

**UQAR**

Université du Québec  
à Rimouski

**Étude de la dynamique de l'oxygène dans les sédiments du  
chenal laurentien**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie

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

PAR

© **JOANNIE COOL**

**Juin 2022**

**Composition du jury :**

**André Pellerin, président du jury, UQAR-ISMER**

**Gwénaëlle Chaillou, directrice de recherche, UQAR-ISMER**

**Alfonso Mucci, codirecteur de recherche, Université McGill**

**Raoul-Marie Couture, examinateur externe, Université Laval**

Dépôt initial le 19 décembre 2021

Dépôt final le 10 juin 2022

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 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

Wow! Trois ans de maîtrise qui se conclut! Je dois dire que je n'y serais jamais parvenu sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes. Tout d'abord, je remercie ma chère directrice de recherche, Gwenaëlle Chaillou, sans qui tout ça n'aurait pas été possible. Je suis extrêmement reconnaissante pour cette chance que tu m'as offerte quand tu m'as proposé le stage qui a débuté ce beau projet. Il s'en est suivi une incroyable aventure parsemée de rencontres, de voyages, de congrès, de microélectrodes, de mission en mer, de bières et gin tonique au baromètre, de rires, de larmes, de sueur mais surtout de précieux souvenirs que je vais garder très longtemps. Merci du fond du cœur, Gwenaëlle, pour ton soutien, ton aide et tes dessins!

Je remercie également mon co-directeur, Alfonso Mucci, pour ses conseils et ses corrections rapides et efficaces!

Merci à toute l'équipe du labo pour les diners et les bières. Un merci tout spécial à Ludovic pour ton support et ton aide précieuse dans ce projet!

Merci à tous mes ami.e.s de Rimouski pour les souvenirs mémorables : Fred (meilleur partner de lab), Pauline, Loulou, Santi, Kim, Karo, Jhoa, Lou, Ann-Josée et tous mes colocs et amis du 105!

Je remercie chaleureusement ma famille Jeiss, Maw, M.Ou, Grand-père, Tophie, Penny, Zoé, Dom, Ti-jean, Kiki, Becky, Cassie, Théodore et surtout, Mémé et Pépé pour leur support, merci d'avoir cru en moi. Merci au meilleur des petits chiens pour tous les câlins, Bella-Fleur, tu seras éternellement dans mon cœur.

Finalement, merci à ma personne, mon copain d'amour, Louis-Olivier, pour ton soutien, ton aide et ton réconfort, dans les meilleurs et les pires moments. Je suis très chanceuse et heureuse d'avoir vécu cette aventure avec toi à mes côtés.



## RÉSUMÉ

Entre les années 1930 et 1990, une diminution de la concentration en oxygène dissous des eaux de fonds de l'estuaire du Saint-Laurent (ESL) a été observée à un taux moyen de  $1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{an}^{-1}$  qui a mené à une hypoxie persistante à la tête du chenal laurentien et un gradient de concentrations de la zone hypoxique vers le golfe. Dans les sédiments, la respiration microbienne de la matière organique et la réoxydation des espèces réduites consomment rapidement l'oxygène. Dans ce contexte, la présente étude vise à comprendre la relation entre le gradient d'oxygène longitudinal des eaux profondes du chenal laurentien (CL) et la dynamique de l'oxygène dissous dans les sédiments de l'ESL et du golfe du Saint-Laurent (GSL). La recherche s'appuie sur 1) la mesure des profils verticaux de la concentration d'oxygène dans les sédiments afin de déterminer sa profondeur de pénétration (OPD) et de calculer les flux diffusifs (DOU) et les taux de consommation de l'oxygène, 2) la détermination du contenu en carbone et azote du sédiment et la signature isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de la matière organique sédimentaire et 3) l'évaluation de l'activité de la macrofaune benthique en estimant un coefficient de bioturbation ( $D_b$ ), le taux d'échange des eaux interstitielles par bioirrigation (Q) et le flux total d'oxygène (TOU). Selon les valeurs de  $D_b$  et Q calculées, l'activité benthique ne semble pas avoir d'influence sur la dynamique de l'oxygène autant que ce soit dans les sédiments de l'ESL ou du GSL. Les sédiments de l'ESL se différencient de ceux du GSL par leur origine plus terrigène. Un total de 39 profils d'oxygène ont été mesurés de 2017 à 2020 à 8 stations situées le long du CL. Les valeurs de DOU ( $0,56$  à  $3,22 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ) sont similaires aux 8 stations malgré la différence de concentration en oxygène des eaux de fonds ( $52$  à  $122 \mu\text{M}$ ). Toutefois, on observe une diminution significative des DOU au cours des dernières décennies, ce qui suggère un changement dans la séquence de réactions diagénétiques de réoxydation de la matière organique: l'oxygène ne serait plus l'oxydant principal utilisé dans les sédiments. Les faibles valeurs de OPD ( $0,3$  à  $0,9 \text{ cm}$ ) et les profils d'oxygène dissous suggèrent une consommation rapide de l'oxygène par la réoxydation des produits réduits en provenance de la zone anoxique des sédiments.

Mots clés : hypoxie, estuaire du Saint-Laurent, sédiments, micro-électrodes, dynamique de l'oxygène, flux diffusifs, bioturbation, bioirrigation, activité benthique

## ABSTRACT

Between the 1930s and the 1990s, a decrease in the bottom-water dissolved oxygen concentrations of the Lower St. Lawrence Estuary (LSLE) was observed at an average rate of  $1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{yr}^{-1}$  resulting in persistent hypoxia. Microbial respiration of organic matter and reoxidation of reduced species in the sediment are known to consume oxygen rapidly. In this context, the present study aims to understand the relationship between the longitudinal oxygen gradient in the bottom waters of the Laurentian Channel (LC) and the dissolved oxygen dynamics in the sediments of the LSLE and the Gulf of St. Lawrence (GSL). More specifically, this research aims to 1) measure vertical profiles of oxygen concentration in sediments in order to determine the oxygen penetration depth (OPD) as well as to estimate the diffusive oxygen uptake (DOU) and oxygen consumption rates, 2) determine the carbon and nitrogen content of the sediment and the carbon isotopic signature ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of the sedimentary organic matter and 3) evaluate the benthic activity of the macrofauna by determining a bioturbation coefficient ( $D_b$ ), the porewater exchange rate by bioirrigation ( $Q$ ) and total oxygen uptake (TOU). Based on the estimated  $D_b$  and  $Q$  values, benthic activity does not appear to have an influence on the oxygen dynamics along the LC. ESL sediments differ from GSL sediments by their greater terrigenous organic component. A total of 39 oxygen profiles were measured from 2017 to 2020 at 8 stations located along the LC. The DOU values ( $0.56$  to  $3.22 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) are similar at the 8 stations despite the difference in the bottom-water oxygen concentrations ( $52.5$  to  $123 \mu\text{M}$ ). Nevertheless, we observed a significant decrease in DOU over the past decade, which could be interpreted as a change in the individual role of sediment diagenetic reactions: oxygen is probably no longer the main oxidant used in sediments. The low OPD values ( $0.3$  to  $0.9 \text{ cm}$ ) and dissolved oxygen profiles suggest rapid oxygen consumption by reoxidation of reduced products diffusing up from the anoxic zone of the sediments.

*Keywords:* hypoxia, Lower St. Lawrence Estuary, sediment oxygen dynamics, diffusive oxygen uptakes, microelectrode, bioturbation, bioirrigation, benthic activity



## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT .....	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES .....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES .....	xiv
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 Impact de l’hypoxie sur la dynamique de l’oxygène dans les sédiments du chenal laurentien.....	16
1.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DE L’ARTICLE.....	16
1.2 IMPACT OF HYPOXIA ON OXYGEN DYNAMICS IN THE SEDIMENTS OF THE LAURENTIAN CHANEL .....	17
1.3 INTRODUCTION.....	18
1.4 MATERIEL AND METHODS.....	20
1.4.1 Study site.....	20
1.4.2 Sampling Method.....	22
1.4.3 Elemental and isotope composition of the sediment.....	25
1.4.4 Biometrics : bioturbation and bioirrigation.....	25
1.4.5 Micro-profiling of dissolved oxygen concentrations .....	27
1.4.6 Total oxygen uptake by the sediment .....	28
1.4.7 Diffusive oxygen uptake calculation.....	29
1.4.8 Statistics .....	30
1.5 RESULTS.....	31
1.5.1 Bottom-water and sediment characteristics .....	31
1.5.2 Biometrics : bioturbation and bioirrigation.....	33
1.5.3 Oxygen dynamics in the sediments.....	35

1.5.4 Relationship between oxygen dynamics and bottom-water parameters.....	40
1.6 DISCUSSION .....	42
1.6.1 Effect of bottom-water oxygen concentrations on oxygen dynamics in the sediments .....	43
1.6.2 Relationship between oxygen dynamics and bottom-water characteristics .....	50
1.7 CONCLUSION.....	51
1.8 CONFLICT OF INTEREST .....	52
1.9 AUTHOR CONTRIBUTIONS.....	52
1.10 ACKNOWLEDGMENTS .....	53
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	54
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	58

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Séquence des réactions d'oxydation de la matière organique .....	10
Table 2: Sampling site characteristics along the Laurentian Channel.....	23

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Désoxygénation des (A) eaux côtières (< 30 km des côtes) et (B) des océans à l'échelle globale. Les points rouges représentent les zones côtières où des concentrations en oxygène dissous inférieures au seuil de l'hypoxie (62,5 µM) ont été observées depuis 1960 (Tiré de Breitburg et al., 2018). .....	2
Figure 2 : Processus biologiques et physiques qui influencent la concentration d'oxygène dissous dans les milieux côtiers. Le flux diffusif réfère à la respiration aérobique microbienne et à l'oxydation de produits réduits dans les sédiments (Testa and Kemp, 2012).....	3
Figure 3: Carte de l'estuaire du Saint-Laurent. ....	5
Figure 4 : Évolution temporelle de la concentration minimale en oxygène dissous des eaux profondes de la station 23 située dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent près de Rimouski depuis 1930. La ligne rouge pointillée représente le seuil de l'hypoxie (62,5 µmol/L) (modifiée de Gilbert et al., 2005).....	6
Figure 5 : Modèle conceptuel de la dégradation de la matière organique et des voies de réoxydation (basé sur Middelburg (2019) et Middelburg et Levin (2009)). Les flèches noires pointillées représentent le devenir des substrats libérés lors de la minéralisation anaérobie. ....	11
Figure 6 : Map of the Lower St. Lawrence Estuary and Gulf including the location of sampling sites. Environmental characteristics are given in Table 1.....	21
Figure 7: Total, organic and inorganic carbon content (wt%), C <sub>org</sub> :N molar ratio, δ <sup>13</sup> C <sub>org</sub> and porosity as function of depth in the sediments of four stations along the Laurentian Channel. Only data from 2018 are reported here. ....	32
Figure 8: Biometrics at three stations along the Laurentian Channel A. Bioturbation coefficient (D <sub>b</sub> ). B. Maximum penetration depth of luminophores (MPD). C. Porewater exchange rate by bioirrigation (Q). ....	34
Figure 9: Oxygen dynamics at the sediment-water interface along the Laurentian Channel. Boxplots of A. Bottom-water dissolved oxygen concentrations. B. Oxygen penetration depth in the sediments. C. Oxygen exposure time in the sediments. OET was computed from sedimentation rates (ω) and OPD: OET = ω/OPD (see text for details). D. Diffusive oxygen uptake in the sediments.....	35

Figure 10: Simple linear regression of the relation between the bottom-water dissolved oxygen concentrations (DO) and A. Diffusive oxygen uptake (DOU) rate and B. Oxygen penetration depth (OPD). Grey shaded area around the regression line indicates the 95% confidence interval. $R^2$ is the coefficient of determination. $*P < 0.05$ .....	37
Figure 11: Total oxygen uptake (TOU) to Diffusive oxygen uptake (DOU) at three stations along the Laurentian Channel.....	39
Figure 12: Selected sediment oxygen profiles (black line) measured along the bottom-water oxygen gradient of the LSLE and GSL and fitted using the PROFILE program (Dotted line). Red lines represent oxygen consumption rates (R) (Berg et al., 1998). .....	40
Figure 13 : Two-dimensional PCA ordination of bottom-water conditions and oxygen parameters in sediment from the eight sampled stations along the Laurentian Channel. : cluster 1 (orange cercles) regrouped sampling stations located in the GSL (St. 17 and 16) while cluster 2 (turquoise triangle) regrouped stations located in the LSLE and western GSL (St. 25, St. 23, St. 21, St. 19 and 18). The bigger triangle and circle represent the center of the ellipse. The PCA analysis accounts for 71.7% of the total variance in the data. Surficial $C_{org}$ content data were taken from Alkhatib et al. (2012).....	42
Figure 14: Oxygen penetration depth (OPD) plotted as a function of Diffusive Oxygen Uptake (DOU), as computed from 39 micro-profiles recorded in this study. Stations were grouped based on similar values of bottom-water dissolved oxygen concentrations: A. DO = 55 $\mu$ M, B. DO = 65 $\mu$ M, C. DO = 90 $\mu$ M and D. DO = 115 $\mu$ M. An average porosity of 0.975 was used for the four groups. The lines show the predicted OPD-DOU relationship according to Cai and Sayles (1996) (red dashed lines) and Meysman et al. (2010) (blue dotted lines).....	49

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

<b>ESL</b>	Estuaire du Saint-Laurent
<b>LSLE</b>	Lower St.Lawrence Estuary
<b>GSL</b>	Golfe du Saint-Laurent ou Gulf of St. Lawrence
<b>CL</b>	Chenal laurentien
<b>DO</b>	Dissolved oxygen concentration
<b>DOU</b>	Diffusive Oxygen Uptake/ Flux diffusif de l'oxygène
<b>OPD</b>	Oxygen Penetration Depth/ Profondeur de pénétration de l'oxygène
<b>TOU</b>	Total Oxygen Uptake/ Flux total d'oxygène
<b>D<sub>b</sub></b>	Coefficient de bioturbation
<b>Q</b>	Taux d'échange des eaux interstitielles par bioirrigation
<b>C<sub>org</sub></b>	Carbone organique
<b>C<sub>tot</sub></b>	Carbone total
<b>C<sub>inorg</sub></b>	Carbone inorganique

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### **Hypoxie et eutrophisation en milieu côtier**

Les milieux côtiers sont d'une grande importance économique pour les populations humaines. Ils sont toutefois soumis à de grandes pressions anthropiques dues à la croissance industrielle et démographique sur les côtes. Ces pressions entraînent de nombreuses conséquences dont la désoxygénation des eaux côtières, c'est-à-dire, la diminution des concentrations en oxygène dissous. La désoxygénation des eaux côtières est un phénomène observé à l'échelle globale depuis le milieu du 20<sup>e</sup> siècle (Fig. 1) (Breitburg et al., 2018; Levin and Breitburg, 2015; Schmidtke et al., 2017). En 1995, environ 200 études scientifiques documentaient des eaux côtières en hypoxie (concentration en O<sub>2</sub> < 2mg L<sup>-1</sup> ou 62,5 µM) associée aux activités anthropiques (Diaz and Rosenberg, 1995; Rabalais et al., 2010). En 2008, ce nombre s'élevait à plus de 400, totalisant une surface de 245 000 km<sup>2</sup> de fonds marins sujets à des conditions pauvres en oxygène (Diaz and Rosenberg, 2008; Rabalais et al., 2010). Un changement aussi drastique et rapide n'a jamais été observé pour une variable environnementale d'une si grande importance dans les écosystèmes marins côtiers et estuariens (Diaz and Rosenberg, 1995).

Dans le contexte actuel des changements climatiques, la désoxygénation des eaux est un des enjeux les plus importants qui menacent le fonctionnement des écosystèmes côtiers et estuariens (Falkowski et al., 2011; Keeling et al., 2010). En effet, les changements climatiques ont le potentiel de rendre les systèmes encore plus susceptibles à la désoxygénation en ayant un effet direct sur la solubilité de l'oxygène, la stratification des eaux et les taux de respiration microbienne (Breitburg et al., 2018; Keeling et al., 2010; Rabalais, 2009). À long terme, les conséquences biologiques et écologiques risquent d'être catastrophiques puisque l'oxygène est un élément essentiel au métabolisme des organismes aquatiques qui dépendent de la respiration aérobie et joue un rôle clé dans les cycles biogéochimiques de plusieurs éléments dont le

carbone et l'azote (Diaz and Rosenberg, 1995; Gammal et al., 2017; Middelburg and Levin, 2009; Testa and Kemp, 2012).

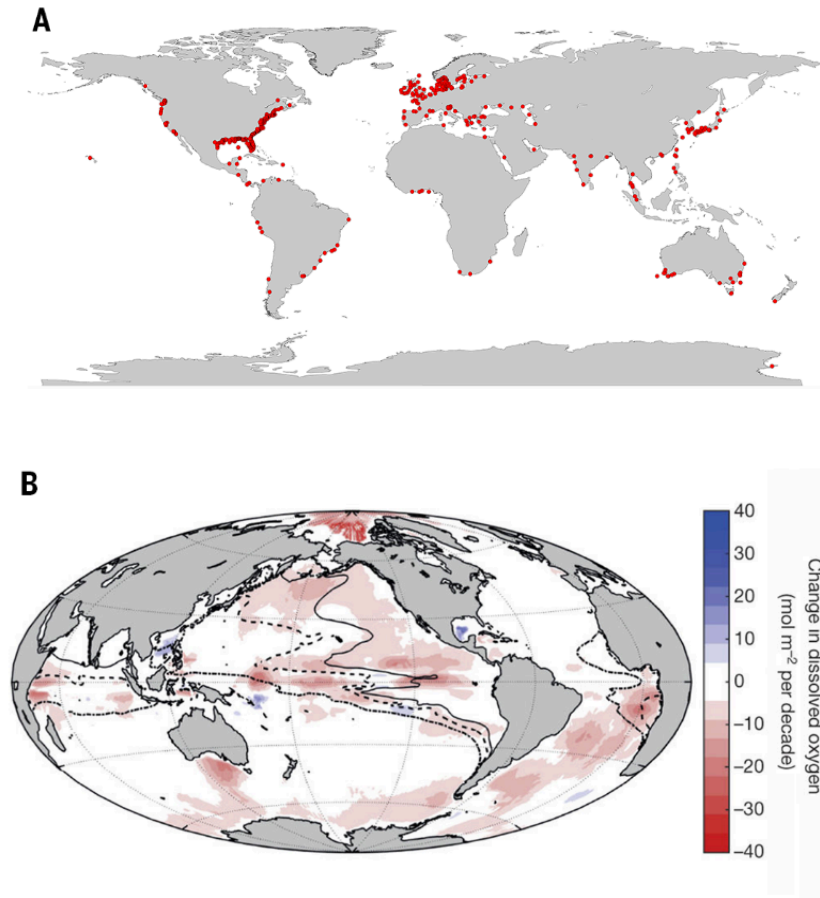


Figure 1 : Désoxygénation des (A) eaux côtières (< 30 km des côtes) et (B) des océans à l'échelle globale. Les points rouges représentent les zones côtières où des concentrations en oxygène dissous inférieures au seuil de l'hypoxie (62,5 μM) ont été observées depuis 1960 (Tiré de Breitburg et al., 2018).

Lorsque la consommation en oxygène dissous par respiration ou par processus biogéochimiques excède le taux d'approvisionnement en oxygène par photosynthèse, par diffusion, ou par advection dans la colonne d'eau (Fig. 2), la concentration en oxygène dissous peut diminuer sous le seuil requis pour la survie de certains organismes aquatiques : on parle alors d'hypoxie (Diaz and Breitburg, 2009; Rabalais, 2009). La concentration en oxygène dissous correspondant au seuil de l'hypoxie peut varier d'un écosystème à l'autre selon les espèces présentes (Vaquer-Sunyer and Duarte, 2008). Toutefois, la valeur de 20-30% de saturation ou 2



mg L<sup>-1</sup> (62,5 μM) est conventionnellement utilisée pour définir ce seuil (Breitburg et al., 2018; Diaz and Breitburg, 2009; Rabalais, 2009). Sous ce seuil, la concentration en oxygène dissous a un impact sur le taux métabolique des organismes vivants et peut compromettre leur survie. Dans certains cas, l'hypoxie peut mener à l'anoxie des eaux, c'est-à-dire un environnement dépourvu d'oxygène qui peut contenir des concentrations élevées et létales de métabolites issus de la respiration microbienne anaérobie (Bianchi et al., 2010; Middelburg and Levin, 2009; Rabalais, 2009). Les fonctions et les services écosystémiques et les cycles biogéochimiques peuvent alors être gravement altérés (Rabalais et al., 2010). Les conséquences de l'hypoxie et de l'anoxie compte, entre autre, la mortalité directe, la perte d'habitat, une diminution des ressources alimentaires ainsi qu'un impact sur le développement, la croissance et la reproduction de certaines espèces (Diaz and Rosenberg, 1995; Levin, 2003; Stramma et al., 2010; Zhang et al., 2010).

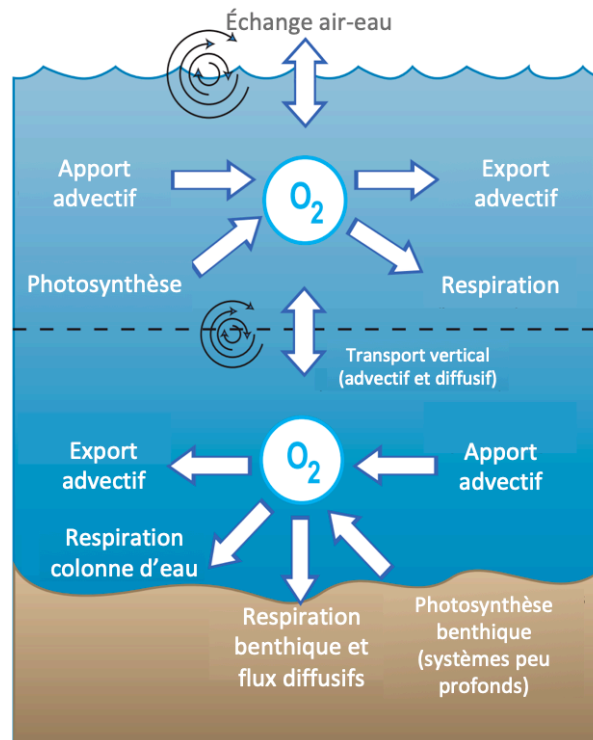


Figure 2 : Processus biologiques et physiques qui influencent la concentration d'oxygène dissous dans les milieux côtiers. Le flux diffusif réfère à la respiration aérobie microbienne et à l'oxydation de produits réduits dans les sédiments (modifiée de Testa and Kemp, 2012)

Le phénomène d'hypoxie se retrouve dans une grande variété d'environnements et peut varier en fréquence, en saisonnalité et en persistance. En milieu côtier, la cause de l'hypoxie peut être d'origine naturelle, anthropogénique ou résulter de l'interaction des deux (Diaz and Breitburg, 2009; Middelburg and Levin, 2009; Rabalais, 2009). Certaines conditions naturelles comme la topographie des fonds marins ou une stratification persistante limitant le renouvellement des eaux profondes peuvent mener à un déclin de la concentration en oxygène dissous sous le seuil de l'hypoxie. Dans ce cas, dans une masse d'eau isolée de l'atmosphère, la consommation d'oxygène par respiration finit par excéder l'approvisionnement en oxygène par diffusion ou advection et mener à un environnement hypoxique. De plus, les activités anthropiques liés à l'enrichissement des milieux aquatiques en nutriments et en matière organique peuvent contribuer à amplifier ou à provoquer le déclin de la concentration en oxygène dissous (Rabalais et al., 2010, 2014; Zhang et al., 2010). Un apport excessif en nutriments, d'azote plus particulièrement, peut mener à l'eutrophisation du milieu marin, c'est-à-dire une augmentation de la production primaire et de l'export de la matière organique vers le fond. L'eutrophisation provoque généralement un appauvrissement en oxygène dissous puisque celui-ci est le premier oxydant à être utilisé pour la dégradation microbienne de la matière organique en milieu marin étant donné son rendement énergétique élevé (Froelich et al., 1979). Le développement et la distribution de l'hypoxie côtière sont d'ailleurs étroitement liés aux grands centres de population et aux décharges de nutriments (Rabalais et al., 2010). Finalement, la combinaison de plusieurs facteurs peut mener à une hypoxie permanente des eaux comme c'est le cas dans les eaux profondes de l'estuaire du Saint-Laurent où une stratification permanente des eaux a permis le développement de conditions hypoxiques (Gilbert et al., 2005; Lefort et al., 2012a).

### **Hypoxie dans l'estuaire du Saint-Laurent**

Le fleuve Saint-Laurent qui relie les Grands Lacs à l'océan Atlantique constitue un système complexe composé d'un tronçon fluvial, d'un estuaire et d'un golfe. La partie estuarienne du système Saint-Laurent se trouve entre Québec et la région de Pointes-des-Monts et peut être divisée en deux sections distinctes (Fig. 3). On y retrouve l'estuaire supérieur et l'estuaire

maritime qui sont délimités par l'embouchure du fjord du Saguenay où se trouve un seuil important (El-Sabh, 1988; Silverberg and El-Sabh, 1990). Cette subdivision marque la transition entre deux zones de l'estuaire où la bathymétrie et la circulation des masses d'eau changent drastiquement.



Figure 3: Carte de l'estuaire du Saint-Laurent.

L'estuaire maritime du Saint-Laurent est caractérisé par un chenal d'une profondeur supérieure à 300 mètres qui s'étend de l'extrémité est de la pente continentale canadienne jusqu'au fjord du Saguenay près de Tadoussac. Cette portion de l'estuaire est caractérisée par une stratification permanente des eaux en trois couches en période estivale. La circulation de ces couches d'eaux est de type estuarienne : les eaux de surface issues de la portion fluviale s'écoulent vers l'océan Atlantique alors que la couche intermédiaire froide, formée en hiver dans le golfe, et la couche profonde migrent vers la tête du chenal laurentien (Gilbert et al., 2005; Saucier et al., 2003). La couche profonde qui recouvre les sédiments du chenal laurentien est un mélange des eaux froides et riches en oxygène issues du courant du Labrador et des eaux chaudes et pauvres en oxygène du Gulf Stream.

Il est estimé qu'une masse d'eau entrant dans le Golfe du Saint-Laurent prendra de 3 à 7 ans avant d'atteindre la tête du chenal et d'être à nouveau mélangée avec les masses d'eau de

surface (Gilbert, 2004; Gilbert et al., 2005). À mesure que la masse d'eau profonde migre vers l'amont, l'oxygène dissous est donc graduellement consommé par respiration microbienne de la matière organique qui sédimente dans la colonne d'eau et qui s'accumule dans les sédiments (Gilbert et al., 2005; Pena et al., 2010). En raison de l'importante profondeur et de la stratification permanente, la couche d'eau de fond se trouve isolée de l'atmosphère limitant ainsi sa réoxygénation et conduisant à une hypoxie permanente des eaux de fond dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent (Bourgault et al., 2012; Gilbert et al., 2005).

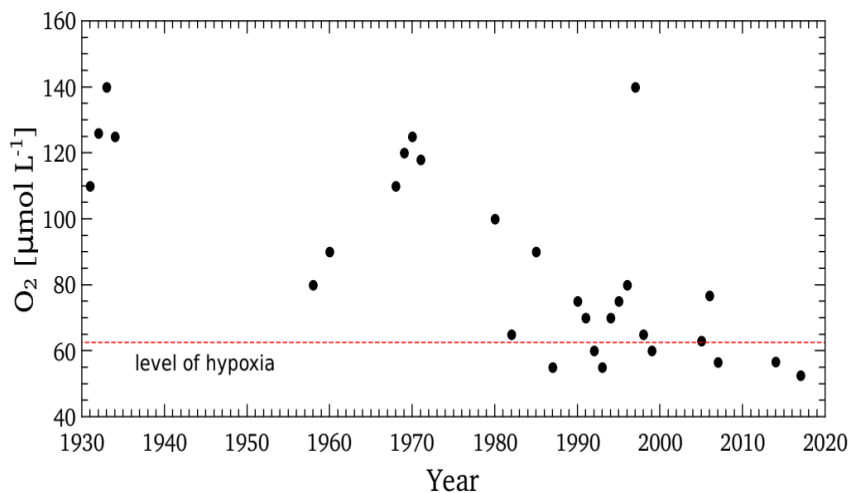


Figure 4 : Évolution temporelle de la concentration minimale en oxygène dissous des eaux profondes de la station 23 située dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent près de Rimouski depuis 1930. La ligne rouge pointillée représente le seuil de l'hypoxie (62,5 μmol/L) (modifiée de Gilbert et al., 2005).

Une étude menée par Gilbert et al. (2005) a mis en évidence une zone hypoxique recouvrant environ 1300 km<sup>2</sup> de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Entre les années 1930 et 1990, une diminution progressive de la concentration en oxygène des eaux profondes a été observée à un taux moyen de 1 μmol/L/an, totalisant un déclin de 60 μM en concentration d'oxygène (Gilbert et al., 2005). En effet, la concentration en oxygène est passée de 125 μM dans les années 1930 à moins de 65 μM en moyenne pour la période de 1984 à 2019. Au cours de cette même période, une augmentation de la température de 1,65°C des eaux profondes a été associée à une diminution de 30 à 50 μM des concentrations en oxygène dissous. Cette augmentation de température suggère un changement des proportions relatives des eaux issues des courants du Labrador et du Gulf Stream qui

alimentent le chenal laurentien. En effet, il a été observé que la proportion des eaux chaudes et moins oxygénées issue du Gulf Stream augmentait au dépend des eaux froides et plus oxygénées en provenance du courant du Labrador. Le réchauffement des eaux profondes a été attribué à une diminution de 72 à 53% de la proportion des eaux froides du courant du Labrador entrant dans le chenal laurentien entre 1930 et 1990. Gilbert et al. (2005) ont donc estimé qu'environ 50 à 70% du déclin de la concentration en oxygène dissous des eaux profondes durant cette période pouvait être expliqué par un changement dans l'apport en oxygène des eaux entrant dans le golfe du Saint-Laurent via le détroit de Cabot.

Les données historiques de changements de température et de concentration en oxygène dissous des eaux de fond sont supportées par des analyses micropaléontologiques et géochimiques des sédiments du chenal laurentien. En effet, les résultats de ces analyses montrent un changement des assemblages de foraminifères benthiques depuis environ 1940. Dans l'estuaire maritime, l'apparition d'espèces de foraminifères benthiques tolérantes à des faibles concentrations en oxygène et à des flux de carbone organique élevés (*Brizalina subaenariensis* et *Bulimina exilis*) reflèterait les changements des conditions des eaux profondes du chenal (Thibodeau et al., 2006). De même, dans le GSL, une diminution de la diversité spécifique reflèterait le développement d'un facteur de stress supplémentaire ce qui est supporté par l'augmentation de l'abondance de deux espèces tolérantes à l'hypoxie (Genovesi et al., 2011). De plus, Genovesi et al. (2011) ont noté la disparition des espèces propres au courant du Labrador et l'apparition d'espèces qui sont propres aux eaux chaudes du nord-ouest Atlantique. Plus récemment, les résultats préliminaires d'une étude sur quatre carottes de sédiments récoltées dans le chenal illustrent une baisse de la diversité taxonomique avec la sévérité de l'hypoxie. Ces résultats révèlent également la dominance de taxons tolérants à de faibles concentrations en oxygène (*Brizalina subaenariensis* et *Eubuliminella exilis*) au cours de la dernière décennie (T. Audet, Comm. Pers., 2021).

Une conséquence potentielle du réchauffement des eaux de fonds du chenal laurentien est l'impact sur le taux de reminéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau et dans les sédiments. Il a été proposé par Genovesi et al. (2011) qu'une hausse de température d'environ 2°C aurait potentiellement causée une augmentation de 11-27% du taux de respiration microbienne sous un flux constant de carbone organique ( $C_{org}$ ). La proportion restante du déclin en oxygène des eaux de

fond (30 à 50%) pourrait donc être expliqué par une augmentation de la demande en oxygène dissous par la dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments du chenal laurentien. Cette hypothèse est appuyée par les résultats de Thibodeau et al. (2006) qui révèlent une augmentation du contenu en carbone organique (de 1,1 à 1,6%) et un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de ce dernier (augmentation de la composante organique autochtone) dans les sédiments de l'estuaire du Saint-Laurent entre 1960 et 2000. L'étude a également recensé une augmentation de l'abondance de kystes de dinoflagellés et de foraminifères benthiques dans les vingt premiers centimètres de sédiments. Ces résultats suggèrent une augmentation du flux de carbone vers les sédiments et une augmentation de la productivité primaire marine dans l'estuaire du Saint-Laurent au cours des 40 années précédant l'étude.

Les résultats de Thibodeau et al. (2006) concordent avec l'augmentation des apports fluviaux en nutriments enregistrée par Hudon et al. (2017). Selon cette étude, l'apport en C, en N et en P en provenance des eaux douces du Saint-Laurent contribuerait de manière significative à l'appauvrissement en oxygène des eaux de fond de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Deux processus majeurs seraient en cause : (1) la consommation directe d'oxygène par dégradation du carbone organique riverain livré aux eaux profondes et aux sédiments et (2) l'augmentation de la production primaire stimulée par les flux de N et P. Il a été estimé qu'entre 5,42 et 7,09 millions de tonnes d'oxygène pourrait potentiellement être consommées dans l'estuaire par dégradation du  $\text{C}_{\text{org}}$  exporté du fleuve Saint-Laurent. De plus, l'azote d'origine terrigène, qui est l'élément limitant la photosynthèse en milieu marin (Howarth et al., 1996), représente actuellement 31-47% du flux total d'azote du fleuve Saint-Laurent (Hudon et al., 2017). Un modèle à boîte présenté par Jutras et al. (2020) a toutefois démontré que l'apport fluvial en nutriments est relativement faible comparé aux nutriments apportés par la remontée des eaux marines à la tête du chenal laurentien. Ces résultats appuient tout de même l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la demande en oxygène par la dégradation de la matière organique expliquerait en partie le phénomène d'hypoxie dans l'estuaire du Saint-Laurent, car les concentrations en phosphate, nitrate et silice dans les eaux profondes du Saint-Laurent ont augmenté significativement depuis les années 60 (A. Mucci, comm. pers., 2021). Par contre, les analyses micropaléontologiques et géochimiques dans les sédiments du GSL ne montrent pas d'indice suggérant une augmentation de la production primaire (Genovesi et al., 2011; T. Audet,

Comm. Pers., 2021). Ces résultats suggèrent qu'il y aurait un régime différent de consommation de la matière organique entre l'estuaire et le golfe.

Une étude récente a mis en évidence le changement de cause de la désoxygénation des eaux de fonds au cours des 50 dernières années (Jutras et al., 2020). Entre les années 1970 et 1990, 85 à 90% du déclin en oxygène dissous serait expliqué par une augmentation de la respiration microbienne dans les eaux profondes du chenal laurentien tandis qu'entre 2008 et 2018, les changements de circulation expliqueraient 75 à 100% du déclin en oxygène, notamment, par l'augmentation de la contribution des eaux appauvries en oxygène du Gulf Stream au dépend des eaux riches en oxygène du courant du Labrador.

Une étude menée par Lehmann et al. (2009) s'est penchée sur l'importance relative de la respiration benthique et pélagique dans le développement de l'hypoxie de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Les analyses isotopiques ont révélées que le ratio  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de l'oxygène dissous était trop faible pour que seule la respiration pélagique explique la diminution de la concentration en oxygène des eaux profondes de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. De plus, en se basant sur les concentrations d'oxygène à l'entrée du chenal et dans l'ESL, un taux de respiration moyen de 5500 mmol/m<sup>2</sup>/an a été estimé dont 3540 mmol seraient attribuées à la respiration benthique. Deux-tiers de la respiration de l'écosystème se ferait donc dans les sédiments. Selon Lehmann et al. (2009), les processus cataboliques benthiques représenteraient un puit d'oxygène plus important que les processus pélagiques. En contraste, sur la base des résultats d'un modèle numérique, il a été proposé par Bourgault et al. (2012) que les processus pélagiques sont dominants. Selon cette étude, la demande en oxygène pélagique devrait être cinq fois plus importante que la demande en oxygène des sédiments pour expliquer la présence d'un minimum d'oxygène dissous et l'hypoxie le long de l'isopycne 27,25 (~250 m de profondeur) dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Il n'y a donc pas de consensus sur les processus responsables de la désoxygénation des eaux de fond durant leur transition entre le golfe et la tête du chenal laurentien.

Tableau 1 : Séquence des réactions d'oxydation de la matière organique

<b>Respiration aérobie</b>	(1)
$138 \text{ O}_2 + \text{M.O.} + 18 \text{ HCO}_3^- \rightarrow 124 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 140 \text{ H}_2\text{O}$	
<b>Dénitrification</b>	(2)
$94.4 \text{ HNO}_3 + \text{M.O.} \rightarrow 106 \text{ HCO}_3^- + 16 \text{ N}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + 71.2 \text{ H}_2\text{O} + 13.6 \text{ H}^+$	
<b>Réduction des oxydes de manganèse</b>	(3)
$236 \text{ MnO}_2 + \text{M.O.} + 36.4 \text{ H}^+ \rightarrow 106 \text{ HCO}_3^- + 236 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ N}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + 636 \text{ H}_2\text{O}$	
<b>Réduction des oxydes de fer</b>	(4)
$212 \text{ Fe(OH)}_3 + \text{M.O.} + 756 \text{ H}^+ \rightarrow 106 \text{ HCO}_3^- + 424 \text{ Fe}^{2+} + 16 \text{ NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 1060 \text{ H}_2\text{O}$	
<b>Réduction des sulfates</b>	(5)
$\text{M.O.} + 53 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow 106 \text{ HCO}_3^- + 53 \text{ HS}^- + 16 \text{ NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 39 \text{ H}^+$	
<b>Méthanogenèse</b>	(6)
$\text{M.O.} + 53 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 53 \text{ HCO}_3^- + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 39 \text{ H}^+$	

Toutefois, il est connu que, dans les sédiments, la respiration microbienne et la réoxydation des espèces réduites ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ , etc.) consomment rapidement l'oxygène. En effet, ce dernier est l'accepteur d'électrons qui génère le plus d'énergie lors de la dégradation de la matière organique catalysée par les organismes microbiens en milieu marin (Froelich et al., 1979). En absence d'oxygène, d'autres accepteurs d'électrons peuvent être utilisés par les bactéries selon une séquence dictée par l'énergie libre de la réaction, soit les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les oxydes de manganèse et de fer ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ) et les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Froelich et al., 1979; Sundby, 2006) (Tableau 1). Ces réactions produisent alors des composés réduits qui, suivant leur gradient de concentration, migrent vers la zone oxiqne où ils seront réoxydés par l'oxygène ou d'autres oxydants tels les nitrates et les oxydes métalliques (Fig. 5). Bref, l'oxygène dissous qui pénètre par diffusion dans les sédiments est donc consommé par 1) la respiration aérobie microbienne de la matière organique et 2) par réoxydation des espèces réduites en provenance des zones suboxiques et anoxiques des sédiments.



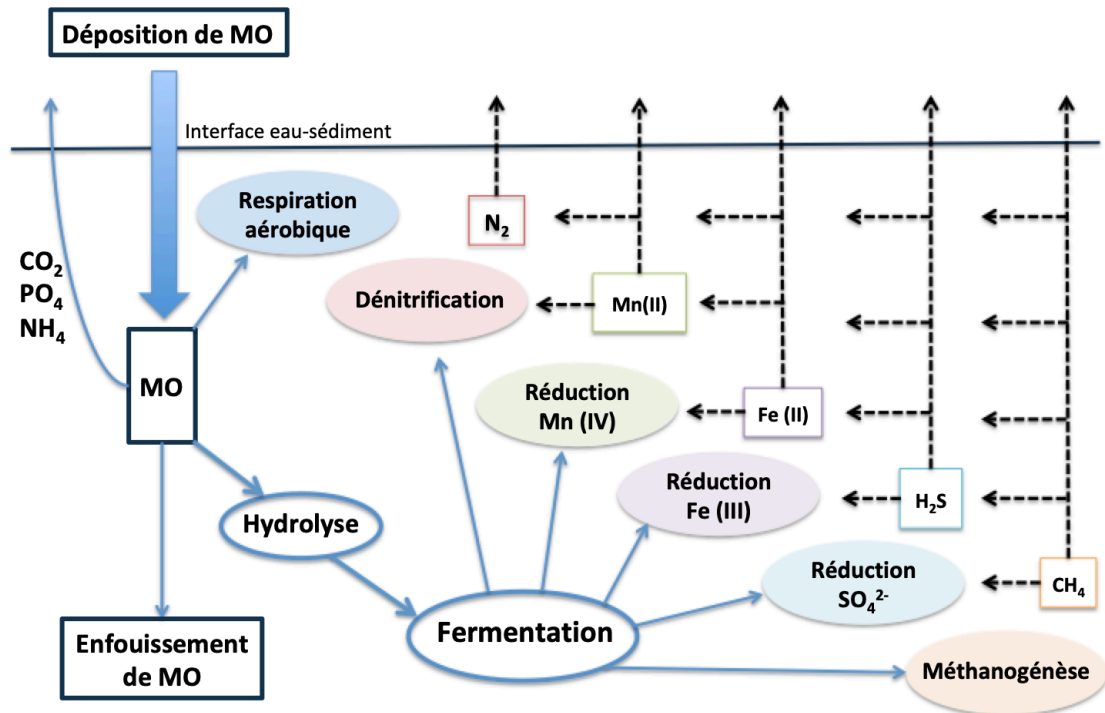


Figure 5 : Modèle conceptuel de la dégradation de la matière organique et des voies de réoxydation (basé sur Middelburg (2019) et Middelburg et Levin (2009)). Les flèches noires pointillées représentent le devenir des métabolites libérés lors de la minéralisation anaérobie.

En milieu côtier, la minéralisation anaérobie de la matière organique domine généralement en raison des flux de carbone élevés vers les sédiments (Middelburg and Levin, 2009; Soetaert et al., 1996). Les taux élevés de production de composés réduits engendrent alors une demande élevée en oxygène dissous pour leur réoxydation. La consommation d'oxygène dissous dans les sédiments côtiers est majoritairement attribuée à la réoxydation des espèces réduites alors que seulement 25% est expliquée par la dégradation oxydative de la matière organique (Glud, 2008; Middelburg and Levin, 2009). Néanmoins, la concentration en oxygène dissous des eaux surnageantes est un des facteurs principaux qui influencent le gradient d'oxygène à travers l'interface eau-sédiment.

La biogéochimie du sédiment est influencée par les activités des organismes benthiques qui y vivent et modifient la structure et la texture du sédiment (Aller and Aller, 1998; Meysman et

al., 2003; Meysman, Middelburg, et al., 2006; Middelburg and Levin, 2009). Ces activités comprennent notamment la bioirrigation et la bioturbation, un remaniement physique du sédiment. La bioirrigation est l'échange entre les eaux porales et la colonne d'eau résultant principalement de l'activité de ventilation des organismes vivants dans des structures biogéniques (terriers, galeries) (Aller, 1980; Quintana et al., 2007; Sandnes et al., 2000). Ces échanges accélèrent le transport des solutés qui normalement, en absence de faune, est contrôlé par la diffusion moléculaire à travers l'interface eau-sédiment (Meysman et al., 2006). La bioirrigation a donc pour effet d'augmenter le transport de l'oxygène vers les sédiments et, conséquemment, augmenter les taux de respiration aérobie (Berg et al., 2001; Kristensen and Kostka, 2005a; Middelburg and Levin, 2009). La bioturbation ou le remaniement sédimentaire est le transport (physique ou mécanique) direct ou indirect des particules sédimentaires suite à la construction de structures biogéniques et à l'alimentation ou le déplacement des organismes benthiques (Meysman et al., 2003; Middelburg and Levin, 2009). Les conséquences de ces activités de redistribution des sédiments comptent le transport en profondeur de matière organique labile et d'oxydants (ex : oxydes de fer et manganèse). À l'inverse, des produits réduits (ex : sulfures) peuvent être transportés vers la surface où ils seront réoxydés par l'oxygène ou autres oxydants (Kristensen and Kostka, 2005b).

Les conditions hypoxiques peuvent affecter la composition et la distribution des communautés macrobenthiques et, généralement, diminuent les activités de bioturbation (Levin et al., 2009; Middelburg and Levin, 2009). Une réduction de l'activité de la macrofaune benthique peut résulter en une réduction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dissous dans le sédiment, une augmentation de la respiration anaérobie, une accumulation accrue de composés réduits dans les sédiments, ainsi qu'une diminution de la reminéralisation et une diminution de l'enfouissement de la matière organique labile (Seitaj et al., 2017). Une étude menée par Belley et al. (2010) dans le chenal laurentien a révélé que la concentration en oxygène dissous des eaux profondes est la variable environnementale qui affecte principalement la densité et la diversité de la macrofaune benthique et la densité de traces de surfaces. Contrairement aux attentes, la densité de traces de bioturbation dans les sédiments la plus élevée se trouvait dans la région hypoxique du chenal laurentien. Ces traces résultaient en majorité de l'activité de l'espèce

de dépositives de surface *Ophiura sp* retrouvée en abondance dans cette région. Le stress induit à cette espèce, qui est généralement enfouie dans le sédiment, par les conditions hypoxiques pourrait expliquer la densité plus élevée de traces observées en surface.

La concentration en oxygène des eaux profondes a donc un impact direct sur les taux de consommation de l'oxygène, sur la respiration aérobie et sur les réactions de réoxydation ayant lieu dans les sédiments. De plus, les activités de bioturbation des organismes benthiques peuvent affecter la dynamique de l'oxygène dans les sédiments. Le contexte du phénomène d'hypoxie de l'estuaire maritime du Saint-Laurent nous amène donc à nous poser quelques questions quant à la dynamique de l'oxygène dans les sédiments: **1) Y a-t-il une relation entre la demande en oxygène des sédiments, la concentration en oxygène des eaux de fond et les teneurs en carbone organique du chenal laurentien? 2) Quel est le puits dominant de l'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien, par oxydation de la matière organique ou des espèces réduites qui diffusent des zones suboxiques et anoxiques? 3) Y a-t-il une différence au niveau de la dynamique de l'oxygène dans les sédiments le long du gradient d'oxygène dans le chenal laurentien? 4) Est ce que les activités de bioturbation des organismes benthiques influencent la dynamique de l'oxygène dans les sédiments?**

## Objectifs

La présente étude porte sur l'impact de l'hypoxie sur la dynamique de l'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien. **L'objectif général du projet est de comprendre la relation entre la dynamique de l'oxygène dissous dans les sédiments de l'estuaire maritime du Saint-Laurent et le gradient d'oxygène longitudinal des eaux de fond du chenal laurentien.**

Plus spécifiquement, la recherche vise à :

1. Mesurer des profils verticaux de la concentration d'oxygène dans les sédiments afin de déterminer la profondeur de pénétration de l'oxygène.
2. Calculer les flux diffusifs et les taux de consommation de l'oxygène à l'aide du programme PROFILE à partir des profils verticaux d'oxygène dissous (Berg et al., 1998).
3. Déterminer le contenu en carbone ( $C_{\text{tot}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{inorg}}$ ) et azote du sédiment ainsi que le  $C_{\text{org}}/N$  et la signature isotopique du carbone ( $\delta^{13}C$ ) de la matière organique sédimentaire
4. Évaluer l'activité de la macrofaune benthique en estimant un coefficient de bioturbation ( $D_b$ ), le taux d'échange des eaux interstitielles par bioirrigation ( $Q$ ) et le flux total d'oxygène (TOU).

Nous supposons qu'il y a une relation positive entre la concentration en oxygène des eaux profondes et la pénétration de l'oxygène dans les sédiments. Il a été proposé qu'une partie de la diminution en oxygène dissous dans les eaux surnageantes serait liée à l'augmentation de la demande en oxygène des sédiments. Nous supposons donc que le flux diffusif d'oxygène dans les sédiments augmente avec une diminution de la concentration en oxygène des eaux surnageantes le long du gradient de l'estuaire du Saint-Laurent (ESL) vers le golfe. Finalement, nous anticipons une activité benthique plus faible en zone hypoxique dans l'ESL que dans le Golfe du Saint-Laurent (GSL).

## **Contribution de l'auteure et publications**

Le chapitre de ce mémoire est présenté sous forme d'article scientifique rédigé en anglais et intitulé «Impact of hypoxia on oxygen dynamics in the sediments of the Lower St. Lawrence Estuary». Cet article sera prochainement soumis pour publication dans le journal *Marine Chemistry*. Ces résultats ont aussi été présentés dans des congrès nationaux (réunion scientifique annuelle de Québec Océan, 2019, 2020) et internationaux (15<sup>th</sup> IEBS, juillet 2019)

Toutes les données présentées dans le cadre de ce mémoire sont issues de quatre missions d'échantillonnage ayant eu lieu de 2017 à 2020 à bord du N/R Coriolis II et du NGCC Amundsen. J'ai participé à la mission 2018 (22 mai au 3 juin) à bord du N/R Coriolis II et à la mission Odyssée Saint-Laurent 2019 (1 au 15 février) à bord du NGCC Amundsen. J'ai analysé les profils d'oxygène dissous dans les sédiments et calculé les flux diffusifs et les taux de consommation à l'aide du logiciel PROFILE (Berg et al., 1998). J'ai préparé les échantillons pour les analyses élémentaires de carbone et azote au GEOTOP à Montréal. Les mesures de l'activité de la macrofaune benthique ont été effectuées par Ludovic Pascal lors de la mission Odyssée Saint-Laurent 2020 (28 février au 14 mars) à bord du NGCC Amundsen. Ludovic et moi-même avons fait l'analyse de ces échantillons. J'ai calculé les coefficients de bioturbation ( $D_b$ ), le taux d'échange des eaux interstitielles par bioirrigation (Q) et le flux total d'oxygène (TOU). J'ai produit toutes les figures présentées dans ce mémoire. Je suis également co-auteur d'un article scientifique écrit par Ludovic Pascal et intitulé «*Benthos response to nutrient enrichment in a subpolar seagrass ecosystem: Insight from an ex-situ experiment*». Ce dernier fut soumis en avril 2021 et publié en février 2022 dans le journal *Marine Environmental Research*. Dans cet article, j'ai contribué à l'acquisition d'une partie des données d'oxygène dissous et j'ai participé à la rédaction.

# CHAPITRE 1

## IMPACT DE L'HYPOXIE SUR LA DYNAMIQUE DE L'OXYGENE DANS LES SEDIMENTS DU CHENAL LAURENTIEN

### 1.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DE L'ARTICLE

La fréquence et la sévérité de l'hypoxie dans les milieux côtiers ont drastiquement augmenté depuis le milieu du 20<sup>e</sup> siècle. L'hypoxie est une condition qui a lieu lorsqu'une concentration en oxygène dissous inférieure à 62,5  $\mu\text{M}$  (= 2 mg/L) est mesurée. Certains facteurs comme la stratification permanentes des eaux peuvent mener à une hypoxie persistante comme c'est le cas dans les eaux profondes de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Entre les années 1930 et 1990, une diminution de la concentration en oxygène dissous des eaux de fonds de l'estuaire maritime du Saint-Laurent (ESL) a été observée à un taux moyen de 1  $\mu\text{mol L}^{-1} \text{an}^{-1}$  résultant en une hypoxie persistante. Dans les sédiments, il est connu que la respiration microbienne de la matière organique et la réoxydation des espèces réduites consomment rapidement l'oxygène. Dans ce contexte, la présente étude vise à comprendre la relation entre le gradient d'oxygène longitudinal des eaux de fond du chenal laurentien (CL) et la dynamique de l'oxygène dissous dans les sédiments de l'ESL et du golfe du Saint-Laurent (GSL). Les principaux objectifs visent à 1) déterminer l'origine et la nature de la matière organique préservée dans les sédiments, 2) à évaluer le niveau d'activité benthique dont la bioturbation et la bioirrigation, 3) à définir la relation entre le gradient longitudinal de concentration en oxygène dissous et la distribution spatiale de l'oxygène dans les sédiments et, finalement, 4) à identifier la nature des principales réactions qui consomment l'oxygène dissous dans les sédiments du chenal laurentien. Un gradient de concentration en oxygène qui passe d'une valeur minimale de 52  $\mu\text{M}$  dans l'ESL à une valeur maximale de 122  $\mu\text{M}$  dans le GSL a été mesuré dans les eaux de fond du chenal laurentien pour la période de 2017 à 2020. Les analyses isotopiques de la matière organique sédimentaire révèlent une transition d'un régime de sédimentation à dominance

terrigène dans les sédiments de l'estuaire vers un régime à dominance marine dans les sédiments du golfe. Les coefficients de bioturbation et le taux de bioirrigation évalués à trois stations le long du chenal laurentien ne varient pas de façon significative, suggérant une activité benthique similaire entre les stations du GSL et de l'ESL. De plus, il a été calculé que l'activité de bioturbation avait très peu ou aucun effet sur le taux de diffusion de l'oxygène dans les sédiments. Les profondeurs de pénétration d'oxygène varient de 0,18 à 0,92 cm ce qui suggère une consommation rapide de l'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien. Les flux diffusifs calculés dans les sédiments du chenal laurentien varient de 0,56 and 3,22 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> mais il n'y a pas de relation claire entre la dynamique de l'oxygène dans les sédiments et le gradient de concentration en oxygène des eaux profondes du chenal laurentien. En d'autres mots, la demande en oxygène des sédiments est invariante le long du chenal laurentien malgré le gradient d'oxygène dissous des eaux surnageantes. Toutefois, on observe une diminution significative des flux diffusifs de l'oxygène depuis 1985 (3 à 11 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> mesurés aux mêmes stations), probablement en lien avec la diminution de la concentration en oxygène des eaux profondes. Ces observations suggèrent un changement dans la séquence des réactions diagénétiques: l'oxygène ne serait plus l'oxydant principale utilisé pour la dégradation de la matière organique dans les sédiments mais, serait plutôt consommé principalement par la réaction de réoxydation des espèces réduites en provenance de la zone anoxique sous-jacente.

## **1.2 IMPACT OF HYPOXIA ON OXYGEN DYNAMICS IN THE SEDIMENTS OF THE LAURENTIAN CHANEL**

Joannie Cool<sup>1</sup>, Ludovic Pascal<sup>1</sup>, Alfonso Mucci<sup>2</sup> and Gwénaëlle Chaillou<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Québec-Océan, Institut des Sciences de la Mer, Université du Québec à Rimouski, 310 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, Canada, G5L 2Z9.

<sup>2</sup> GEOTOP and Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, 3450 University Street, Montreal, QC H3A 0E8, Canada

### 1.3 INTRODUCTION

The occurrence and severity of hypoxia in coastal environments have dramatically increased since the middle of the 20<sup>th</sup> century (Breitburg et al., 2018; Diaz and Rosenberg, 2008; Rabalais et al., 2010; Schmidtko et al., 2017). Hypoxia is a condition that occurs when dissolved oxygen concentrations fall below  $\sim 62.5 \mu\text{M}$  ( $= 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) or 20% saturation. The impact of human activities on coastal ecosystems and changes in oceanographic conditions due to global warming are mainly responsible for the decline of dissolved oxygen concentrations in coastal waters (Breitburg et al., 2018; Middelburg and Levin, 2009). Under hypoxic conditions, the metabolic processes of many aquatic organisms can be altered and significant changes in benthic community assemblages and activities can be observed (Belley et al., 2010; Gammal et al., 2017; Middelburg and Levin, 2009). Biogeochemical cycles including the organic matter mineralization and the cycling of manganese and iron can also be altered (Lefort et al., 2012b; Middelburg and Levin, 2009; Testa and Kemp, 2012). Hypoxia is often a seasonal phenomenon that develops as the water column stratifies in a yearly pattern, but hypoxia can be persistent in environments where the stratification is permanent or when bottom waters are not readily replenished.

Persistent hypoxia is found throughout the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary (LSLE). The prominent bathymetric feature of the LSLE is the Laurentian Channel, a submarine valley with depths exceeding 300 meters that extends 1240 km from the continental shelf to the Saguenay Fjord near Tadoussac (Fig. 6). The bottom waters of the Laurentian Channel originate from the Atlantic Ocean. As the bottom waters migrate towards the head of the channel, dissolved oxygen is gradually consumed by microbial respiration of the organic matter that settles through the water column and accumulates at the sediment surface (Bourgault et al., 2012; Lehmann et al., 2009; Benoit et al., 2006; Lefort et al., 2012b). Hence, the progressive loss of oxygen generates a strong gradient in bottom-water oxygen concentrations in the landward direction (Gilbert et al., 2005). Over the past century, the LSLE has seen its bottom-water oxygen concentrations decrease by more than 50%, from  $\sim 125 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the 1930s to less than  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  since 1985



(Gilbert et al., 2005; Jutras et al., 2020; Table 1).

Between the 1930s and the 1990s, oxygen concentrations decreased at an average rate of 1  $\mu\text{M}$  per year in the LSLE (Gilbert et al., 2005). Gilbert et al. (2005) proposed that during this period about one-half to two thirds of the bottom-water oxygen depletion could be explained by a change in the oxygen supply from waters entering the Gulf of St. Lawrence (GSL) through Cabot Strait. Jutras et al. (2020) recently reported that the decrease in oxygen concentration was mainly driven by a combination of physical (circulation) and biogeochemical (microbial respiration) processes and that, since the 1970's, the relative importance of these drivers has significantly varied in response to environmental perturbations.

Oxygen is the most favourable electron acceptor for the microbial mineralisation of organic matter, the oxidation of anaerobic metabolites ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ) and faunal respiration, including respiration from macrofauna, meiofauna and microorganisms. Therefore, oxygen is rapidly consumed over the first centimeters or millimeters below the sediment-water interface. In absence of oxygen, other electron acceptors such as nitrate, Mn-oxides, Fe-oxides and sulphate are used for the degradation of organic matter in the sediment, in a sequence determined by the free energy yield of the reactions (Froelich et al., 1979; Sundby, 2006). A decrease of the bottom-water dissolved oxygen concentrations is likely to have consequences on solute fluxes across the sediment-water interface and the pathways and rates of chemical reactions in the sediment (Katsev et al., 2007; Lefort et al., 2012b; Middelburg et al., 2009). Moreover, persistent hypoxia can affect benthic organisms and their activities such as bioirrigation and bioturbation, with consequences on the sediment chemistry (Belley et al., 2010; Middelburg, 2018; Middelburg and Levin, 2009).

In muddy coastal sediment, the rate of oxygen uptake is determined by the bottom-water oxygen concentration (Rasmussen and Jorgensen, 1992), the quantity and quality (reactivity) of the sedimentary organic matter (Cai and Reimers, 1995; Cai and Sayles, 1996), the temperature, the sediment porosity as well as the presence of organisms that live on and within the sediment (Glud, 2008). This project aims to elucidate the dynamics of

dissolved oxygen in the sediments of the Lower St. Lawrence Estuary in relation to the bottom-water oxygen gradient along the Laurentian Channel. Our main goals were to 1) determine the origin and nature of the preserved sedimentary organic matter in the sediments; 2) assess the level of bioturbation and biodiffusion; 3) establish a relationship between the bottom-water dissolved oxygen concentrations and their vertical distribution in the sediments; and 4) identify the nature of the reactions that consume oxygen in the sediment (i.e., oxic microbially-mediated degradation of organic matter or oxidation of reduced species that diffuse up from the suboxic and anoxic layers) of the LSLE and along the bottom-water oxygen gradient.

## **1.4 MATERIEL AND METHODS**

### **1.4.1 Study site**

The morphology of the Lower St. Lawrence Estuary (LSLE) and the Gulf is dominated by the Laurentian Channel (Fig. 6). The LSLE sediments are composed of fine-grained particles containing, on average, 60% clay, 35% silt and 5-10% sand (Nota and Loring, 1964; Nota 1973). Quartz, feldspars, amphiboles, pyroxenes and illite dominate the mineralogy of the clay fraction. These minerals are mostly derived from the mechanical weathering, over the Holocene period, of the crystalline rocks and the Quaternary deposits of the Canadian Shield (Casse et al., 2017). The first centimeters, which include a zone rich in metallic oxides (Fe- and Mn-oxides; Lefort et al., 2012b), are characterized by a brown color grading downwards to homogeneous, unstratified sediments of grey-olive green color.

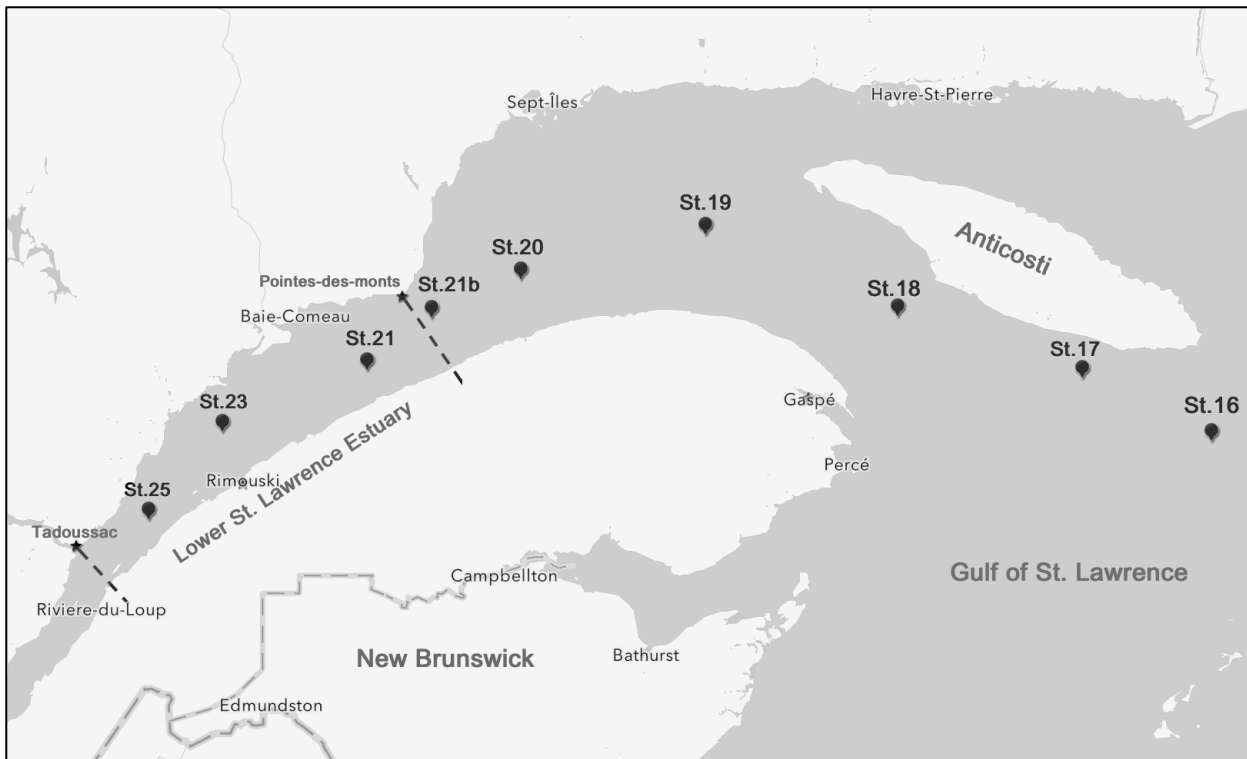


Figure 6 : Map of the Lower St. Lawrence Estuary and Gulf including the location of sampling sites. Environmental characteristics are given in Table 1.

The LSLE is characterized by relatively high sedimentation rates that decrease eastward along the Laurentian Channel, from  $0.7 \text{ cm yr}^{-1}$  near the head of the LSLE to  $0.04 \text{ cm yr}^{-1}$  in the GSL (Smith and Schafer, 1999). Along this gradient, the organic carbon (OC) accumulation rate varies nearly 50-fold, from  $1050 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  in the LSLE to  $\sim 20 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  in the GSL (Benoit et al., 2006). This area reflects a transition from a more terrestrial to a more marine-dominated sedimentation regime along the channel (Alkhatib et al. 2012; Colombo et al., 1996a,b; Lucotte et al., 1991), i.e., a rapid increase in autochthonous organic matter sedimentation, but decreasing reactivity of the sedimentary material seaward (Alkhatib et al., 2012). Recent studies have documented that the terrestrial:marine OC ratio in the LSLE has decreased over the last decades sediment in response to the implementation of government regulations on urban and industrial discharge or local eutrophication (Thibodeau et al., 2005). In contrast, sediment

geochemical and micropaleontological proxies show no clear evidence of increased primary production over the last two centuries in the GSL (Genovesi et al., 2011).

#### **1.4.2 Sampling Method**

The vertical distribution of dissolved oxygen was measured in twenty (20) sediment cores collected at eight (8) stations along the Laurentian Channel in water depths varying from 315 m in the LSLE to 411 m in the GSL. The sediment cores were sampled during four different cruises in July 2017 and May 2018 on board of the R/V Coriolis II and in January 2019 and 2020 on board of the icebreaker CCGS Amundsen (Fig. 6). The same (or nearly the same) stations were sampled during each cruise. Detailed descriptions of each sampling station can be found in Table 1.

Table 2: Sampling site characteristics along the Laurentian Channel.

Station	Year	Latitude	Longitude	Depth (m)	T <sub>BW</sub> (°C)	S <sub>P</sub>	O <sub>2</sub> BW (μM)
St. 25	2017	48°14.531'N	69°22.808'W	322	5.5	34.5	67.1
	2018	48°14.466'N	69°22.846'W	315	5.5	34.4	60.0
	2020	48°18.620'N	69°12.660'W	281	5.4	34.4	60.0
St. 23	2017	48°43.6'N	68°40.0'W	346	5.5	34.0	52.5
	2018	48°40.150'N	68°44.243'W	330	5.7	34.0	60.0
	2019	48°40.626'N	68°35.504'W	323	5.9	34.5	54.1
	2020	48°40.070'N	68°34.750'W	331	5.9	34.5	62.6
St. 21	2018	49°05.00'N	67°18.10' W	310	6.0	34.6	58.2
	2019	49°0.002'N	67°38.195'W	290	6.1	34.6	61.0
	2020	49°0.18'N	67°38.13'W	298	5.9	34.6	56.9
St. 20	2017	49°25.36'N	66°18.861'W	325	5.9	34.6	63.4
	2018	49°25.68'N	66°19.20' W	320	6.0	34.6	59.2
St. 19	2017	49°29.547'N	65°13.12'W	335	6.0	34.5	80.0
	2018	49°29.47'N	64°12.80'W	347	6.2	34.8	69.0
	2020	49°28.99'N	65°05.88'W	367	6.5	34.8	92.6
St. 18	2018	49°08.428'N	63°39.712'W	350	6.3	34.8	89.1
	2020	48°56.53'N	63°38.98'W	322	6.3	34.8	73.3
St. 17	2018	48°48.08'N	62°31.62' W	365	6.4	34.9	103.3
	2020	48°47.53'N	62°46.010'W	370	6.4	35.0	114.3
St. 16	2018	48°29.664'N	61°24.744'W	403	6.2	34.9	122.0
	2020	48°28.330'N	61°23.800'W	411	6.2	35.0	122.8

BW, bottom water; S<sub>p</sub>, practical salinity

Sediments samples were recovered using an Ocean Instrument Mark II box corer. At each station, two cylindrical sediment push-cores were sub-sampled with Plexiglas tubes (82 cm<sup>2</sup> x 30 cm long) for micro-profiling of oxygen. The level of compression resulting from the push-core insertion was less than 0.5 cm. Cores were rapidly retrieved and kept in the dark and at *in-situ* temperature prior to the measurements (<30 min). On the 2020 cruise, three additional push-cores were sub-sampled at St. 25, 23 and 18 for measurements of total oxygen uptake (TOU), bioirrigation and bioturbation coefficients. Push-cores were rapidly transferred to a refrigerated, on-board laboratory where sediment incubations were carried out on the three cores under controlled temperature and oxygen concentrations (i.e., the oxygen saturation was controlled by a continuous monitoring/regulator system; Loligo®Systems). On the 2018 cruise, one additional sediment box core was recovered at St. 23, 21, 18 and 16 for sediment characterization (i.e., porosity, C<sub>org</sub>, C<sub>tot</sub>, N<sub>tot</sub>, δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub>). The cores were sub-sampled at 0.5-cm intervals over the first centimeter and at 1-cm intervals thereafter in a glove box under inert (N<sub>2</sub>) atmosphere (Edenborn et al., 1986). In addition, after oxygen micro-profiling was completed, surface sediment (0-0.5 cm) were collected with a Teflon spatula and transferred into pre-weighted scintillation vials that were hermetically sealed and stored frozen at -20°C.

Bottom water (~10 m above the sediment-water interface) was collected using a 12-Niskin-bottle rosette system equipped with a Conductivity-Temperature-Depth sensor (CTD, Seabird® SBE 911plus) and oxygen probe (Seabird® SBE-43) to measure the temperature, salinity and oxygen concentration at each station prior to the sediment box corer deployment. Upon recovery of the rosette system, water samples were rapidly collected from the Niskin bottles to determine the dissolved oxygen concentration by Winkler titration, according to the method described by Grasshoff et al. (1983). The reproducibility of these measurements was better than 1 μM. In addition, 2 to 4L of bottom water were transferred from the Niskin bottles to hermetic bags and kept at *in-situ* temperature of about 6°C for later use to replace overlying water withdrawn from incubated cores and for micro-profiling measurements.

### **1.4.3 Elemental and isotope composition of the sediment**

Each sediment slice was placed in pre-weighted scintillation vials and re-weighed before being stored at -20°C. Some of these vials were freeze-dried and re-weighed to determine their water content and calculate the porosity using a dry sediment density of 2.65 g/cc and the salinity of the bottom waters to subtract the mass contribution of porewater salts. Other vials were thawed to recover wet sediment samples for later analyses.

The total carbon ( $C_{\text{tot}}$ ), organic carbon ( $C_{\text{org}}$ ) and total nitrogen content ( $N_{\text{tot}}$ ) of the sediments were measured at the GEOTOP facilities (Light stable isotope geochemistry laboratory, GEOTOP-UQAM, Montreal, Quebec, Canada) by combustion using an elemental analyser (Carlo Erba NC2500) combined with a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. Prior to organic carbon analysis, inorganic carbon was removed by fuming of sediments in a closed container in the presence of an open beaker of concentrated HCl for 24h. Inorganic carbon ( $C_{\text{inorg}}$ ) was then determined from the difference between  $C_{\text{tot}}$  and  $C_{\text{org}}$ . The organic carbon isotope composition was determined using a continuous flow isotope ratio mass spectrometer coupled to an elemental analyzer. Carbon isotope ratios are reported as  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  where  $\delta$ -values are denoted as ‰ -deviation from the carbon isotopic composition of the Pee Dee Belemnite (PDB) standard.

### **1.4.4 Biometrics : bioturbation and bioirrigation**

During the 2020 cruise, luminophores, colored particles visible under UV light, were used as tracers to assess the extent of bioturbation in the LSLE sediments (Mahaut and Gerhard, 1987). A known quantity of luminophores (~2.5 g) was added at the surface of three sediment push-cores covered with bottom water. The push-cores were hermetically sealed and incubated for 48 hours. Oxygen concentrations were monitored to ensure that the organisms survive the incubation. After the incubation period, the three cores were sliced at 0.5-cm intervals over the first cm, 1-cm intervals over the next 4 cm and 2-cm

intervals down to 12 cm. Each layer was freeze-dried and homogenized before being photographed under UV light using a digital camera ( $\alpha$  9, SONY®). Luminophores were counted using an image analyser and data used to reconstruct the vertical distribution of the luminophores and determine their maximum penetration depth (MPD). Bioturbation coefficients ( $D_b$ ; as proxy of sediment reworking rate) were estimated by using a simple biodiffusive model to fit the luminophore distributions, following Eq. (1):

$$\frac{\delta^2 C}{\delta t} = D_b \times \frac{\delta^2 C}{\delta z^2} \quad (1)$$

where  $C$  is the luminophore concentration (%),  $t$  is the time (year), and  $z$  is the vertical depth in the sediment column (cm). Modelling was conducted using Rstudio software (ver. 1.1.463) (R Core Team, 2020) and relied on the *FME* package (Soetaert and Petzoldt, 2010).

Bioirrigation was also measured in 2020 in two sediment push-cores previously used for oxygen micro-profiling. After oxygen profiles were completed, a known volume of a 1M NaBr solution was added to each sediment core to an initial overlying water concentration of about 10 mM. At the start and the end of the 24-hour incubation, 1 mL of the overlying water was sampled and filtered through a 0.2  $\mu$ m cellulose membrane filter for later bromide analysis. Bromide concentrations were determined by colorimetry following the method of Lepore and Barak (2009). The porewater exchange rate by bioirrigation ( $Q$ ) was calculated from the dilution of the  $\text{Br}^-$  tracer in the overlying water (Rao et al., 2014). The flux of  $\text{Br}^-$  into the sediment ( $J$ ) was calculated using the following equation (Eq. 2):

$$J = \Delta C_{ow} / \Delta t * V_{ow} / A \quad (2)$$

where  $\Delta C_{ow} / \Delta t$  is the slope of the overlying water (ow) concentration of  $\text{Br}^-$  in excess of its natural seawater concentration, calculated as the difference between the concentration of  $\text{Br}^-$  measured in natural seawater and the concentration of  $\text{Br}^-$  at the start of the incubation ( $C_{ow}$ ) versus the incubation time ( $t$ ),  $V_{ow}$  is the volume of the incubated overlying water, and  $A$  is the sediment surface area (Rao et al., 2014).



The porewater exchange rate (Q) represents the volume of water that is exchanged per unit area per unit time and was calculated according to the Eq. (3):

$$Q = J/C_{ow}^0 \quad (3)$$

where  $C_{ow}^0$  is the initial overlying water excess  $Br^-$  concentration.

#### 1.4.5 Micro-profiling of dissolved oxygen concentrations

Profiles of dissolved oxygen concentrations across the sediment-water interface and through the first few centimeters of the sediment cores were measured using a Clark-type microelectrode with a 100  $\mu\text{m}$  diameter sensor tip mounted on a motor-driven micromanipulator controlled by a computer. The oxygen profiles were measured at a 100- to 200- $\mu\text{m}$  vertical resolution. Equilibration time at each step was 5 to 10 seconds. Under these conditions acquisition of a full vertical profile required 16 minutes (corresponding to ~1000 measurements).

Before oxygen profiling, bottom water collected from the CTD rosette was added on top of the sediment push-core to obtain a 10-cm thick overlying water column. Oxygen and temperature sensors (oxygen DP-Pts3 and temperature Pt100; PreSens<sup>®</sup>) were inserted in the overlying water to continuously monitor the oxygen saturation and the temperature. The core was then covered by a plastic bag to limit the diffusion of oxygen from the atmosphere and maintain the *in-situ*  $O_2$  saturation during the measurements. In 2018, temperature was maintained by placing ice packs around the core. In 2019 and 2020, the measurements were carried out in a refrigerated on-board laboratory where temperature was set at 6 °C. To avoid changes in both temperature and oxygen saturation within the overlying water column, a limited number of profiles were measured in each sediment core. The oxygen micro-profiles were interrupted when the oxygen saturation increased by 5% of the initial concentration (equivalent to 2.5 - 6.1  $\mu\text{mol } O_2 \text{ L}^{-1}$ ; Table 2). Typically, 2 to 5 profiles were completed within 30 to 80 minutes of core recovery. Results were used to estimate the diffusive oxygen uptake (DOU) or flux across the sediment-water interface.

#### 1.4.6 Total oxygen uptake by the sediment

In 2020, the sediment cores were incubated on board under controlled temperature conditions (5-6°C) to estimate the total oxygen uptake (TOU) which, in addition to diffusive uptake, includes the total oxygen consumption by the benthic community and by the oxidation of reduced compounds produced in-situ or diffusing up from the suboxic and anoxic sediment layers. Sediment cores were sealed with PVC lids on which magnetic stirrers were affixed. The dissolved O<sub>2</sub> concentration was continuously measured (every 10 s) using an optode (Oxygen sensor Spot SP, Presens<sup>®</sup>) mounted on the inside wall of the core and connected to an OXY10 SMA (Presens<sup>®</sup>) by optical fibers. The measurements were aborted when the oxygen saturation decreased by 20% of the initial overlying water saturation. In all cases, incubations lasted at least 24h. Each optode was calibrated against a bottom-water solution through which air was continuously bubbled (100% saturation) and a sodium ascorbate solution (0% saturation). The optode response was assumed to be linear. TOU was derived from the slope of the linear regression to the depleting oxygen concentrations over the incubation period, as presented in Eq. 4:

$$TOU = slope \times \frac{V_{ow}}{A} \quad (4)$$

where  $V_{ow}$  is the volume of overlying water (m<sup>3</sup>) and  $A$  is the surface area of the sediment-water interface (m<sup>2</sup>).

Ideally, DOU and TOU measurements should be carried out in-situ using sensor-equipped landers, but if these infrastructures are unavailable, ex-situ measurements may still provide reliable estimates if coring, sub-sampling and measurements are carried out carefully at the in-situ temperature while avoiding oxygen contamination from the atmosphere (Lansard et al., 2003; Tengberg et al., 2004). All our DOU and TOU measurements were carried out ex-situ while maintaining the cores at in-situ temperature (~6°C) and constantly monitoring the overlying water oxygen concentration.

#### 1.4.7 Diffusive oxygen uptake calculation

The diffusive oxygen uptake (DOU) corresponds to the diffusive oxygen exchange across the sediment–water interface (Jorgensen and Revsbech, 1985; Rasmussen and Jorgensen, 1992) and includes microbial respiration and chemical oxidation, i.e., the oxidation of reduced species (Glud et al., 2016; Revsbech, 1989a). Oxygen profiles were calibrated using the first 10 measurements in the overlying water above the interface and the last 10 in the anoxic zone, based on the known bottom-water O<sub>2</sub> concentration ( $C_0$ ) and a null concentration in the anoxic zone. The position of the sediment-water interface was determined visually from the inflection of the O<sub>2</sub> profile while the maximum oxygen penetration depth (OPD) was determined as the first point in the tail of the profile where the oxygen concentration remained consistently low and at the same value (anoxic), according to published methods (Rabouille et al., 2003). Dissolved oxygen uptakes (DOU) at each depth were calculated from the processed O<sub>2</sub> profiles using the PROFILE software (Berg et al., 1998) which also assessed integrated O<sub>2</sub> consumption rates by using a curve-fitting approach. The two boundary conditions used for the calculation were i) the oxygen concentration at the sediment-water interface and ii) a zero-oxygen flux at the bottom of the oxic zone. Three types of vertical transport processes can be included in the analysis using the PROFILE software: molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation as presented in the following equation (Eq. 5):

$$\frac{d}{dx} \left( \varphi (D_s + D_b) \frac{dC}{dx} \right) + \varphi \alpha (C_0 - C) + R = 0 \quad (5)$$

where  $C$  is the porewater oxygen concentration at the depth  $x$ ,  $C_0$  is the bottom-water oxygen concentration,  $\varphi$  is the porosity,  $D_s$  is the dissolved oxygen molecular diffusion coefficient,  $D_b$  is the bioturbation coefficient,  $\alpha$  is the bioirrigation coefficient and  $R$  is the net consumption rate per unit volume of sediment (Berg et al., 1998). The bulk sediment molecular diffusion coefficient ( $D_s$ ) was assumed to be given by (Eq. 6):

$$D_s = D_w / (1 + 3(1 - \varphi)) \quad (6)$$

where  $D_w$  is the oxygen diffusion coefficient in seawater at the *in-situ* temperature and  $\varphi$  is the porosity. The biodiffusion and bioturbation coefficients were also calculated and compared to  $D_s$ , as explained in the next sections.

#### 1.4.8 Statistics

Whenever appropriate, Kruskal-Wallis non-parametric one-way ANOVAs were used to assess the significance of differences between average values of biometrics parameters ( $D_b$ , MPD, Q) among stations (one factor). Relationships between bottom-water oxygen concentration (independent variable), OPD (dependent variable), and DOU (dependent variable) were assessed using a simple linear regression model; i.e., normal distribution and homoscedasticity of variance were visually verified and confirmed. The contribution of various bottom-water parameters (oxygen concentration, depth, temperature, practical salinity and surficial  $C_{org}$  content as dependent variables) that explain the variability in the sedimentary oxygen dynamics (OPD and DOU as independent variables) was investigated using a multiple linear regression model. All statistical tests were run on Rstudio software (Version 1.1.463). A principal component analysis (PCA) was carried out to examine correlations between the parameters of our dataset, including bottom-water oxygen concentration, temperature, salinity, depth, DOU, OPD and surficial  $C_{org}$  content. PCA is a useful, indirect ordination method to potentially reduce the set of explanatory variables on a normalized dataset. The normalization of the dataset was done using the *Detrend* function and each parameter was checked with respect to others for co-correlations using Variance Inflation Factor (VIF) values (Environmental factor with  $VIF < 10$  were removed from the environmental data matrix). The PCA was run on Rstudio software (Version 1.1.463) using *vegan*, *factoextra* and *FactoMineR* packages.

## **1.5 RESULTS**

### **1.5.1 Bottom-water and sediment characteristics**

Bottom-water salinity and temperatures were relatively invariant between stations and years in the study area (Table 1). Practical salinity ranged from 34.4 to 35.0 and temperatures ranged from 5.4 to 6.5 °C. Larger variations of the bottom-water dissolved oxygen concentrations were observed with the lowest oxygen concentration being recorded in the LSLE (52.5  $\mu\text{M}$  at st. 23 in 2017) and the highest concentration observed in the gulf (123  $\mu\text{M}$  at St. 16 in 2020) (Table 1). The average bottom-water oxygen concentration at St. 23 was  $57.3 \pm 4.8$   $\mu\text{M}$  over the study period, well below the theoretical hypoxic threshold of  $\sim 62$   $\mu\text{M}$ .

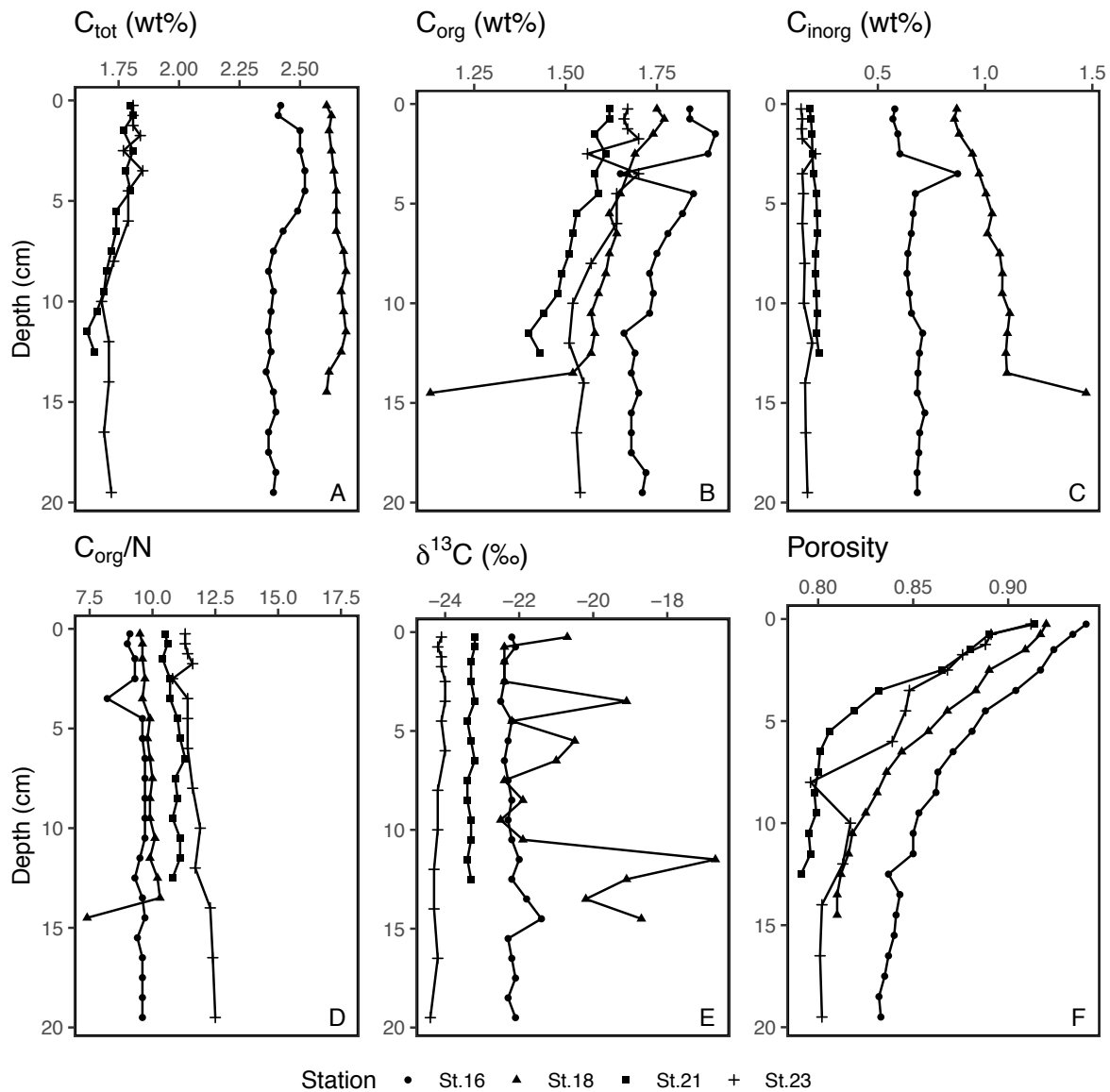


Figure 7: Total, organic and inorganic carbon content (wt%),  $C_{org}:N$  molar ratio,  $\delta^{13}C_{org}$  and porosity as function of depth in the sediments of four stations along the Laurentian Channel. Only data from 2018 are reported here.

The total carbon content of the surface sediment (0-0.5 cm) varies from 1.8 wt% at St. 23 to 2.61 wt% at St. 18 (Fig. 7). There is no systematic variation or trend with depth, but it is worth noting that the  $C_{tot}$  content is clearly higher at stations in the Gulf of St. Lawrence (St. 16, 18) than in the LSLE (St. 21, 23). The organic carbon content of the

surface sediment (0-0.5 cm) ranges from 1.62 wt% (St.21) to 1.84 wt% (St.16) and decreases slightly with depth (Fig.7B). The inorganic carbon content varies from 0.14 wt% to 0.87 wt% and increases slightly with depth (Fig.7C). There is a noticeable difference in the  $C_{inorg}$  content between stations in the GSL and the LSLE. The  $C_{org}:N$  molar ratio varies from 9.1 to 11.3 and increases slightly with depth. The isotope signature of the organic carbon ( $\delta^{13}C_{org}$ ) at St. 16, St. 21 and St. 23 shows no clear vertical trend. The  $\delta^{13}C_{org}$  in surface sediments (0-0.5 cm) ranges from -24.1‰ at St. 23 to -20.7‰ at St. 18.

### 1.5.2 Biometrics : bioturbation and bioirrigation

Biometric measurements at the three sampled stations yielded very low bioturbation coefficients ( $D_b$ ), around  $10 \text{ cm}^2 \text{ yr}^{-1}$  (Fig. 8A). According to a Kruskal-Wallis ANOVA analysis, there is no significant difference between  $D_b$  values at St. 25, St. 23 and St. 18 (with  $H(2) = 0.0278$ , and  $P > .05$ ). This is consistent with observations made in the field: few or no organisms were observed within the sampling interval at the three stations. Compared to molecular diffusion, these bioturbation coefficients are 25-35 times lower (Figure 3; e.g.; estimated molecular diffusion coefficients varied from 280 to  $332 \text{ cm}^2 \text{ yr}^{-1}$  at St. 23 and St. 18 respectively). This suggests that bioturbation activity contributes negligibly to the diffusive oxygen uptake and, thus, was not included in the DOU calculations in Eq. (4). The maximum penetration depth of luminophores (MPD) varied between 1 cm and 3 cm, respectively, at St. 23 and St. 18 (Fig. 8B). Nevertheless, a Kruskal-Wallis ANOVA showed no significant difference between the three stations (with  $H(2) = 4.8288$ , and  $P > .05$ ). Porewater exchange rates were used as proxy of bioirrigation:  $Q$  values ranged from  $0.02 \text{ L cm}^2 \text{ h}^{-1}$  at St. 18 to  $0.6 \text{ L cm}^2 \text{ h}^{-1}$  at St. 25 (Fig. 8C). There was no significant difference (with  $t(1.388) = 2.0736$ , and  $P > .05$ ) between the porewater exchange rates of St. 25 ( $M = 0.628$ ,  $SD = 0.205$ ) and St. 23 ( $M = 0.299$ ,  $SD = 0.092$ ). The porewater exchange rate at St. 18 could not be statistically compared with the others since there was unfortunately only one sample for this station.

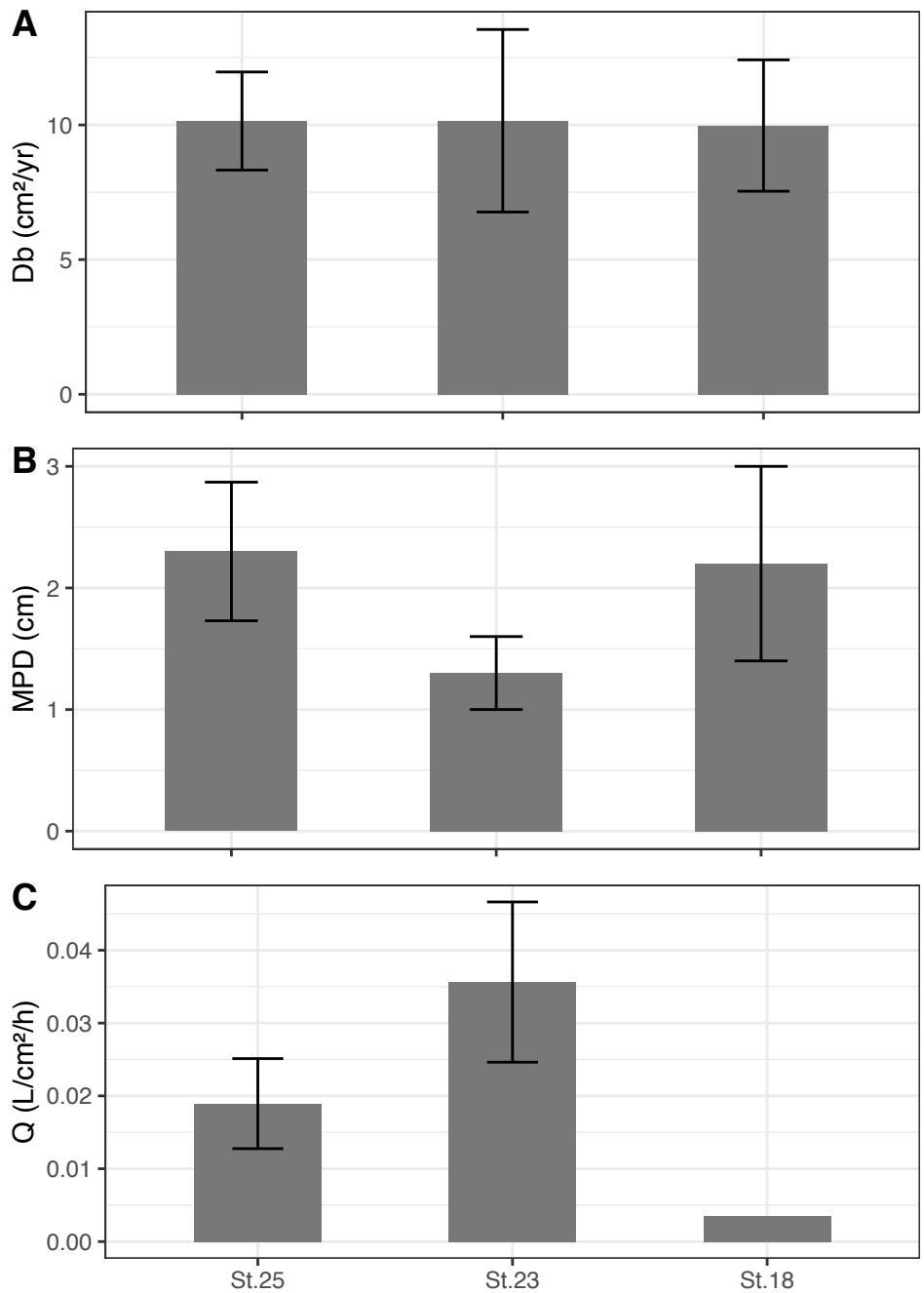


Figure 8: Biometrics at three stations along the Laurentian Channel A. Bioturbation coefficient ( $D_b$ ). B. Maximum penetration depth of luminophores (MPD). C. Porewater exchange rate by bioirrigation ( $Q$ ).



### 1.5.3 Oxygen dynamics in the sediments

#### 1.5.3.1 Oxygen uptakes and penetration depth

Bottom-water dissolved oxygen concentrations (DO) increase gradually along the Laurentian Channel from St. 25 in the LSLE to St. 16 in the GSL (Fig. 9A). A total of 39 oxygen profiles across the sediment-water interface were determined. They all showed an exponential decrease in dissolved oxygen concentrations below the sediment-water interface until the oxygen concentration became undetectable (see Fig. 12 for some selected examples of O<sub>2</sub> profiles).

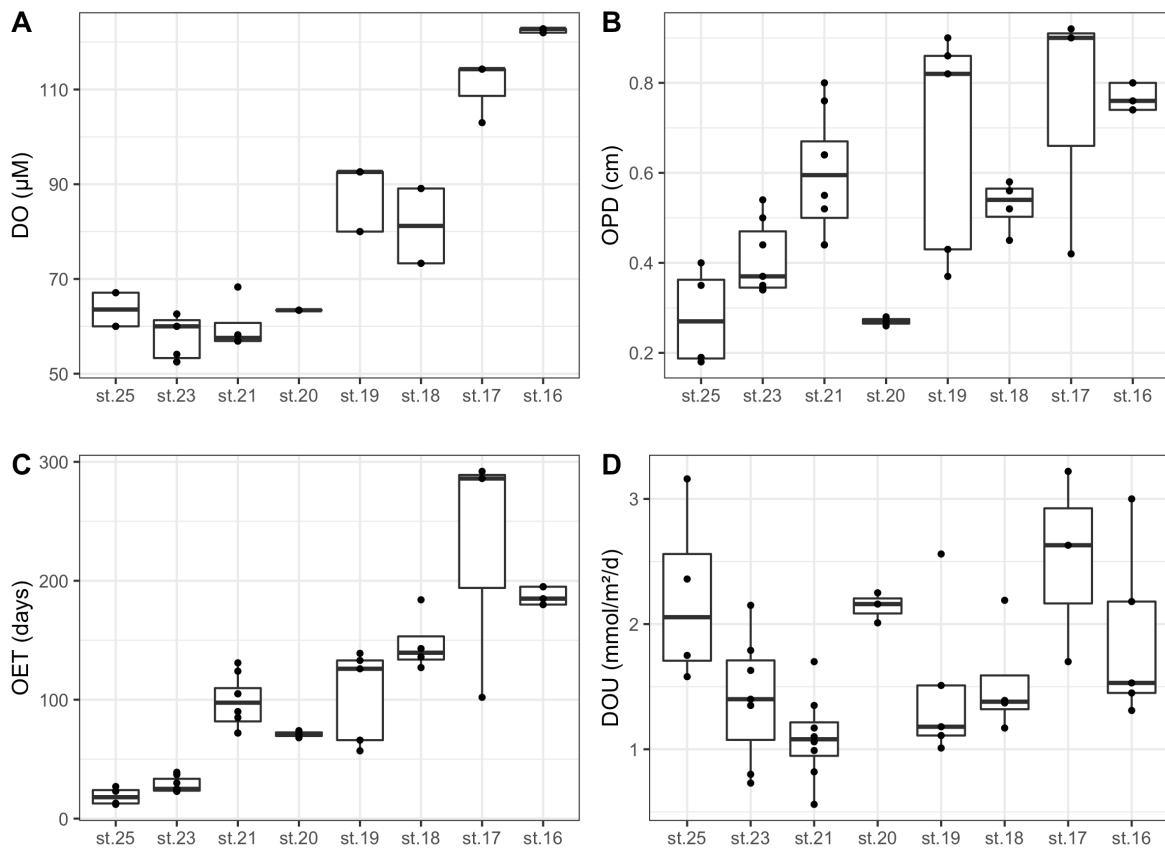


Figure 9: Oxygen dynamics at the sediment-water interface along the Laurentian Channel. Boxplots of A. Bottom-water dissolved oxygen concentrations. B. Oxygen penetration depth in the sediments. C. Oxygen exposure time in the sediments. OET was computed

from sedimentation rates ( $\omega$ ) and OPD:  $OET = \omega/OPD$  (see text for details). D. Diffusive oxygen uptake in the sediments.

The oxygen penetration depths (OPD) varied from 0.18 at Sta. 25 to 0.92 cm at St. 17 (Fig. 9B). Oxygen exposure times (OET) were computed as the ratio of the OPD to the sedimentation rate (data from Smith et al., 1999, Table 2). OET values were shortest at St. 25 at 12 days and longest at St. 17 with 292 days (Fig. 9D). This indicates that sedimentary OM is exposed to oxygen for a longer period of time in the GSL than in the LSLE mostly because of the slower sedimentation rates. OET is a rough estimate of the time that organic matter is in contact with oxygen in the sediment column. These values are minimum exposure times since it ignores the exposure of the organic matter to oxygen as particles settle through the water column. On the other hand, the exposure times of organic matter to oxygen in the water column do not vary much from one station to the other since the depths of the water column are very similar. Based on Eq. 4 and integrating bioturbation coefficient values, we estimated diffusive oxygen uptake (DOU) that range from 0.56 to 3.2  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Fig. 9C). The highest values ( $< 3 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) were obtained at St. 25 in the LSLE as well as St. 17 and St. 16 in the GSL. Despite the OPD being positively and strongly correlated to bottom-water DO ( $F(1, 37) = 26.43, P < 0.05, R^2 = 0.417,$ ) (Fig. 10B), there was no statistically significant correlation between DOU and DO ( $F(1, 37) = 3.482, P > 0.05, R^2 = 0.086$ ) along the Laurentian Channel (Fig. 10A).

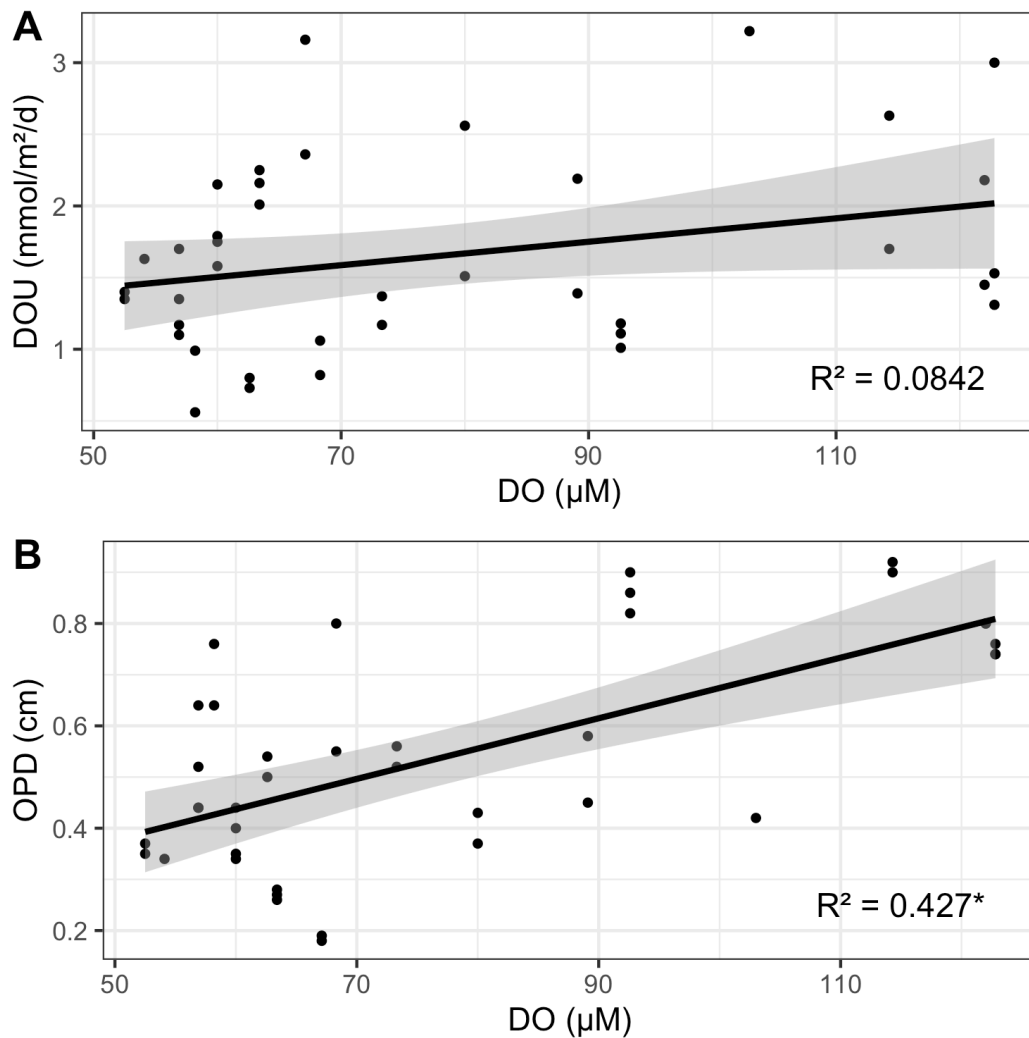


Figure 10: Simple linear regression of the relation between the bottom-water dissolved oxygen concentrations (DO) and A. Diffusive oxygen uptake (DOU) rate and B. Oxygen penetration depth (OPD). Grey shaded area around the regression line indicates the 95% confidence interval.  $R^2$  is the coefficient of determination.  $*P < 0.05$

### 1.5.3.2 Total oxygen uptake

The total oxygen uptake (TOU) rates measured at the St. 25, 23 and 18 range from 1.9 to 5.6 mmol L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. These values are of the same order of magnitude as the DOU rates and, thus, the TOU:DOU ratios range from 0.9 at St.25 to 4.4 at St.18 (Fig. 11). Given the uncertainties on these ratios, there is no significant difference between the TOU:DOU

values at the three stations (Kruskal-Wallis ANOVA,  $H(2) = 4.6222$ ,  $P > .05$ , Fig. 11). The difference between TOU and DOU can be used to ascertain the relative contribution of the macrofauna mediated oxygen uptake. The latter includes the respiration and activity of the macrofauna itself, as well as the stimulation of microbial respiration within the sediments due to the advection of bottom-water into sediment by bioirrigation and bioturbation (Glud, 2008). Since the TOU:DOU ratio was below 1 at St. 25, it would appear that there is insignificant benthic respiration and that molecular diffusion dominates solute exchange across the sediment-water interface at the head of the Laurentian Channel. At St.23 and St.18, however, the mean TOU:DOU ratios were greater than 1 indicating that benthic respiration is significant.

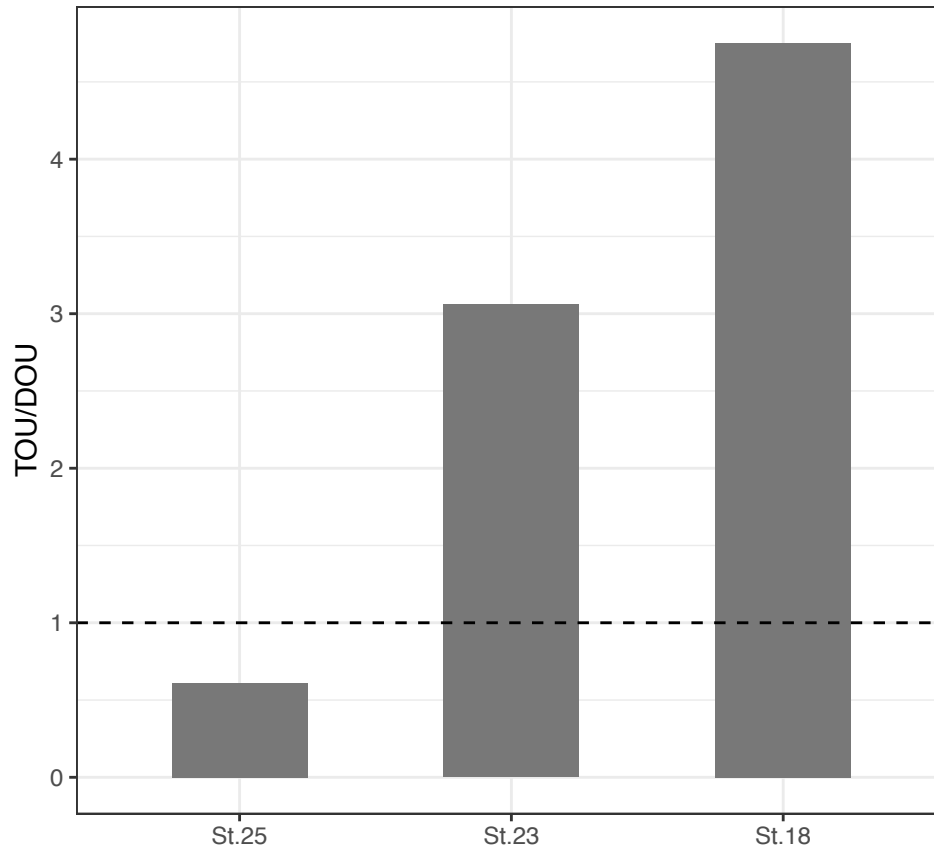


Figure 11: Total oxygen uptake (TOU) to Diffusive oxygen uptake (DOU) at three stations along the Laurentian Channel.

### 1.5.3.3 Oxygen consumption rates

A detailed examination of the 39 oxygen profiles measured along the bottom-water oxygen gradient of the Laurentian Channel reveals that oxygen consumption of all stations occurs mostly within two or, at most, three distinct vertical layers (Fig. 12). In almost all cases, the highest consumption rates are observed in the lower portion of the oxic layer, near the OPD, between 0.05 to 0.40 cm below the sediment-water interface (Fig. 12). A Kruskal-Wallis ANOVA showed no significant difference between the oxygen consumption rates of the eight sampled stations ( $H(7) = 12.988, P > 0.05$ ).

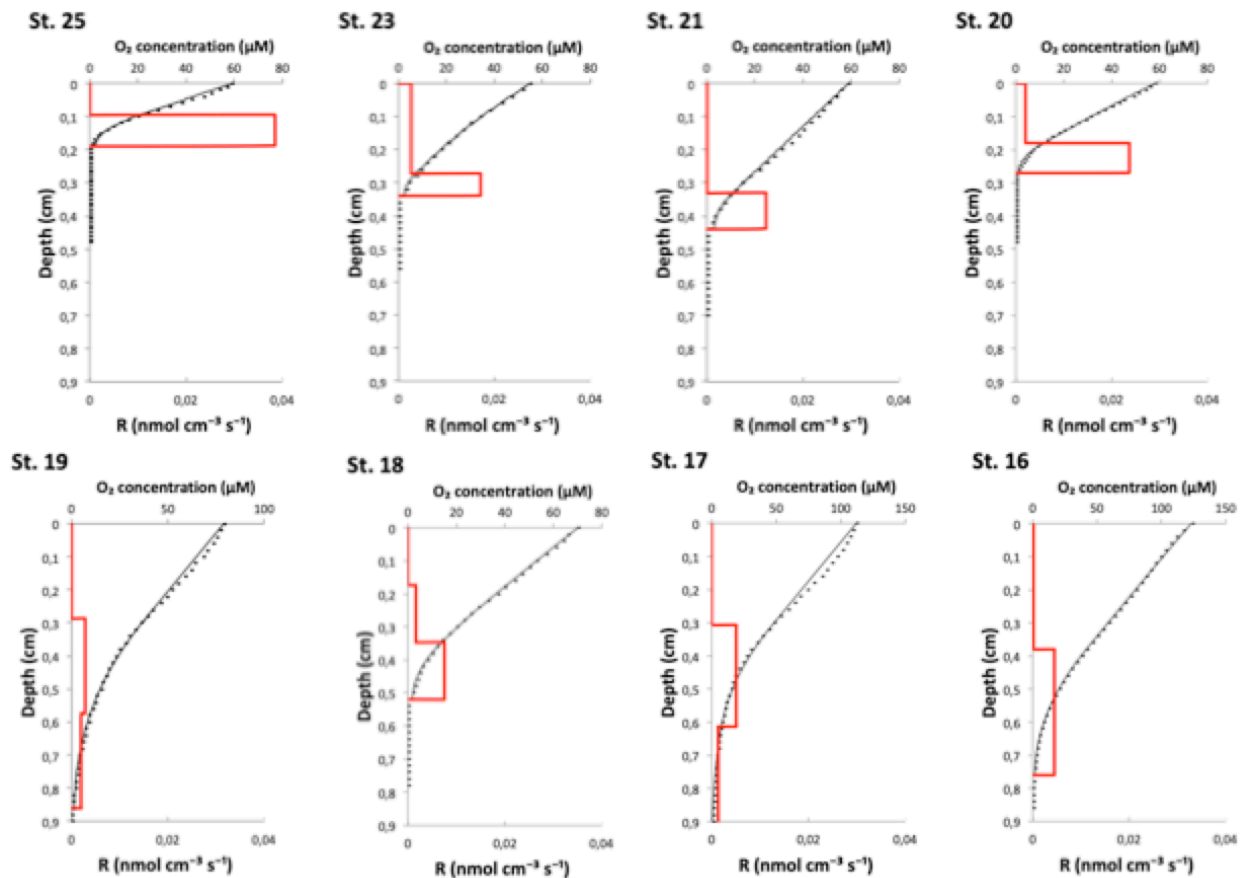


Figure 12: Selected sediment oxygen profiles (black line) measured along the bottom-water oxygen gradient of the LSLE and GSL and fitted using the PROFILE program (Dotted dotted line). Red lines represent oxygen consumption rates (R) (Berg et al., 1998).

#### 1.5.4 Relationship between oxygen dynamics and bottom-water parameters

##### 1.5.4.1 Multiple linear regression analysis

A first multiple linear regression analysis was conducted to establish the relationship between the bottom-water parameters (e.g., bottom-water DO, temperature, salinity, depth and surficial  $C_{org}$  content as independent variables) and OPD (as a dependent variable). Results indicated that there was a collective significant effect between the bottom-water parameters ( $F(5, 33) = 14.2, P < 0.05, R^2 = 0.5004$ ). The individual predictors indicated that temperature ( $t = 3.466, P < .01$ ) and salinity ( $t = -2.660, P < .05$ ) were significant predictors in the model. A second multiple linear regression analysis was

performed to test if bottom-water parameters (e.g., bottom-water DO, temperature, salinity, depth and surficial  $C_{org}$  content as independent variables) also predicted DOU (as a dependent variable). Results indicated that there was a collective significant effect between the bottom-water parameters ( $F(5, 33) = 2.828, P < .05, R^2 = 0.3$ ). The individual predictors indicated that temperature ( $t = -3.517, P < .01$ ) and bottom-water oxygen concentration ( $t = 3.370, P < .01$ ) were significant predictors for DOU.

#### 1.5.4.2 Principal component analysis

A hierarchical clustering analysis (HCA) and a principal component analysis (PCA) were conducted to characterize the variance between the properties of the different sampled cores (DOU, OPD, surficial  $C_{org}$  content) along the bottom-water oxygen gradient and the variables (Temperature, Salinity, bottom-water DO, Depth, sedimentation rates) that drive this variance. The HCA revealed two main clusters: cluster 1 regrouped sampling stations located in the LSLE (St. 25, 23, 21, 20, 19 and 18) while cluster 2 regrouped stations located in the GSL (St. 17 and 16). The PCA revealed that the two first principal components (PC) explained 71.7% of the total variance in the distribution of the samples (Fig. 13). The first PC (47.8% of the variance) was mostly controlled by practical salinity, bottom-water DO, temperature and sedimentation rates, i.e., the bottom-water parameters. The second PC explained 23.9% of the variance and was mostly controlled by OPD and DOU in sediment.

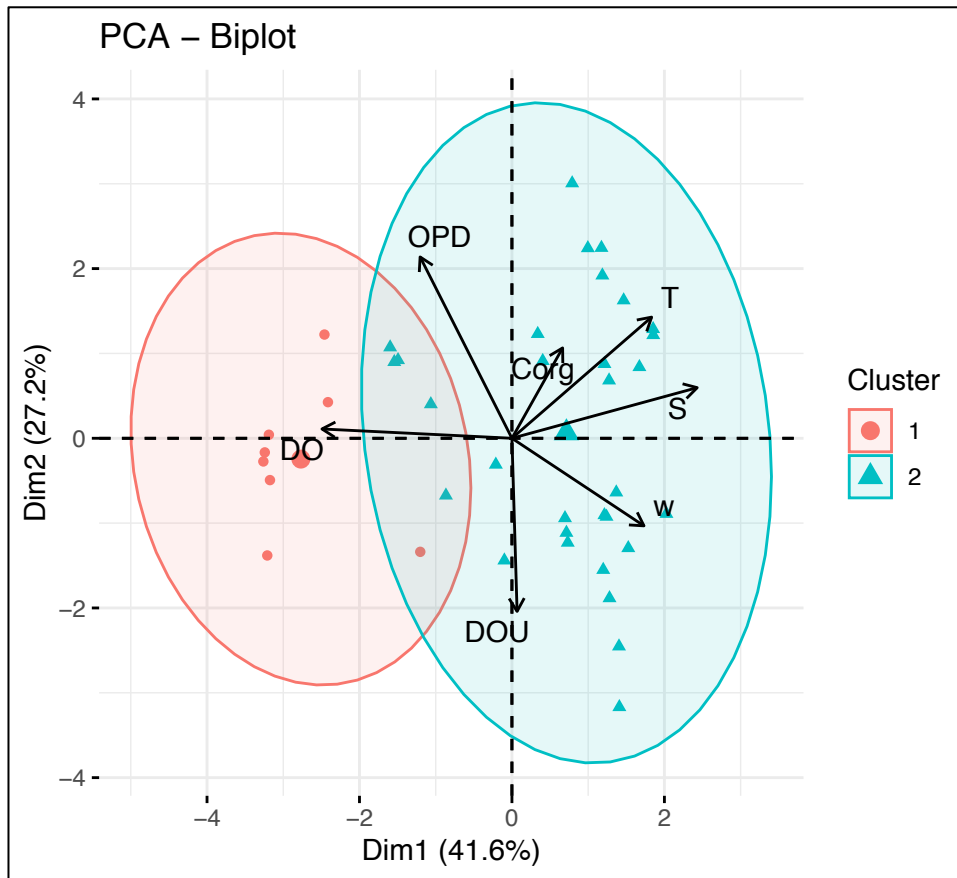


Figure 13 : Two-dimensional PCA ordination of bottom-water conditions and oxygen parameters in sediment from the eight sampled stations along the Laurentian Channel. : cluster 1 (orange circles) regrouped sampling stations located in the GSL (St. 17 and 16) while cluster 2 (turquoise triangle) regrouped stations located in the LSLE and western GSL (St. 25, St. 23, St. 21, St. 19 and 18). The bigger triangle and circle represent the center of the ellipse. The PCA analysis accounts for 71.7% of the total variance in the data. Surficial  $C_{org}$  content data were taken from Alkhatib et al. (2012).

## 1.6 DISCUSSION

Unlike most coastal environments, the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary have been persistently hypoxic for more than 35 years (Diaz et al., 1995, 2008; Gilbert et al., 2005, Jutras et al., 2020). Hypoxia developed as bottom-water dissolved oxygen concentrations slowly decreased since at least the 1930's at an average rate of  $1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{y}^{-1}$ . Oxygen concentrations at St. 23, located in the middle of the LSLE, decreased



from  $\sim 125 \mu\text{M}$  in the 1930's to an average of  $\sim 65 \mu\text{M}$  between 1984 and 2003 (Gilbert et al., 2005) while an average oxygen concentration of  $57 \pm 5 \mu\text{M}$  was measured for the period of 2017-2020 (Jutras et al., 2020), highlighting the persistence of hypoxic conditions over the past 35 years. The DO gradient along the Laurentian Channel starts at a minimum bottom-water DO of  $\sim 57 \mu\text{M}$  at St. 23 in the LSLE and reaches about  $\sim 122 \mu\text{M}$  at St. 16 in the GSL (Fig. 9; Table 2). The main objective of this study was to understand the oxygen dynamics (DOU and OPD) in the LSLE sediments in relation to the bottom-water oxygen gradient observed in the Laurentian Channel.

### **1.6.1 Effect of bottom-water oxygen concentrations on oxygen dynamics in the sediments**

The influence of overlying water oxygen concentrations on sediment oxygen dynamics has been demonstrated by short-term  $\text{O}_2$ -depleted exposure experiments of coastal sediments (Rasmussen and Jorgensen, 1992). The results of this experiment revealed a decrease of oxygen uptake rates and OPD in sediment cores recovered in Aarhus Bay in Denmark following 2-hour incubations under progressively lower oxygen saturation levels (100, 50, 25 and 10%). Their results suggest a strong dependency of the sediment oxygen dynamics to bottom-water  $\text{O}_2$  concentrations (Rasmussen and Jorgensen, 1992). Along the LSLE, we would expect to see a similar relationship between the bottom-water  $\text{O}_2$  concentrations and the sediment oxygen dynamics. Katsev et al. (2007) applied a diagenetic model using geochemical data acquired over the period of 1985-2005 to examine the effects of the progressive decrease in bottom-water  $\text{O}_2$  concentrations on sediment geochemistry and fluxes across the sediment-water interface in the LSLE. The model was projected forward in time over 80 years with a decreasing rate of  $1 \mu\text{mol O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ y}^{-1}$  and predicted changes in the oxygen dynamics, including a decrease of diffusive oxygen uptake (DOU) and oxygen penetration depth (OPD) as the oxygen availability diminished and was fully depleted.

### 1.6.1.1 Sediments oxygen uptake

Since a dependency of the oxygen dynamics in the sediments to bottom-water  $O_2$  concentration is expected, persistent hypoxia combined to limited non-local transport of oxygen should result in smaller oxygen gradients across the sediment-water interface (Middelburg and Levin, 2009). Over the 2017-2020 period, the sediment diffusive oxygen uptakes (DOU) measured in the Laurentian Channel were between 0.56 and 3.22  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Fig. 9). These DOU values are slightly lower than the 3 to 11  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  range reported in the 80's by Silverberg et al. (1987) at the same stations. At St. 23, for example, they reported an average DOU of  $2.5 \pm 0.7 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  when the average bottom-water oxygen concentration was 90  $\mu\text{M}$ . This is significantly higher than the average DOU of  $1.41 \pm 0.50 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  we measured over the 2017-2020 period (with a mean DO of  $\sim 57 \mu\text{M}$ ) (ANOVA, with  $F(15) = 10.85$ ,  $P < .05$ ). More recently, Lefort (2012) presented DOU ranging from 3.1 to 5.2  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the same area. Hence, we note a significant decrease in DOU over the past decade, probably in response to the decline of oxygen concentrations in the bottom-waters entering the channel through Cabot Strait.

In 2000's, the gradient along the channel was steeper with DO concentrations ranging from  $\sim 60 \mu\text{M}$  at landward stations (St. 25-23) to  $\sim 170 \mu\text{M}$  at seaward stations (St. 16; Lehmann et al., 2009). At the time of this study, the bottom-water  $O_2$  concentrations concentration at St. 23 was only 65  $\mu\text{M}$  lower than the equivalent values at St. 16 (122  $\mu\text{M}$ , Table 1). Assuming an average distance of 600 km between both stations and a mean water mass velocity of  $1 \text{ cm s}^{-1}$  (D. Gilbert unpubl), the travel time of the bottom-water mass is approximately 2 years and, thus, translates to an oxygen loss of 8.9  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . This is  $\sim 60\%$  lower than the rate previously reported by Lehmann et al. (2009), indicating a drastic change in the drivers controlling the oxygen dynamics in the deep waters entering the Laurentian Channel. Under these conditions, the measured DOU accounts for less than 35% of the oxygen loss, compared to the 51-70% previously proposed by Lehmann et al. (2009). These results support the idea that over the past decades, physical (i.e., changes in the ocean circulation in the northwestern Atlantic) rather than biochemical (microbial

respiration in the sediment) processes controlled the oxygen inventory in the bottom waters of the Laurentian Channel (Jutras et al., 2021).

Our results show that there is no significant spatial relationship between the bottom-water oxygen concentrations and DOU along the longitudinal DO gradient: i.e., the DOU does not vary between stations along the Laurentian Channel (Fig. 10). The reactivity and sedimentary organic matter concentration as well as the macrofaunal activities may buffer the sediment oxygen uptake in the hypoxic zone. In addition to bottom-water oxygen concentrations, oxygen gradients across the sediment-water interface can be influenced by the activity of benthic organisms (Aller and Aller, 1998; Meysman et al., 2003; Middelburg and Levin, 2009). Belley et al. (2010) identified the bottom-water DO as the main factor that explains the density of total-traces and surface-traces of benthic organisms. Surprisingly, higher trace densities were found at the hypoxic stations rather than at well-oxygenated stations. Most of these traces, however, were surficial trails of surface deposit feeders, with limited evidences of subsurface structures as borrows. Our biometric measurements revealed that bioturbation and bioirrigation were low and did not differ significantly between stations in the LSLE and GSL (Fig. 8). Moreover, the estimated bioturbation coefficients ( $D_b$ ) varied around  $\sim 10$  cm<sup>2</sup>/yr, values that are higher than those reported by Silverberg (1986) (e.g. 4 to 6 cm<sup>2</sup>/yr) but still inferior to the diffusion coefficient of oxygen in the sediment ( $\sim 315$  cm<sup>2</sup>/yr), making the  $D_b$  negligible in the DOU calculations. The maximum penetration depths of luminophores (MPD), which refers to the sediment layer mixed by bioturbation, measured in 2020 (1 to 3 cm) were also smaller than the mixing depth of 3 to 8 cm previously reported by Smith and Schaffer (1999) and determined from <sup>210</sup>Pb profiles in sediment cores collected at the same stations. This could reflect a change in the activity of benthic organisms over time and a weak control on oxygen at the sediment-water interface. It should be noted, however, that a study of global patterns of mixed depth in marine sediments showed that studies using tracers that integrate over short time scales (days; e.g. luminophores) will generally result in higher  $D_b$  and shallower mixing depths (Teal et al., 2008).

With a decrease of oxygen availability, we can expect a shift in the sediment diagenetic pathways. As the sediment diffusive oxygen uptake diminishes, reduced compounds resulting from organic matter mineralization ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{HS}^-$ ) diffusing from anoxic layers are less efficiently oxidized in oxygenated surface layers. Consequently, this increases the proportion of reduced compounds diffusing across the sediment-water interface and depletes the reactive Fe and Mn oxides phases, since less oxidation leads to less precipitation (Katsev et al., 2007; Middelburg and Levin, 2009). Moreover, oxic respiration is gradually replaced by sulphate reduction (Katsev et al., 2007), which generates sulphide that can react with reactive iron compounds to form insoluble iron sulphides such as pyrite (Middelburg and Levin, 2009). The decrease of DOU in the sediment of the Laurentian Channel over the past decades is likely to have led to an increase of the fluxes of reduced substances out of the sediment, a depletion of reactive iron and manganese oxides phases, and an enrichment of the sediment in iron sulphides (Katsev et al., 2007).

#### 1.6.1.2 Oxygen penetration depth

Sediments in coastal environments are commonly characterized by thin, millimetric OPDs as opposed to the centimeter or decimeter thick ODPs observed in deep ocean sediments (Cai and Sayles, 1996; Glud, 2008; Mouret et al., 2010). The OPDs (0.18 to 0.92 cm) measured in the Laurentian Channel sediments are typical of values reported for other coastal environments (Fig. 9). This implies that dissolved oxygen is rapidly consumed in the sediments. The OPD is controlled by the balance between the downward flux of oxygen from the overlying water and the oxygen consumption rate through sedimentary organic matter and reduced compounds oxidation (Mouret et al., 2010). Our results revealed a significant positive correlation between the bottom-water oxygen concentration and the OPD in the sediments, which suggests an attenuation of aerobic activity in the GSL (Fig. 10).

Silverberg et al. (1985) reported, based on Clark-type microelectrode measurements, an average OPD of 5.6 ( $\pm$  2.4) mm at St.23. More recently, Anschutz et al. (2000) reported an OPD of 3 to 4 mm at St. 23, based on linear sweep voltammetric measurements. Note that voltammetric and potentiometric oxygen measurements yield comparable results (Luther et al., 1999). These values are comparable to the average OPD of 4.1 ( $\pm$  0.8) mm we measured at St. 23 for the period of 2017-2020 (Fig. 9). These results suggest that the oxygen penetration depth has not changed significantly at St. 23 for the last 20 years (2000 to 2020). The OPD typically decreases almost linearly with DO as long as the DO is high enough that oxic respiration within the oxic layer dominates over other pathways of organic carbon mineralization (Katsev et al., 2007). At lower overlying dissolved oxygen concentrations ( $\sim$ 20-30  $\mu$ M), however, this linear relationship breaks down and the migration of the OPD toward the sediment-water interface accelerates (Katsev et al., 2007).

The oxygen exposure time in the sediments (OET), determined from the ratio of the OPD to the sediment accumulation rate (Fig. 9) was lowest in the LSLE and highest in the GSL. The combination of a low-DO concentration and a short OET likely contributes to the preservation of reactive sedimentary OM in the sediments of the LSLE (Alkhatib et al., 2012; Hartnett et al., 1998) (St.25, St. 23; Fig. 9). The less reactive sedimentary OM could also explain the attenuation of aerobic activity in the GSL sediments.

#### 1.6.1.3 Oxygen consumption rates in the sediments

The increased oxygen consumption rates observed at the bottom of nearly all sediment oxygen profiles likely reflect the oxidation of reduced compounds diffusing from beneath the oxic layer (Berg et al., 1998; Fig. 9). The diagenetic model proposed by Katsev et al. (2007) predicted that, with an OPD of  $\sim$ 0.7 cm at a DO of 80  $\mu$ M, redox-sensitive elements would cycle close to the sediment-water interface and that most of the reduced products of OM oxidation (Mn(II), Fe(II),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ) would be oxidized in the oxic layer. As the OPD and DO measured at most of our stations are, respectively, lower than 0.7 cm and 80  $\mu$ M (Fig. 9), it is not surprising that the oxidation of reduced compounds appears to

be the main sink of oxygen in the sediments of the Laurentian Channel.

To confirm the nature of the reactions that consume oxygen in the sediment, the relationship between DOU and OPD was described, as in Seitaj et al. (2017), using the two end-member models of Cai and Sayles (1996) and Meysman et al. (2010). The first model is based on a compilation of numerous oxygen profiles in marine sediments and provides a relationship between DOU, OPD and bottom-water DO under steady-state conditions and negligible bioirrigation (Cai and Sayles, 1996). Their resulting relationship is (Eq. 7):

$$OPD = 2 \varphi D_s \frac{C_0}{DOU} \quad (7)$$

where  $C_0$  is the oxygen concentration in the overlying water,  $\varphi$  and  $D_s$  are, respectively, the porosity and bulk sediment molecular oxygen diffusion coefficient. As the dominant oxygen-consuming process represented by this empirical equation is microbial organic matter remineralization, the oxygen consumption rates are almost uniformly distributed throughout the oxic zone. In the theoretical model proposed by Meysman et al. (2010), oxygen is completely consumed by the reoxidation of reduced compounds at the redox front deeper in the sediment. Their resulting relationship is (Eq. 8):

$$OPD = \varphi D_s \frac{C_0}{DOU} \quad (8)$$

Figure 14 (A-D) shows the measured OPD as a function of computed DOU for all 39 analyzed oxygen micro-profiles and includes results of the two model predictions (using an average porosity (0.97) and bottom-water dissolved oxygen concentrations for four groups of stations with similar values covering the range in the studied area: 55, 65, 90, and 115  $\mu\text{M}$ ; see the caption for details). Most data points fall in between the two end-member model curves or along the predicted OPD-DOU relationship proposed by Meysman et al. (2010) (see Fig. 14c). In agreement with the depth of the maximum oxygen consumption rate revealed by the PROFILE software analysis (see Fig. 12), oxidation of reduced species diffusing from below constitutes a more important  $\text{O}_2$  sink than the aerobic respiration of organic matter (Seitaj et al., 2017).

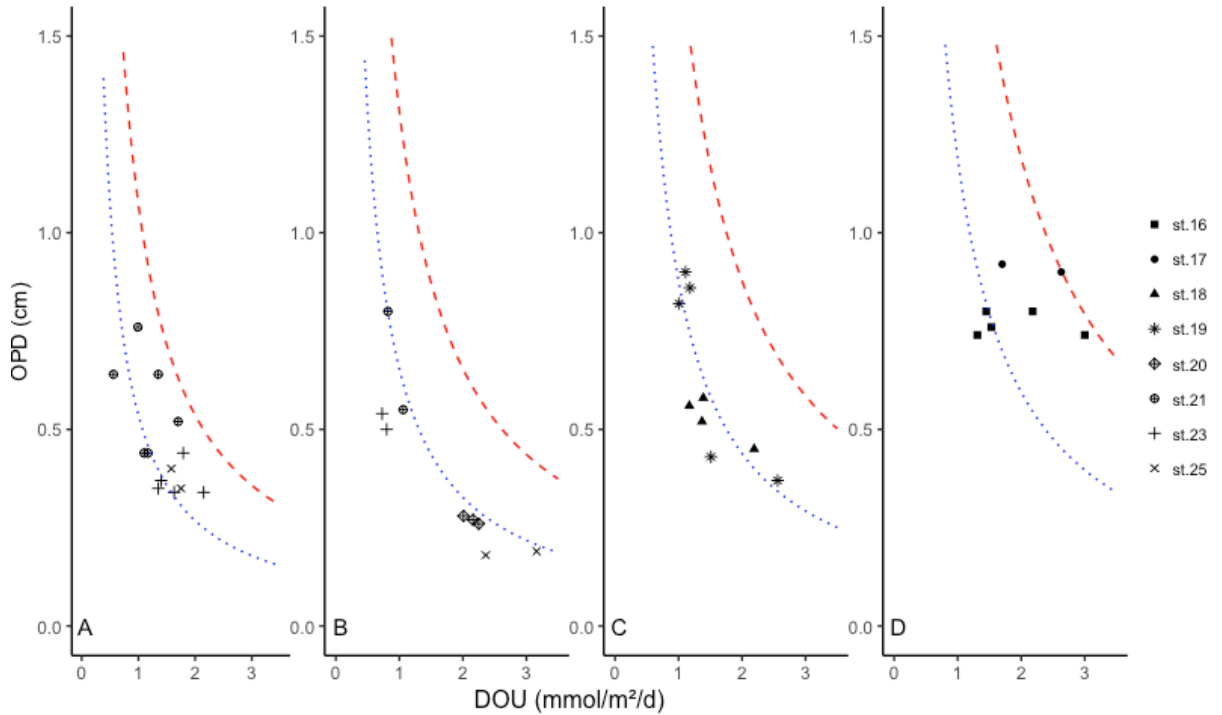


Figure 14: Oxygen penetration depth (OPD) plotted as a function of Diffusive Oxygen Uptake (DOU), as computed from 39 micro-profiles recorded in this study. Stations were grouped based on similar values of bottom-water dissolved oxygen concentrations: A. DO = 55  $\mu\text{M}$ , B. DO = 65  $\mu\text{M}$ , C. DO = 90  $\mu\text{M}$  and D. DO = 115  $\mu\text{M}$ . Average porosity of 0.975 was used for the four groups. The lines show the predicted OPD-DOU relationship according to Cai and Sayles (1996) (red dashed lines) and Meysman et al. (2010) (blue dotted lines).

The bottom-water oxygen concentration gradient is associated with a strong spatial gradient of organic carbon accumulation rates (OC-AR) which decreases nearly 20-fold down the Laurentian Channel (Benoit et al., 2005). Moreover, the nature of the sedimentary organic matter transitions from mostly terrigenous at St. 25 (~50%) to mostly marine (100%) in the gulf (St. 18 and 16) (Alkhatib et al., 2012) (Fig. 7). Counter-intuitively, the reactivity of the sedimentary organic matter decreases seaward because of its longer exposure to oxygenated conditions in the water column and the sediment. This combination of biogeochemical factors (DO, OC-AR and OC reactivity) appears to conspire in keeping the sediment oxygen dynamics invariant.

### 1.6.2 Relationship between oxygen dynamics and bottom-water characteristics

A diverse array of environmental factors can influence the sediment oxygen dynamics in coastal environments. Among those highlighted in the literature, four factors are consistently listed: 1) overlying-water oxygen concentrations, 2) macrofauna/meiofauna activity such as bioturbation and bioirrigation, 3) the organic carbon flux to the sediment and 4) elevated bottom-water temperatures (Boynton et al., 2018). We previously showed that bottom-water DO and benthic activity had little or no influence on the sediment oxygen dynamics in the Laurentian Channel. In addition, we observed a relationship between DOU and OC-AR and OET. Interactions between multiple variables, however, were not taken into consideration. Determining the relative importance of each variable on the sediment oxygen dynamics is complex because of the multiple interactions. Consequently, in the following section, we adopted a multivariate approach to highlight the counterintuitive relationships between sediment oxygen dynamics and bottom-water biogeochemical conditions. A simultaneous multiple linear regression and a PCA test using all bottom-water parameters (e.g., temperature, practical salinity, bottom-water DO, depth, sedimentation rates) helped to elucidate their impact on the oxygen dynamics. The multiple linear regression models revealed that, despite the limited variance in the studied stations, only temperature and salinity displayed a significant linear regression with OPD and DOU. Even though temperature and salinity are known to affect the diffusion of oxygen in water, it is unlikely, not to say impossible, that the temperature and salinity have the most influence on the sediment oxygen dynamics since their longitudinal gradient is weak: temperature and practical salinity ranged from 5.4 to 6.5°C and from 34 to 35, respectively. Moreover, these conditions do not change significantly the sediment molecular diffusion coefficient ( $D_s$ ) calculated at the different stations (e.g. 263 to 362 cm<sup>2</sup>/yr). But, more interestingly, once again, the bottom-water DO seems to have no significant influence on the sediment oxygen dynamics according to the models. In contrast, the PCA revealed that bottom-water DO concentration in addition to temperature, salinity, and sedimentation rates explained most of the variance between the two groups of stations (Fig. 13): the stations



sampled in the GSL were significantly different from those sampled in the LSLE, as highlighted by the HCA results. The intra-group variance seems to be mostly explained by the sediment oxygen dynamics (DOU and OPD). Moreover, according to the PCA, the intra-station variance seems to be more important than the variance inter-station variance. Small-scale spatial variability within stations could explain the variance observed within the two groups (Glud, 2008). Jørgensen et al. (2005) documented an important small-scale variability in oxygen vertical gradients across the sediment-water interface from sediments recovered from water depths > 100 m (Jørgensen et al., 2005). Their analysis revealed that benthic activity explained most of the observed heterogeneity on a horizontal decimeter-scale but, even in areas with no discernable trace of faunal activity, DOU varied by a factor > 2 (Glud, 2008; Jørgensen et al., 2005). Microelectrode measurements along a 175m long transect (16 stations with water depths >1450 m) in Sagami Bay (Japan) revealed extensive small-scale variations of sediment oxygen dynamics when measurements were carried out less than 2 cm apart: DOU varied by a factor of 10 while the OPD varied by a factor of 6. This implies that the sediment oxygen dynamics are patchy with a characteristic heterogeneity of a few cm (Glud, 2008; Glud et al., 2005). Rabouille and al. (2003) also observed very large decimeter-scale variations of DOU based on microelectrode measurements carried out in a shallow-water Mediterranean embayment. They proposed that the variability of DOU could be associated with small-scale processes such as variations in the organic input or enhanced supply of reduced species from deeper sediment layers (Rabouille et al., 2003). Based on these findings, small-scale spatial variability of the sediment oxygen dynamics in the Laurentian Channel could hide the expected relationship between the spatial bottom-water DO and sediment oxygen dynamics.

## **1.7 CONCLUSION**

As the severity of hypoxia increases in the Laurentian Channel, it is important to understand the impact of a diminishing dissolved oxygen concentration on sediment oxygen dynamics. Oxygen is essential to live organisms and a critical variable that controls the sediment diagenetic reactions. Despite the observed biogeochemical gradients (DO,

OC-AR, reactivity of sedimentary OC), sediment oxygen dynamics are nearly invariant along the Laurentian Channel, although a significant decrease in DOU was noted over the past decade, probably in response to the decline of oxygen concentrations in the bottom waters of the Laurentian Channel. Consequently, we suspect a shift in the sediment diagenetic pathways and fluxes across the sediment-water interface. Surprisingly, over the same period, benthic activity such as bioturbation and bioirrigation did not vary along the Laurentian Channel and appeared to have a negligible influence on sediment oxygen dynamics. Oxygen diffusing into the sediment seems to be mainly consumed by oxidation of reduced compounds diffusing from beneath the oxic layer: anaerobic respiration has potentially taken over aerobic respiration as the principal means of organic matter remineralization in the sediments, which supports the idea of a change in the individual role of sediment diagenetic reactions. A greater understanding of the impact of hypoxia on sediment diagenetic pathways and fluxes across the sediment-water interface is critical requirement if we are to further our understanding of the ecosystem consequences of oxygen depletion in coastal systems and the St. Lawrence system specifically.

## **1.8 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.

## **1.9 AUTHOR CONTRIBUTIONS**

JC, LP, AM and GC participated in discussions regarding all the results presented in this manuscript.

JC wrote while LP, AM and GC provided feedback and edited different sections of the manuscript.

JC finalized the manuscript for submission. All authors have read and approved the submitted version.

## 1.10 ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Réseau Québec Maritime and Fisheries and Oceans Canada (Seco.net) for their financial and technical supports. We also thank the captains and crews of the CGCC Amundsen (cruise *Odyssée St-Laurent* 2019; 2020; JC Montero-Serrano), and R/V Coriolis II (2018 ; Y. Gélinas). Many researchers contributed to the development of the historical database, from 1985 to 2019. We are particularly grateful to Norman Silverberg and Bjorn Sundby who initiated the oxygen measurements in the LSLE sediment in the 1980's. This study is a contribution from the *Québec Océan* network and it was funded by the Canada Research Chair Program (to GC) and NSERC Discovery grants program (to GC and AM).

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire a permis d'étudier la relation entre la dynamique de l'oxygène dissous dans les sédiments et le gradient longitudinal d'oxygène dissous des eaux profondes du chenal laurentien. Les principaux objectifs visaient à déterminer l'origine et la nature de la matière organique préservée dans les sédiments, à évaluer le niveau d'activité benthique dont la bioturbation et la bioirrigation, à définir la relation entre le gradient de concentration en oxygène dissous et la distribution spatiale de l'oxygène dans les sédiments et, finalement, à identifier la nature des principales réactions qui consomment l'oxygène dissous dans les sédiments du chenal laurentien.

Les analyses isotopiques du carbone révèlent une transition d'un régime de sédimentation à dominance terrigène dans les sédiments de l'estuaire maritime vers un régime à dominance marine dans les sédiments du golfe. La combinaison de la faible concentration en oxygène et le court temps d'exposition à l'oxygène des sédiments de l'estuaire maritime contribuerait à la préservation de la matière organique au-delà de la zone oxiqne des sédiments (Alkhatib et al., 2012). Les résultats de notre étude ne démontrent pas de différence au niveau des activités de bioturbation et de bioirrigation entre les stations du GSL et de l'ESL. De plus, nous avons montré que l'activité de bioturbation des organismes est négligeable par rapport à la diffusion moléculaire de l'oxygène dans les sédiments, ce qui suggère que la bioturbation a très peu ou aucun effet sur le taux de diffusion de l'oxygène dans les sédiments.

Il n'y a pas de relation significative entre la dynamique de l'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien et le gradient de concentration en oxygène des eaux profondes qui passe d'environ  $\sim 57 \mu\text{M}$  dans l'ESL à  $\sim 122 \mu\text{M}$  dans le GSL. Il semblerait que la demande en oxygène des sédiments soit invariante le long du chenal laurentien malgré le gradient d'oxygène, des taux de sédimentation (Smith and Schafer, 1999) et de réactivité de la matière organique sédimentaire (Alkhatib et al., 2012). La variance

observée au sein des stations d'échantillonnage pourrait être expliquée par l'hétérogénéité spatiale à petite échelle des sédiments (Glud, 2008; Glud et al., 2005; Rabouille et al., 2003). Toutefois, nos résultats montrent une diminution significative des flux diffusifs d'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien depuis 1985, probablement en lien avec la diminution de la concentration en oxygène dissous des eaux surnageantes. Ces observations suggèrent un changement dans la séquence des réactions diagénétiques: l'oxygène ne serait plus l'oxydant principale utilisé pour la dégradation de la matière organique dans les sédiments mais, serait plutôt principalement consommé pour la réoxydation des espèces réduites en provenance de la zone anoxique sous-jacente.

### **Limites du projet**

À la suite de ce projet, plusieurs questions demeurent en suspens. Les mesures de profils d'oxygène ont été effectuées en conditions *ex situ*. Cette approche n'est pas l'idéale pour étudier la dynamique de l'oxygène dans les sédiments en conditions d'hypoxie. Différentes études confirment quand même la représentativité de ces mesures comparativement à celles effectuées aux conditions *in situ* (Lansard et al., 2003; Tengberg et al., 2004). À l'avenir, le nouveau *benthic lander* acquis en collaboration avec le professeur Philippe Archambault de l'Université Laval permettra de mesurer la dynamique de l'oxygène dans les sédiments *in situ* et de comparer celles-ci aux données acquises dans ce projet.

Bien que la nature des réactions qui consomment l'oxygène dans les sédiments ait été identifiée, l'étude n'a pas permis d'identifier les processus diagénétiques responsables de la dégradation de la matière organique au-delà de la zone oxique des sédiments. Parmi ces processus, il serait pertinent d'étudier la mise en place de réactions diagénétiques alternatives et le rôle potentiel des oxydes métalliques comme barrière oxydative.

Les résultats de cette étude semblent montrer une activité de bioturbation et de bioirrigation similaire entre les stations du GSL et de l'ESL. Toutefois, une base de données élargie sur l'activité benthique serait nécessaire pour avoir un meilleur portrait de l'activité benthique le long du chenal laurentien.

## **Perspectives**

La présente étude a démontré que la dynamique de l'oxygène et les processus diagénétiques dans les sédiments du chenal laurentien sont affectés par le déclin de l'oxygène dissous dans les eaux surnageantes. Ce projet fait donc état de la situation de l'estuaire du Saint-Laurent en amont d'une importante perturbation du système. Plus que jamais, une surveillance accrue de l'hypoxie et de la dynamique de l'oxygène dans les sédiments est nécessaire. En effet, une meilleure compréhension de l'impact de l'hypoxie sur les voies diagénétiques est impérative si nous voulons mieux comprendre les conséquences écosystémiques potentielles de l'hypoxie dans ce système. Pour ce faire, une étude sur la distribution, la spéciation et les flux d'éléments impliqués dans la diagénèse (Fe, Mn, P, N, S) combinés à des mesures de profils d'oxygène dans les sédiments du chenal laurentien serait nécessaire pour élucider les changements de rôles individuels des réactions diagénétiques.

Dans le contexte actuel des changements climatiques, le développement de l'hypoxie dans les eaux profondes du chenal laurentien risque de s'aggraver rapidement. Selon les données acquises à l'automne 2020 et 2021, l'hypoxie dans l'ESL a atteint un seuil record et alarmant: les concentrations en oxygène dissous ont chuté à environ 35  $\mu\text{mol/L}$ , soit deux fois moins par rapport à ce qui avait été mesuré il y a seulement 3 ans (Figure 15). De plus, l'étendue de la zone hypoxique a presque doublé en superficie et atteint maintenant le Golfe. Sans aucun doute, le système Saint-Laurent subit actuellement des changements irréversibles et majeurs qui auront de graves conséquences écologiques.

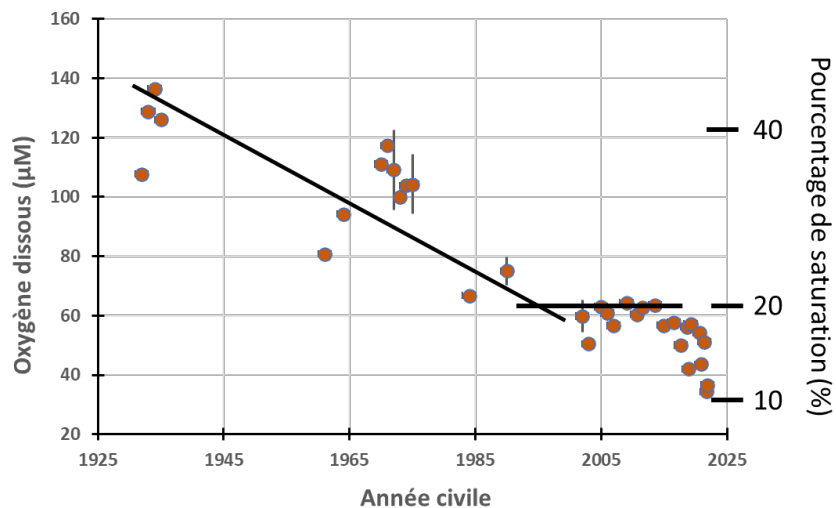


Figure 15 : Concentrations minimales en oxygène dissous dans l’estuaire maritime du Saint-Laurent à des profondeurs supérieures à 250 m intégrant les dernières concentrations mesurées entre 2020 et 2021 (com. pers. A. Mucci).

Étant donné notre impuissance devant cette dé-oxygénation irrémédiable des eaux du chenal laurentien, nous ne pouvons qu’observer et espérer que l’humanité réussira à s’unir pour ralentir la menace des changements climatiques. Notre magnifique et colossal système Saint-Laurent aura alors peut-être une chance de perdurer dans toute sa splendeur effective.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alkhatib, M., Schubert, C. J., Del Giorgio, P. A., Gelinas, Y. and Lehmann, M. F. (2012). Organic matter reactivity indicators in sediments of the St. Lawrence Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 102–103, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.03.002>
- Aller, R. C. (1980). Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(12), 1955–1965.
- Aller, R. C. and Aller, J. Y. (1998). The effect of biogenic irrigation intensity and solute exchange on diagenetic reaction rates in marine sediments. *Journal of Marine Research*, 56(4), 905–936.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther, G. W. and Mucci, A. (2000). Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16), 2751–2763. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00400-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00400-2)
- Belley, R., Archambault, P., Sundby, B., Gilbert, F. and Gagnon, J. M. (2010). Effects of hypoxia on benthic macrofauna and bioturbation in the Estuary and Gulf of St. Lawrence, Canada. *Continental Shelf Research*, 30(12), 1302–1313. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.04.010>
- Benoit, P., Gratton, Y. and Mucci, A. (2006). Modeling of dissolved oxygen levels in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: Coupling of benthic and pelagic processes. *Marine Chemistry*, 102(1–2), 13–32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.015>
- Berg, P., Risgaard-petersen, N. and Rysgaard, S. (1998). Interpretation of measured



- concentration profiles in sediment pore water. *American Society of Limnology and Oceanography*, 43, 1500–1510. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.7.1500>
- Berg, P., Rysgaard, S., Funch, P. and Sejr, M. K. (2001). Effects of bioturbation on solutes and solids in marine sediments. *Aquatic Microbial Ecology*, 26(1), 81–94.
- Bianchi, T. S., Day, J. W., Allison, M. A., Chapman, P., Cowan, J. H., DiMarco, S. F. and Hetland, R. D. (2010). The science of hypoxia in the Northern Gulf of Mexico: A review. *Science of The Total Environment*, 408(7), 1471–1484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.047>
- Bourgault, D., Cyr, F., Galbraith, P. S. and Pelletier, E. (2012). Relative importance of pelagic and sediment respiration in causing hypoxia in a deep estuary. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(8), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2012JC007902>
- Boynton, W. R., Ceballos, M. A. C., Bailey, E. M., Hodgkins, C. L. S., Humphrey, J. L. and Testa, J. M. (2018). Oxygen and nutrient exchanges at the sediment-water interface: a global synthesis and critique of estuarine and coastal data. *Estuaries and Coasts*, 41(2), 301–333.
- Breitburg, D., Levin, L. A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F., Conley, D., Garcon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G., Limburg, K., Montes, I., Naqvi, S. W. A., Pitcher, G., Rabalais, N. N., Roman, M., Rose, K., Seibel, B. and Zhang, J. (2018). Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science (New York, N.Y.)*, 359. <https://doi.org/10.1126/science.aam7240>
- Cai, W. J. and Reimers, C. E. (1995). Benthic oxygen flux, bottom water oxygen concentration and core top organic carbon content in the deep northeast Pacific Ocean. *Deep-Sea Research Part I*, 42(10), 1681–1699. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00073-F](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00073-F)
- Cai, W. J. and Sayles, F. L. (1996). Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Marine Chemistry*, 52(2), 123–131. [59](https://doi.org/10.1016/0304-</a></p></div><div data-bbox=)

4203(95)00081-X

- Casse, M., Montero-Serrano, J. and 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.
- Diaz, R. J. and Breitburg, D. L. (2009). Chapter 1 The Hypoxic Environment. In J. G. Richards, A. P. Farrell and C. J. Brauner (Eds.), *Hypoxia* (Vol. 27, pp. 1–23). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(08\)00001-0](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(08)00001-0)
- Diaz, R. J. and Rosenberg, R. (1995). Marine benthic hypoxia : A review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 33, 245–303. <https://doi.org/10.1021/je700185m>
- Diaz, R. J. and Rosenberg, R. (2008). Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321(5891), 926–929.
- Edenborn, H. M., Mucci, A., Belzile, N. and Lebel, J. (1986). A glove box for the fine-scale subsampling of sediment box cores. *Sedimentology*, 33, 147–150.
- El-Sabh, M. I. (1988). Physical oceanography of the St. Lawrence estuary. In *Hydrodynamics of Estuaries, vol. II, Estuarine Case Studies* (pp. 61–78). CRC Press Boca Raton, Florida.
- Falkowski, P. G., Algeo, T., Codispoti, L., Deutsch, C., Emerson, S., Hales, B., Huey, R. B., Jenkins, W. J., Kump, L. R. and Levin, L. A. (2011). Ocean deoxygenation: past, present, and future. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(46), 409–410.
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. and 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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4)

- Gammal, J., Norkko, J., Pilditch, C. A. and Norkko, A. (2017). Coastal hypoxia and the importance of benthic macrofauna communities for ecosystem functioning. *Estuaries and Coasts*, 40(2), 457–468.
- Genovesi, L., De Vernal, A., Thibodeau, B., Hillaire-Marcel, C., Mucci, A. and Gilbert, D. (2011). Recent changes in bottom water oxygenation and temperature in the Gulf of St. Lawrence: Micropaleontological and geochemical evidence. *Limnology and Oceanography*, 56(4), 1319–1329.
- Gilbert, D. (2004). Propagation of temperature signals from the northwest Atlantic continental shelf edge into the Laurentian Channel. *International Council for the Exploration of the Sea Council Meeting*, 12.
- Gilbert, D., Sundby, B., Gobeil, C., Mucci, A. and Tremblay, G.-H. (2005). *A Seventy-Two-Year Record of Diminishing Deep-Water Oxygen in the St. Lawrence Estuary: The Northwest Atlantic Connection*. 50(5), 1–14. [papers2://publication/uuid/4853F158-E3A5-43C7-BC47-1D0524BDC5B6](https://doi.org/10.1002/lno.200505001)
- Glud, R. N. (2008). Oxygen dynamics of marine sediments. *Marine Biology Research*, 4(4), 243–289. <https://doi.org/10.1080/17451000801888726>
- Glud, R. N., Wenzhöfer, F., Tengberg, A., Middelboe, M., Oguri, K. and Kitazato, H. (2005). Distribution of oxygen in surface sediments from central Sagami Bay, Japan: In situ measurements by microelectrodes and planar optodes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(10), 1974–1987.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of sea water analysis* (V. Chemie (ed.); 2nd editio).
- Hartnett, H. E., Keil, R. G., Hedges, J. I. and Devol, A. H. (1998). Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental marine regions. *Nature*, 391, 572–575. <https://doi.org/10.1038/35351>

- Howarth, R. W., Elmgren, R., Billen, G., Downing, J. A., Swaney, D., Jordan, T., Kudeyarov, V., Lajtha, K., Berendse, F., Townsend, A., Jaworski, N., Caraco, N., Murdoch, P., Howarth, R. W., Zhao-Liang, Z. and Freney, J. (1996). Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry*, 35(1), 75–139. <https://doi.org/10.1007/bf02179825>
- Hudon, C., Gagnon, P., Rondeau, M., Hébert, S., Gilbert, D., Hill, B., Patoine, M. and Starr, M. (2017). Hydrological and biological processes modulate carbon, nitrogen and phosphorus flux from the St. Lawrence River to its estuary (Quebec, Canada). *Biogeochemistry*, 135(3), 251–276.
- Jørgensen, B. B., Glud, R. N. and Holby, O. (2005). Oxygen distribution and bioirrigation in Arctic fjord sediments (Svalbard, Barents Sea). *Marine Ecology Progress Series*, 292, 85–95.
- Jutras, M., Dufour, C. O., Mucci, A., Cyr, F. and Gilbert, D. (2020). Temporal Changes in the Causes of the Observed Oxygen Decline in the St. Lawrence Estuary. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(12). <https://doi.org/10.1029/2020JC016577>
- Jutras, M., Mucci, A., Sundby, B., Gratton, Y. and Katsev, S. (2020). Nutrient cycling in the Lower St. Lawrence Estuary: Response to environmental perturbations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 239(July 2019), 106715. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106715>
- Katsev, S., Chaillou, G., Sundby, B. and Mucci, A. (2007). Effects of progressive oxygen depletion on sediment diagenesis and fluxes: A model for the lower St. Lawrence River Estuary. Web Appendix 1. Model description, parameterization, and sensitivity analyses. *Limnology and Oceanography*, 52(6), 2555–2568.
- Keeling, R., Arne, K. and Gruber, N. (2010). Ocean Deoxygenation in a Warming World. *Annual Review of Marine Science*, 2, 199–229.

<https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163855>

- Kristensen, E. and Kostka, J. E. (2005a). Macrofaunal burrows and irrigation in marine sediment: Microbiological and biogeochemical. *Interactions between Macro- and Microorganisms in Marine Sediments*. Washington, DC: American Geophysical Union, 125–157.
- Kristensen, E. and Kostka, J. E. (2005b). Macrofaunal Burrows and Irrigation in Marine Sediment: Microbiological and Biogeochemical. *Interactions between Macro- and Microorganisms in Marine Sediments*. Washington, DC: American Geophysical Union, 125–157.
- Lansard, B., Rabouille, C. and Massias, D. (2003). Variability in benthic oxygen fluxes during the winter-spring transition in coastal sediments: an estimation by in situ micro-electrodes and laboratory mini-electrodes. *Oceanologica Acta*, 26(3), 269–279.
- Lefort, S., Gratton, Y., Mucci, A., Dadou, I. and Gilbert, D. (2012a). Hypoxia in the Lower St. Lawrence Estuary: How physics controls spatial patterns. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(7). <https://doi.org/10.1029/2011JC007751>
- Lefort, S., Mucci, A. and Sundby, B. (2012b). Sediment response to 25 years of persistent hypoxia. *Aquatic Geochemistry*, 18(6), 461–474. <https://doi.org/10.1007/s10498-012-9173-4>
- Lehmann, M. F., Barnett, B., G elinas, Y., Gilbert, D., Maranger, R. J., Mucci, A., Sundby, B. and Thibodeau, B. (2009). Aerobic respiration and hypoxia in the Lower St. Lawrence Estuary: Stable isotope ratios of dissolved oxygen constrain oxygen sink partitioning. *Limnology and Oceanography*, 54(6), 2157–2169.
- Levin, L. A. (2003). Oxygen minimum zone benthos: adaptation and community response to hypoxia. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 41, 1–45. <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=64crGFXWn5gC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Oxygen+minimum+zone+benthos:+adaptation+and+community+response+to+hy>

poxia&ots=LXJDHtKi3-&sig=z7UbcIajtcoUDCFsxJFmjb7igaw

- Levin, L. A. and Breitburg, D. L. (2015). Linking coasts and seas to address ocean deoxygenation. *Nature Climate Change*, 5(5), 401–403.
- Levin, L. A., Ekau, W., Gooday, A. J., Jorissen, F., Middelburg, J. J., Naqvi, S. W. A., Neira, C., Rabalais, N. N. and Zhang, J. (2009). Effects of natural and human-induced hypoxia on coastal benthos. *Biogeosciences*, 6(10), 2063–2098.
- Luther, G. W., Reimers, C. E., Nuzzio, D. B. and Lovalvo, D. (1999). In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O<sub>2</sub>, Mn, Fe, S (– 2), and pH in porewaters. *Environmental Science & Technology*, 33(23), 4352–4356.
- Mahaut, M.-L. and Gerhard, G. (1987). Luminophore tracer technique for bioturbation studies. *Oceanologica Acta*, 10, 323–328.
- Meysman, F. J. R., Boudreau, B. P. and Middelburg, J. J. (2003). Relations between local, nonlocal, discrete and continuous models of bioturbation. *Journal of Marine Research*, 61(3), 391–410.
- Meysman, F. J. R., Galaktionov, O. S., Gribsholt, B. and Middelburg, J. J. (2006). Bioirrigation in permeable sediments: Advective pore-water transport induced by burrow ventilation. *Limnology and Oceanography*, 51(1), 142–156.
- Meysman, F. J. R., Middelburg, J. J. and Heip, C. H. R. (2006). Bioturbation: a fresh look at Darwin’s last idea. *Trends in Ecology & Evolution*, 21(12), 688–695.
- Middelburg, J. J. (2018). Reviews and syntheses: to the bottom of carbon processing at the seafloor. *Biogeosciences*, 15(2), 413–427.
- Middelburg, J. J. (2019). *Carbon Processing at the Seafloor* (pp. 57–75). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10822-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10822-9_4)

- Middelburg, J. J. and Levin, L. A. (2009). Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, 6(7), 1273–1293. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1273-2009>
- Mouret, A., Anschutz, P., Deflandre, B., Chaillou, G., Hyacinthe, C., Deborde, J., Etcheber, H., Jouanneau, J. M., Grémare, A. and Lecroart, P. (2010). Oxygen and organic carbon fluxes in sediments of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 528–540. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.12.009>
- Pena, M. A., Katsev, S., Oguz, T. and Gilbert, D. (2010). Modeling dissolved oxygen dynamics and hypoxia. *Biogeosciences*, 7(3), 933–957.
- Quintana, C. O., Tang, M. and Kristensen, E. (2007). Simultaneous study of particle reworking, irrigation transport and reaction rates in sediment bioturbated by the polychaetes *Heteromastus* and *Marenzelleria*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 352(2), 392–406. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2007.08.015>
- R Core Team. (2020). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*.
- Rabalais, N. N. (2009). Hypoxia. In J. H. Steele (Ed.), *Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)* (Second Edition, pp. 172–180). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00646-9>
- Rabalais, N. N., Cai, W.-J., Carstensen, J., Conley, D., Fry, B., Hu, X., Quiñones-Rivera, Z., Rosenberg, R., Slomp, C. P., Turner, R., Voss, M., Wissel, B. and Zhang, J. (2014). Eutrophication-Driven Deoxygenation in the Coastal Ocean. *Oceanography (Washington D.C.)*, 27, 172–183. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2014.21>
- Rabalais, N. N., Díaz, R. J., Levin, L. A., Turner, R. E., Gilbert, D. and Zhang, J. (2010). Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia. *Biogeosciences*, 7(2), 585–619. <https://doi.org/10.5194/bg-7-585-2010>
- Rabouille, C., Denis, L., Dedieu, K., Stora, G., Lansard, B. and Grenz, C. (2003). Oxygen

- demand in coastal marine sediments: Comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285–286, 49–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(02\)00519-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(02)00519-1)
- Rao, A. M. F., Malkin, S. Y., Montserrat, F. and Meysman, F. J. R. (2014). Alkalinity production in intertidal sands intensified by lugworm bioirrigation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 148, 36–47.
- Rasmussen, H. and Jorgensen, B. B. (1992). Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Marine Ecology Progress Series*, 81(3), 289–303. <https://doi.org/10.3354/meps081289>
- Sandnes, J., Forbes, T., Hansen, R., Sandnes, B. and Rygg, B. (2000). Bioturbation and irrigation in natural sediments, described by animal-community parameters. *Marine Ecology Progress Series*, 197, 169–179.
- Saucier, F. J., Roy, F., Gilbert, D., Pellerin, P. and Ritchie, H. (2003). Modeling the formation and circulation processes of water masses and sea ice in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C8).
- Schmidtko, S., Stramma, L. and Visbeck, M. (2017). Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. *Nature*, 542(7641), 335–339.
- Seitaj, D., Sulu-Gambari, F., Burdorf, L. D. W., Romero-Ramirez, A., Maire, O., Malkin, S. Y., Slomp, C. P. and Meysman, F. J. R. (2017). Sedimentary oxygen dynamics in a seasonally hypoxic basin. *Limnology and Oceanography*, 62(2), 452–473.
- Silverberg, N. and El-Sabh, M. I. (1990). The St. Lawrence estuary: concluding remarks. In *Oceanography of a Large-Scale Estuarine System* (pp. 421–429). Springer.
- Smith, J. N. and Schafer, C. T. (1999). Sedimentation, bioturbation, and Hg uptake in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. *Limnology and Oceanography*, 44(1), 207–219.



- Soetaert, K., Herman, P. M. J. and Middelburg, J. J. (1996). A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6), 1019–1040.
- Soetaert, K. and Petzoldt, T. (2010). Inverse modelling, sensitivity and Monte Carlo analysis in R using package FME. *Journal of Statistical Software*, 33(3), 1–28.
- Stramma, L., Schmidtko, S., Levin, L. A. and Johnson, G. C. (2010). Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 587–595.
- Sundby, B. (2006). Transient state diagenesis in continental margin muds. *Marine Chemistry*, 102(1–2), 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.016>
- Teal, L. R., Bulling, M. T., Parker, E. R. and Solan, M. (2008). Global patterns of bioturbation intensity and mixed depth of marine soft sediments. *Aquatic Biology*, 2(3), 207–218.
- Tengberg, A., Stahl, H., Gust, G., Müller, V., Arning, U., Andersson, H. and Hall, P. O. J. (2004). Intercalibration of benthic flux chambers I. Accuracy of flux measurements and influence of chamber hydrodynamics. *Progress in Oceanography*, 60(1), 1–28.
- Testa, J. M. and Kemp, W. M. (2012). Oxygen - Dynamics and Biogeochemical Consequences. In *Treatise on Estuarine and Coastal Science* (Vol. 5). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00505-2>
- Thibodeau, B., de Vernal, A. and Mucci, A. (2006). Recent eutrophication and consequent hypoxia in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: Micropaleontological and geochemical evidence. *Marine Geology*, 231, 37–50.
- Vaquier-Sunyer, R. and Duarte, C. M. (2008). Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(40), 15452–15457.

Zhang, J., Gilbert, D., Gooday, A. J., Levin, L. A., Naqvi, S. W. A., Middelburg, J. J., Scranton, M., Ekau, W., Peña, A. and Dewitte, B. (2010). Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development. *Biogeosciences*, 7(5), 1443–1467.

