 2095-2109. doi: 10.1016/j.gca.2004.10.024
- Chen, R. F. et Gardner, G. B. (2004). High-resolution measurements of chromophoric dissolved organic matter in the Mississippi and Atchafalaya River plume regions. *Marine Chemistry*, 89(1-4), 103-125. doi: 10.1016/j.marchem.2004.02.026
- Chen, X., Zhang, F., Lao, Y., Wang, X., Du, J. et Santos, I. R. (2018). Submarine groundwater discharge-derived carbon fluxes in mangroves: An important component of blue carbon budgets? *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(9), 6962-6979. doi: 10.1029/2018JC014448
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 325-346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Coble, P. G. (2007). *Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color*. *Chemical Reviews*, 402-418. doi: 10.1021/cr050350+
- Couturier, M., Nozais, C. et Chaillou, G. (2016). Microtidal subterranean estuaries as a source of fresh terrestrial dissolved organic matter to the coastal ocean. *Marine Chemistry*, 186, 46-57. doi: 10.1016/j.marchem.2016.08.001
- Del Vecchio, R. et Blough, N. (2004). On the Origin of the Optical Properties of Humic Substances. *Environmental science & technology*, 38, 3885-3891. doi: 10.1021/es049912h
- DURRIDGE Company Inc. (2018). *Big Bottle System - High Sensitivity Radon in Water Accessory for the RAD7 With Aerator Cap Revision B - User Manual*, 0-31.
- Fan, X., Yu, X., Wang, Y., Xiao, X., Li, F., Xie, Y., ... Peng, P. (2019). The aging behaviors of chromophoric biomass burning brown carbon during dark aqueous hydroxyl radical oxidation processes in laboratory studies. *Atmospheric Environment*, 205(January), 9-18. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.02.039

- Fichot, C. G. et Benner, R. (2011). A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters*, 38, 1-5. doi: 10.1029/2010GL046152
- Frigstad, H., Kaste, Ø., Deininger, A., Kvalsund, K., Christensen, G., Bellerby, R. G. J., ... King, A. L. (2020). Influence of riverine input on Norwegian coastal systems. *Frontiers in Marine Science*, 7(June), 1-14. doi: 10.3389/fmars.2020.00332
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., ... Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 1075-1090. doi: 10.1016/0016-7037(79)90095-4
- Gehrels, W. R., Milne, G. A., Kirby, J. R., Patterson, R. T. et Belknap, D. F. (2004). Late Holocene sea-level changes and isostatic crustal movements in Atlantic Canada. *Quaternary International*, 120, 79-89. doi: 10.1016/j.quaint.2004.01.008
- Goni, M. A. et Gardner, L. R. (2003). Seasonal dynamics in dissolved organic carbon concentrations in a coastal water-table aquifer at the forest-marsh interface. *Aquatic Geochemistry*, 9(3), 209-232. doi: 10.1023/B:AQUA.0000022955.82700.ed
- Goñi, M. A. et Hedges, J. I. (1995). Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14), 2965-2981. doi: 10.1016/0016-7037(95)00188-3
- Goñi, M. A. et Montgomery, S. (2000). Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples. *Analytical Chemistry*, 72(14), 3116-3121. doi: 10.1021/ac991316w
- Gordon, E. S. et Goñi, M. A. (2003). Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2359-2375. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01412-6
- Hansell, D. A., Carlson, C. A., Repeta, D. J. et Schlitzer, R. (2009). Dissolved organic matter in the ocean a controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22(SPL.ISS. 4), 202-211. doi: 10.5670/oceanog.2009.109
- Hansen, A. M., Kraus, T. E. C., Pellerin, B. A., Fleck, J. A., Downing, B. D. et Bergamaschi, B. A. (2016). Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography*, 61(3), 1015-1032. doi: 10.1002/lno.10270

- Happ, G., Gosselink, J. G. et Day, J. W. (1977). The seasonal distribution of organic carbon in a Louisiana estuary. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 5(6), 695-705. doi: 10.1016/0302-3524(77)90042-1
- He, B., Dai, M., Zhai, W., Wang, L., Wang, K., Chen, J., ... Xu, Y. (2010). Distribution, degradation and dynamics of dissolved organic carbon and its major compound classes in the Pearl River estuary, China. *Marine Chemistry*, 119(1-4), 52-64. doi: 10.1016/j.marchem.2009.12.006
- Hedges, J. I. et Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49(2-3), 81-115. doi: 10.1016/0304-4203(95)00008-F
- Hedges, J. I., Keil, R. G. et Benner, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27(5-6), 195-212. doi: 10.1016/S0146-6380(97)00066-1
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J. et Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (Limnology and Oceanography 53 955-969). *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955-969. doi: 10.4319/lo.2009.54.3.1023
- Henton, J. A., Craymer, M. R., Ferland, R., Dragert, H., Mazzotti, S. et Forbes, D. L. (2006). Crustal motion and deformation monitoring of the Canadian landmass. *Geomatica*, 60(2), 173-191.
- Hopkinson, C. S., Buffam, I., Hobbie, J., Vallino, J., Perdue, M., Eversmeyer, B., ... Foreman, K. (1998). Terrestrial inputs of organic matter to coastal ecosystems: An intercomparison of chemical characteristics and bioavailability. *Biogeochemistry*, 43, 211-234.
- Hosono, T., Ono, M., Burnett, W. C., Tokunaga, T., Taniguchi, M. et Akimichi, T. (2012). Spatial distribution of submarine groundwater discharge and associated nutrients within a local coastal area. *Environmental Science and Technology*. doi: 10.1021/es2043867
- Huettel, M., Ziebis, W. et Forster, S. (1996). Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography*, 41(2), 309-322. doi: 10.4319/lo.1996.41.2.0309
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M. et Parlanti, E. (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40(6), 706-719. doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.03.002

- Johannes, R. (1980). The Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. *Marine Ecology Progress Series*, 3, 365-373. doi: 10.3354/meps003365
- Kim, J. et Kim, G. (2017). Inputs of humic fluorescent dissolved organic matter via submarine groundwater discharge to coastal waters off a volcanic island (Jeju, Korea). *Scientific Reports*. doi: 10.1038/s41598-017-08518-5
- Kim, T. H., Kwon, E., Kim, I., Lee, S. A. et Kim, G. (2013). Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: Importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *Journal of Sea Research*, 78, 18-24. doi: 10.1016/j.seares.2012.12.009
- Kim, T. H., Waska, H., Kwon, E., Suryaputra, I. G. N. et Kim, G. (2012). Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. *Marine Chemistry*, 142-144, 1-10. doi: 10.1016/j.marchem.2012.08.002
- Koenig, L., Kenah, C., Poole, S., Bondoc, M., Rahman, A., Vogel, D., ... Patzke, J. (2006). *Technical guidance for ground water investigation - Chapter 3: Characterization of site hydrogeology*. Columbus, Ohio.
- Kuliński, K., Schneider, B., Hammer, K., Machulik, U. et Schulz-Bull, D. (2014). The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, 132, 106-115. doi: 10.1016/j.jmarsys.2014.01.011
- Lalonde, K., Middlestead, P. et Gélinas, Y. (2014). Automation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio measurement for freshwater and seawater DOC using high temperature combustion. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12(DEC), 816-829. doi: 10.4319/lom.2014.12.816
- Lee, D. R. (1977). A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries. *Limnology and Oceanography*, 22(1), 140-147. doi: 10.4319/lo.1977.22.1.0140
- Linkhorst, A., Dittmar, T. et Waska, H. (2017). Molecular fractionation of dissolved organic matter in a shallow subterranean estuary: The role of the iron curtain. *Environmental Science and Technology*, 51, 1312-1320. doi: 10.1021/acs.est.6b03608
- Lønborg, C., Carreira, C., Jickells, T. et Álvarez-Salgado, X. A. (2020). Impacts of Global Change on Ocean Dissolved Organic Carbon (DOC) Cycling. *Frontiers in Marine Science*, 7(June), 1-24. doi: 10.3389/fmars.2020.00466
- Maher, D. T., Santos, I. R., Golsby-Smith, L., Gleeson, J. et Eyre, B. D. (2013). Groundwater-derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek: The missing mangrove carbon sink? *Limnology and Oceanography*, 58(2),

475-488. doi: 10.4319/lo.2013.58.2.0475

- Mantoura, R. F. C. et Woodward, E. M. S. (1983). Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(7), 1293-1309. doi: 10.1016/0016-7037(83)90069-8
- Martin, J. B., Cable, J. E., Smith, C., Roy, M. et Cherrier, J. (2007). Magnitudes of submarine groundwater discharge from marine and terrestrial sources: Indian River Lagoon, Florida. *Water Resources Research*, 43(5), 1-15. doi: 10.1029/2006WR005266
- Masotti, I., Aparicio-Rizzo, P., Yevenes, M. A., Garreaud, R., Belmar, L. et Farías, L. (2018). The influence of river discharge on nutrient export and phytoplankton biomass off the Central Chile Coast (33°-37°S): Seasonal cycle and interannual variability. *Frontiers in Marine Science*, 5(NOV), 1-12. doi: 10.3389/fmars.2018.00423
- McCoy, C. A. et Corbett, D. R. (2009). Review of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones of the Southeast and Gulf Coast regions of the United States with management implications. *Journal of Environmental Management*, 90, 644-651. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.03.002
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T. et Andersen, D. T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46(1), 38-48. doi: 10.4319/lo.2001.46.1.0038
- Meybeck, M. (1982). *Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers*. *American Journal of Science*, 282, 401-450.
- Miller, M. P. et McKnight, D. M. (2010). Comparison of seasonal changes in fluorescent dissolved organic matter among aquatic lake and stream sites in the Green Lakes Valley. *Journal of Geophysical Research*, 115, 1-14. doi: 10.1029/2009jg000985
- Moore, W. S. (1999). The subterranean estuary: A reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 65, 111-125. doi: 10.1016/S0304-4203(99)00014-6
- Moore, W. S. (2010). The Effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2, 59-88. doi: 10.1146/annurev-marine-120308-081019
- Moore, W. S., Blanton, J. O. et Joye, S. B. (2006). Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(9), 1-14. doi: 10.1029/2005JC003041

- Mulligan, A. E. et Charette, M. A. (2006). Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. *Journal of Hydrology*, 327(3-4), 411-425. doi: 10.1016/j.jhydrol.2005.11.056
- Oh, Y. H., Lee, Y. W., Park, S. R. et Kim, T. H. (2017). Importance of dissolved organic carbon flux through submarine groundwater discharge to the coastal ocean: Results from Masan Bay, the southern coast of Korea. *Journal of Marine Systems*, 173, 43-48. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.03.013
- Page, S. E., Kling, G. W., Sander, M., Harrold, K. H., Logan, J. R., McNeill, K. et Cory, R. M. (2013). Dark formation of hydroxyl radical supports high rates of dissolved organic matter oxidation in arctic soil and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 47, 12860-21867. doi: 10.1021/es4033265
- Peterson, R. N., Burnett, W. C., Taniguchi, M., Chen, J., Santos, I. R. et Ishitobi, T. (2008). Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River delta, China. *Journal of Geophysical Research*, 113, 1-14. doi: 10.1029/2008JC004776
- Poulin, B. A., Ryan, J. N. et Aiken, G. R. (2014). Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 48, 10098-10106. doi: 10.1021/es502670r
- Povinec, P. P., Burnett, W. C., Beck, A., Bokuniewicz, H., Charette, M., Gonnee, M. E., ... Top, Z. (2012). Isotopic, geophysical and biogeochemical investigation of submarine groundwater discharge: IAEA-UNESCO intercomparison exercise at Mauritius Island. *Journal of Environmental Radioactivity*, 104(1), 24-45. doi: 10.1016/j.jenvrad.2011.09.009
- Qi, L., Xie, H., Gagné, J. P., Chaillou, G., Massicotte, P. et Yang, G. P. (2018). Photoreactivities of two distinct dissolved organic matter pools in groundwater of a subarctic island. *Marine Chemistry*, 202(March), 97-120. doi: 10.1016/j.marchem.2018.03.003
- Raymond, P. A. et Oh, N. H. (2007). An empirical study of climatic controls on riverine C export from three major U.S. watersheds. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), 1-9. doi: 10.1029/2006GB002783
- Rémillard, A. M., St-Onge, G., Bernatchez, P., Héту, B., Buylaert, J. P., Murray, A. S. et Vigneault, B. (2016). Chronology and stratigraphy of the Magdalen Islands archipelago from the last glaciation to the early Holocene: new insights into the glacial and sea-level history of eastern Canada. *Boreas*, 45(4), 604-628. doi: 10.1111/bor.12179

- Robinson, C. E., Xin, P., Santos, I. R., Charette, M. A., Li, L. et Barry, D. A. (2018). Groundwater dynamics in subterranean estuaries of coastal unconfined aquifers: Controls on submarine groundwater discharge and chemical inputs to the ocean. *Advances in Water Resources*, 115(November 2017), 315-331. doi: 10.1016/j.advwatres.2017.10.041
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Masqué, P., Stieglitz, T. C., Bokuniewicz, H., ... Berdalet, E. (2017). Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, 58-73. doi: 10.1016/j.gca.2016.09.016
- Santos, I. R., Beck, M., Brumsack, H., Maher, D. T., Dittmar, T., Waska, H. et Schnetger, B. (2015). Porewater exchange as a driver of carbon dynamics across a terrestrial-marine transect: Insights from coupled ²²²Rn and pCO₂ observations in the German Wadden Sea. *Marine Chemistry*, 171, 10-20. doi: 10.1016/j.marchem.2015.02.005
- Santos, I. R., Burnett, W. C., Dittmar, T., Suryaputra, I. G. N. A. et Chanton, J. (2009a). Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1325-1339. doi: 10.1016/j.gca.2008.11.029
- Santos, I. R., Dimova, N., Peterson, R. N., Mwashote, B., Chanton, J. et Burnett, W. C. (2009b). Extended time series measurements of submarine groundwater discharge tracers (²²²Rn and CH₄) at a coastal site in Florida. *Marine Chemistry*, 113(1-2), 137-147. doi: 10.1016/j.marchem.2009.01.009
- Santos, I. R., Eyre, B. D. et Huettel, M. (2012). The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 98, 1-15. doi: 10.1016/j.ecss.2011.10.024
- Schlesinger, W. H. et Melack, J. M. (1981). Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus*, 33(4), 415-415. doi: 10.3402/tellusa.v33i4.10730
- Sharples, J., Middelburg, J. J., Fennel, K. et Jickells, T. D. (2017). What proportion of riverine nutrients reaches the open ocean? *Global Biogeochemical Cycles*, 31(1), 39-58. doi: 10.1002/2016GB005483
- Sirois, M. (2018). *Interaction entre la matière organique et le fer dans un estuaire souterrain - Exemple des plages de sédiments perméables.*
- Sirois, M., Couturier, M., Barber, A., Gélinas, Y. et Chaillou, G. (2018). Interactions between iron and organic carbon in a sandy beach subterranean estuary. *Marine Chemistry*, 202(February), 86-96. doi: 10.1016/j.marchem.2018.02.004

- Smith, A. J. et Nield, S. . (2003). Groundwater Discharge from the Superficial Aquifer into Cockburn Sound Western Australia : Estimation by Inshore Water Balance Author (s): A . J . Smith and S . P . Nield Published by: Springer Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/1469885> Groundwat. *Biogeochemistry*, 66(1), 125-144.
- Spencer, R. G. M., Butler, K. D. et Aiken, G. R. (2012). Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117(3). doi: 10.1029/2011JG001928
- Srinivasamoorthy, R. P. K. et Saravanan, S. G. K. (2018). Radon isotope assessment of submarine groundwater discharge (SGD) in Coleroon River Estuary , Tamil Nadu , India. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317(1), 25-36. doi: 10.1007/s10967-018-5877-2
- Stedmon, C. A., Markager, S. et Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82(3-4), 239-254. doi: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stedmon, C. A. et Nelson, N. B. (2015). *Chapter 10 - The optical properties of DOM in the ocean. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter: Second Edition* (Second Edi). Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-405940-5.00010-8
- Stookey, L. L. (1970). Ferrozine - A new spectrophotometric reagent for Iron. *Analytical Chemistry*, 42(7), 779-781.
- Tabor, N. J. et Myers, T. S. (2015). Paleosols as indicators of paleoenvironment and paleoclimate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43, 333-361. doi: 10.1146/annurev-earth-060614-105355
- Taniguchi, M., Burnett, W. C., Cable, J. E. et Turner, J. V. (2002). Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes*. doi: 10.1002/hyp.1145
- Taniguchi, M. et Iwakawa, H. (2004). Submarine groundwater discharge in Osaka Bay, Japan. *Limnology*, 5(1), 25-32. doi: 10.1007/s10201-003-0112-3
- Tong, M., Yuan, S., Ma, S., Jin, M., Liu, D., Cheng, D., ... Wang, Y. (2016). Production of Abundant Hydroxyl Radicals from Oxygenation of Subsurface Sediments. *Environmental Science and Technology*, 50(1), 214-221. doi: 10.1021/acs.est.5b04323
- UNESCO. (2004). *Submarine groundwater discharge. Management implication, measurements and effects. International hydrological Program (IHP). Ihp-Vi Series on Groundwater No. 5 Series on Groundwater No. 5* (vol. 382). doi: 10.1038/382121a0

- Vantrepotte, V., Danhiez, F.-P., Loisel, H., Ouillon, S., Mériaux, X., Cauvin, A. et Dessailly, D. (2015). CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation. *Optics Express*, 23(1), 1-22. doi: 10.1364/oe.23.000033
- Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N. et Van Cappellen, P. (2000). The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*, 15(6), 785-790. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00097-9
- Wagner, S., Schubotz, F., Kaiser, K., Hallmann, C., Waska, H., Rossel, P. E., ... Galy, V. (2020). Soothsaying DOM: A current perspective on the future of oceanic dissolved organic carbon. *Frontiers in Marine Science*, 7, 1-17. doi: 10.3389/fmars.2020.00341
- Ward, N. D., Bianchi, T. S., Medeiros, P. M., Seidel, M., Richey, J. E., Keil, R. G. et Sawakuchi, H. O. (2017). Where carbon goes when water flows: carbon cycling across the aquatic continuum. *Frontiers in Marine Science*, 4, 1-27. doi: 10.3389/fmars.2017.00007
- Webb, J. R., Santos, I. R., Maher, D. T., Tait, D. R., Cyronak, T., Sadat-noori, M., ... Jeffrey, L. C. (2019). Groundwater as a source of dissolved organic matter to coastal waters: Insights from radon and CDOM observations in 12 shallow coastal systems. *Limnology and Oceanography*, 9999, 1-15. doi: 10.1002/lno.11028
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. et Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4702-4708. doi: 10.1021/es030360x
- Wetz, M. S., Hales, B., Chase, Z., Wheeler, P. A. et Whitney, M. M. (2006). Riverine input of macronutrients, iron, and organic matter to the coastal ocean off Oregon, U.S.A., during the winter. *Limnology and Oceanography*, 51(5), 2221-2231. doi: 10.4319/lo.2006.51.5.2221
- Wu, Z., Zhou, H., Zhang, S. et Liu, Y. (2013). Using ^{222}Rn to estimate submarine groundwater discharge (SGD) and the associated nutrient fluxes into Xiangshan Bay, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), 183-191. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.05.024
- Xiao, Y. H., Sara-Aho, T., Hartikainen, H. et Vähätalo, A. V. (2013). Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 58(2), 653-662. doi: 10.4319/lo.2013.58.2.0653
- Xie, W., Yuan, S., Tong, M., Ma, S., Liao, W., Zhang, N. et Chen, C. (2020). Contaminant

- Degradation by $\bullet\text{oH}$ during Sediment Oxygenation: Dependence on Fe(II) Species. *Environmental Science and Technology*, 54(5), 2975-2984. doi: 10.1021/acs.est.9b04870
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N. et Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53(5), 1900-1908. doi: 10.4319/lo.2008.53.5.1900
- Zhang, S., Rouge, V., Gutierrez, L. et Croue, J. P. (2019). Reactivity of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to sulfate radicals: Reaction kinetics and structural transformation. *Water Research*, 163, 114846. doi: 10.1016/j.watres.2019.07.013
- Zhou, Y., Shi, K., Zhang, Y., Jeppesen, E., Liu, X., Zhou, Q., ... Zhu, G. (2017). Fluorescence peak integration ratio IC:IT as a new potential indicator tracing the compositional changes in chromophoric dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 574, 1588-1598. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.196

