

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

BIOGÉOCHIMIE DES EAUX INTERSTITIELLES DES PLAGES DE SABLE
NORDIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOLOGIE

PAR
MATHILDE COUTURIER

Mars 2017

Composition du jury :

Michelle Garneau, présidente du jury, Université du Québec à Montréal

Gwénaëlle Chaillou, directrice de recherche, Université du Québec à Rimouski, Canada

Christian Nozais, codirecteur de recherche, Université du Québec à Rimouski, Canada

Richard St Louis, examinateur interne, Université du Québec à Rimouski, Canada

Martial Taillefert, examinateur externe, Georgia Institute of Technology, USA

Dépôt initial le 16 décembre 2016

Dépôt final le 13 mars 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

Service des bibliothèques

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 travail de recherche de cycles supérieurs* » (SDU-522 - Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que “conformément à l’article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l’auteur] concède à l’Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d’utilisation et de publication de la totalité ou d’une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l’auteur] autorise l’Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l’Internet. Cette licence et cette autorisation n’entraînent pas une renonciation de la part de l’auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l’auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice, Gwénaëlle pour m'avoir donné l'opportunité de venir réaliser cette thèse ici. Je te remercie pour ta patience, tes encouragements, ta bonne humeur, et pour toujours avoir répondu présente quand j'ai eu des doutes et pour avoir été tout du long disponible pour répondre aux questions, corrections, etc... Merci ! Et bien sûr Christian, merci d'avoir accepté cette codirection, pour tes conseils avisés et ton calme en tout temps. Je trouve que vous vous complétez bien tous les deux, vous faites une bonne équipe !

Merci à Martial Taillefert, Michelle Garneau et Richard St Louis d'avoir accepté d'être membres de mon jury et de vous rencontrer pour l'occasion.

Je tiens aussi à remercier la Chaire de recherche, EnviroNord, Québec Océan et Boréas pour le soutien financier.

Et puis l'ensemble du labo, présents tout au long. Du labo de « filles » dans les débuts tout du moins, il s'est étoffé par la suite. Merci Gwendoline, Maude, pour les pauses cafés, le soutien, les discussions intellectuelles mais aussi tricots et laines auxquels je ne comprends rien à part que les alpagas c'est trop mignon ! Eric, Antoine B., Hélène, Frédérique. Thomas et Nicho du lab' d'à côté pour votre aide sur le CDOM et pour avoir laissé une place dans le bureau avec fenêtre , Tarik et les parties de pétanque aux îles, Florent, Laurent pour votre aide sur le terrain. Merci également à Claude Belzile, Philippe Massicotte et Alexandra Rao pour leur expertise scientifique et les discussions qui ont suivis. Aurélia, merci pour les débuts et l'intégration dans le labo et également pour les clés du 151 Notre Dame qui fut par la suite le lieu de nombreuses histoires et colocs.

Les amis à Rimouski, il y a eu des départs bien sûr mais aussi de nouvelles arrivées

également. Je retiendrais bien sur les 3 ans de colocation avec le « noyau dur », Marion et Hedvig ce furent trois belles années de coloc', il y aurait beaucoup à dire, mais juste merci suffira pour aujourd'hui ! Et puis bien sur Clément, Nico, Kevin, Antoine D., Idaline, Thomas, Quentin D., Amaël, Mélinda, Claire. Marie, William et Adriana pour les premiers pas à Rimouski et les petits road trip à bord du van. Je retiendrais en vrac, les feux sur la plage, les pauses café auriculaire/soleil, la fameuse bière de 16h au Baro qui fait mal au crâne, tisane, le rhum, châtreuse, le badminton et les sorties piscine et bien sur la friperie !

Et puis la coloc' de la dernière année (pourquoi j'ai plus de place à mon étage ?) et l'autre côté de la passerelle, avec nos soirées jeux, série, film, vin et fromage, et j'en oublie... Gab', Enrique, Noémie, Tamara, Quentin B., Paul, pad, Mélanie... Et toujours l'éternel question des midis auriculaires, « à qui c'est le tour de faire un gâteau ? ». J'en retiendrais de très bon dessert ...souvent et beaucoup de mauvaise foi dans la désignation du préposé !!

Merci à vous tous, sans vous ces années Rimouskoise auraient été beaucoup moins folles ! Et puis sans oublier l'autre côté de l'Atlantique, les amis du master 2, Pauline pour les escales dans le chalet parisien entre le train et l'avion, Marinette toujours présente pour du soutien et pour les belles soirées rochelaise, Sandrine, Audrey, Tatiana, sans qui le master 2 et la suite auraient été bien terne. Et finalement depuis le collège, Ben' j'ai beau être parti à 6000 km on se côtoie toujours, 2 jours par an mais c'est pas mal !

Finalement, bien sûr, merci à ma famille, vous m'avez laissé partir de plus en plus loin depuis le premier départ à La Rochelle et toujours encouragé depuis ; Nas avec ton sourire à l'envers lors des départs et ton humour rien qu'à toi ! Vivi, toujours connecté avec des réponses à toutes les questions ! On aura usé et ré-usé skype et les conversations Whatsapp. Et ma petite Mimie, merci d'être là et m'avoir écrit ! Qu'aurais-je fait sans

tes bonnets tricotés ! Nonnon et Go bien évidemment, on n'aura pas arrêté nos conversations sans queue ni tête et on aura profité du Québec ensemble, ce n'est pas rien. Et pour terminer, Pépé tu auras marqué le début de cette aventure, et même si je regrette de ne pas avoir été là, je garderai les images de toi et du chogaga, ta sieste, du verre de vin le midi et des super belles cabanes faite dans le jardin !

Et pour terminer complètement cette fois, merci Charles, tu aurais vécu la fin, bientôt ton tour. On me dit souvent que je ne parais pas stressé, mais il y a une différence entre le privé et le public et je pense que tu es la personne qui l'aura certainement le plus supporté car oui je stresse ! Tu m'auras enduré et nourri c'est pas rien, merci !

L'imagination est une
ivresse, la réalité sa gueule de
bois -*Boulet*-

AVANT-PROPOS

Cette thèse de doctorat comprend une introduction, trois chapitres rédigés sous forme d'articles scientifiques et une conclusion générale. Le chapitre 1 est publié sous forme d'article scientifique. Le chapitre 2 a été soumis à une revue scientifique avec comité de lecture. Le chapitre 3 est en préparation pour soumission. L'introduction, le chapitre 3 et la conclusion sont rédigés en français. Les chapitres 1 et 2 sont rédigés en anglais. Les références de chaque chapitre sont toutes regroupées dans la section bibliographie à la fin de cette thèse. La thèse comprend deux annexes sous formes d'articles scientifiques dont l'auteur de la thèse est aussi co-auteur

Cette thèse fut réalisée sous la direction de la professeure Gwénaëlle Chaillou et la co-direction du professeur Christian Nozais. L'auteur de la thèse est le contributeur principal. Le détail des contributions individuelles est présenté sur les pages titre de chacun des chapitres.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	vi
AVANT-PROPOS	x
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES TABLEAUX	xix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xxi
RÉSUMÉ	xxii
ABSTRACT	xxiv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Les interfaces continent-océan	2
Contribution des sédiments des plages de sable aux cycles biogéochimiques	6
Les décharges d’eaux souterraines à l’océan côtier	8
Mécanismes biogéochimiques dans les sédiments perméables et les es- tuaires souterrains	19
Problématique et objectifs de recherche	28
ARTICLE 1	
LES ESTUAIRES SOUTERRAINS DE FAIBLE AMPLITUDE DE MARÉE COMME SOURCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE TERRESTRE “FRAÎCHE” À L’OCÉAN CÔTIER	36
1.1 Introduction	40
1.2 Materials and methods	42
1.2.1 Study area	42
1.2.2 Sampling approach	45
1.2.3 Analytical methods	46
1.2.4 Multivariate analyses	49
1.3 Results	51

1.3.1	End-member characteristics	52
1.3.2	Environnemental conditions in the STE	52
1.3.3	DOM in beach porewaters	55
1.3.4	Link between optical properties and environmental variables based on multivariate analysis	57
1.4	Discussion	59
1.4.1	Optical signatures of CDOM sources in the STE	61
1.4.2	From the aquifer to the coastal ocean	62
1.4.3	Relationship between DOM parameters within the STE	63
1.4.4	CDOM behaviour in a microtidal STE	66
1.5	Conclusion	67
ARTICLE 2		
TRANSFORMATIONS DE L'AZOTE LE LONG D'UN ESTUAIRE SOUTER-		
RAIN BORÉAL		
2.1	Introduction	72
2.2	Materials and methods	75
2.2.1	Study area	75
2.2.2	Groundwater sampling	76
2.2.3	Chemical analyses	78
2.3	Results	79
2.3.1	Distribution of salinity and oxygen saturation	79
2.3.2	Nutrient distribution along the STE	80
2.4	Discussion	85
2.4.1	Steady or unsteady biogeochemical conditions?	85
2.4.2	Biogeochemical controls of DIN concentrations along the ground- water flow path	85
2.4.3	Nutrients transport along the flow path	91
2.5	Conclusion	96

ARTICLE 3	
ECOLOGIE DES MICRO-ORGANISMES EN RELATION AVEC LES PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX : UNE APPROCHE MULTIVARIÉE	98
3.1 Introduction	100
3.2 Matériels et méthodes	104
3.2.1 Site d'étude	104
3.2.2 Échantillonnage des eaux souterraines	105
3.2.3 Analyses	108
3.2.4 Analyses statistiques	110
3.3 Résultats	111
3.3.1 Caractéristiques physico-chimiques	111
3.3.2 Distribution des bactéries totales extractables et libres	112
3.3.3 Relations entre variables environnementales et bactéries	114
3.3.4 Effets combinés des variables environnementales sur le compartiment bactérien	115
3.4 Discussion	120
3.4.1 Portrait des abondances bactériennes dans l'estuaire souterrain	120
3.4.2 Effet des variables environnementales	122
3.4.3 Influence de la qualité de la MO sur le compartiment bactérien	124
3.4.4 Interdépendance des variables	126
3.5 Conclusions	128
CONCLUSION GÉNÉRALE	130
ANNEXE I	
TOTAL ALKALINITY AND DISSOLVED INORGANIC CARBON PRODUCTION IN GROUNDWATERS DISCHARGING THROUGH A SANDY BEACH	144
ANNEXE II	
TRANSPORT AND TRANSFORMATIONS OF GROUNDWATER BORNE CARBON DISCHARGING THROUGH A SANDY BEACH TO A COASTAL OCEAN	157
RÉFÉRENCES	172

LISTE DES FIGURES

- 1 Représentation simplifiée du cycle global du carbone. En noir, les nombres et les flèches indiquent les stocks de carbone en PgC ($=10^{15}$ gC) et les flux estimés pour la période préindustrielle (~ 1750). En rouge, les nombres et flèches indiquent les flux annuels anthropiques sur la période 2000-2009 (modifiée d'après [Ciais et al., 2013](#)). 3
- 2 Flux des échanges de CO₂ atmosphère-océan en fonction de la surface des différents plateaux continentaux : les systèmes d'upwelling, les mers fermées, les plateaux continentaux en milieu polaire, aux faibles et moyennes latitudes (modifié de [Bauer et al., 2013](#)). 4
- 3 Représentation schématique des relations entre les aquifères côtiers, le milieu marin et les décharges d'eaux souterraines. Les flèches indiquent les forçages contrôlant les décharges d'eaux souterraines et le sens des flux générés. Les échelles ne sont pas respectées (modifié d'après [Taniguchi et al., 2002](#)). 12
- 4 Échelles temporelles (ligne bleue) et spatiales (ligne orange) associées aux principaux forçages terrestres et marins des décharges d'eaux souterraines dans les sédiments perméables : 1-gradient hydraulique, 2-oscillation de la nappe, 3-morphologie des vagues, 4-pompe tidale, 5-barrière littorale, 6-advection, 7-pompe sub-tidale, 8-rides, 9-cisaillement du courant, 10-convection, 11-bio-irrigation, 12-dégazage, 13-compaction, modifiée de [Santos et al. \(2012a\)](#). 13
- 5 Schéma conceptuel d'un estuaire souterrain représentant les décharges d'eaux souterraines. Les limites des eaux douces et des eaux de recirculation salées varient temporellement et spatialement selon les conditions locales (modifié d'après [Bratton, 2010](#)). 17
- 6 Localisation des décharges d'eaux souterraines et de leur composition dans un aquifère côtier non confiné. Les flèches entrantes représentent les régions d'infiltration des eaux de recirculation (flèche verte) et des eaux salées souterraines (flèche rouge), (modifié d'après [Abarca et al., 2013](#)). 18
- 7 Représentation schématique de la distribution verticale des composés dissous majeurs dans les sédiments (modifié de [Kristensen, 2000](#)). . . . 20

8	Représentation schématique de la production et de la dégradation de MOD dans les eaux interstitielles des sédiments marins. La flèche bleue représente le facteur dominant de consommation de la MOD, les flèches en pointillés sont associées aux infections par les virus (modifiée d'après Carlson, 2002).	25
9	Localisation des Îles de la Madeleine dans le Golfe Saint-Laurent et géologie des Îles de la Madeleine, adaptée de Brisebois, 1981	30
10	Section transversale du transect de l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique montrant la distribution de la salinité en juin 2013. La ligne noire correspond au profil de plage au printemps 2013, établi à partir de relevés par DGPS, la ligne en pointillée réfère au niveau piézométrique mesuré dans 3 piézomètres installés dans le transect de plage. Les points noirs représentent les points de prélèvement à partir de préleveurs multi-profondeurs (tel que décrit dans la section méthodologie du chapitre 1). La figure a été produite à partir du logiciel Ocean Data View avec une méthode d'interpolation linéaire appelée krigeage. Le modèle d'interpolation reproduit à 97% d'intervalles de confiance les données empiriques. Les flèches représentent les flux d'eaux calculés par Chaillou et al. (2016).	32
11	Modèle conceptuel délimitant un estuaire souterrain et les chapitres de cette thèse. 1) Origine et transformation de la MOD, 2) Voies de transport et de transformation de l'azote des eaux souterraines à l'océan côtier, 3) Ecologie des estuaires souterrains	34
12	(A)location of the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada) in the Gulf of St. Lawrence, (B)location of the study site, (C)location of sampling stations (M ₁ to M ₇) along the sandy beach transect	43
13	Examples of water colours and the associated EEMs of samples collected in seawater, groundwater, and from sampler M ₇ at different depths (from 80 cm to 230 cm). R.U. means Raman Unit. Locations of emission intensities used to calculate FI and BIX are indicated (grey circles). The white bars indicate the positions of the 1st and 2nd order Rayleigh scattering bands.	50

- 14 Cross-section of transect M₁–M₇ (see Fig. 12C) showing the topography and distribution of (A) salinity, (B) dissolved oxygen saturation (%), (C) Fe and (D) Mn concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) in sediment porewater samples. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were determined by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. . . . 54
- 15 Cross-section of transect M₁–M₇ (see Fig. 12C) showing the topography and distribution of (A) DOC (mmol L^{-1}), (B) a_{375} (m^{-1}), (C) chl *a* degradation (%), (D) S_R , (E) SUVA₂₅₄ ($\text{L mgC}^{-1} \text{m}^{-1}$), (F) BIX, and (G) FI in the sediment porewater samples. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were determined by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. 56
- 16 Relationship between DOC (mmol L^{-1}) and optical indices with salinity. The green squares are the mean groundwater end-member values and red squares are the mean seawater end-member values; lines represent the theoretical mixing boundary between the groundwater and seawater end-members. 58
- 17 Redundancy analysis (RDA) based on environmental parameters (blue arrows) and optical indexes (red arrows). Arrows represent the direction of the maximal variation and the vector lengths are the contribution to the variation in the data. The angles between arrows represent the correlation between the variables they represent. Dots represent porewater samples in the STE. 60
- 18 Schematic representation of CDOM behaviour through the subterranean estuary. 67
- 19 Location of the study site in the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada) (A,B) and beach profile, locations of sampling sites and inventory calculations (2011–2013, 2015) along the sandy beach transect. Inventories were calculated in 2013 at samplers onshore, at the high tide mark (HTM) and at the low tide mark (LTM). Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level) (C). 77

- 20 Cross-sections of the transect (see Fig. 19C) showing the topography and mean distribution of salinity and dissolved oxygen in 2011, 2012, 2013, and 2015 (no dissolved oxygen data are available for 2015). Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were derived by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. White dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. The dashed line represents the water table level. 80
- 21 Cross-sections of the transect (see Fig.19C) showing the topography and distributions of (A) nitrate + nitrite (NO_x), (B) ammonium, (C) DON and (D) TDN in $\mu\text{mol L}^{-1}$ in 2012. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were derived by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. White dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. 83
- 22 Mixing plot of NO_x and NH_4^+ groundwater concentration in $\mu\text{mol L}^{-1}$ collected in 2011, 2012, 2013, and 2015 (A, B) and DON and TDN in 2012 (C, D) within the STE relative to the salinity grouped for different DO saturation from 0-20%, 20-60% and 60-100%. Black dots were used when no data on DO saturation were available. Red triangles are mean groundwater end-member values and black squares are mean seawater end-member values. Standard deviation are black lines associated with end-members. Dashed lines represent the theoretical mixing line between groundwater and seawater end-members. 84
- 23 Schematic representation of N inventories at the onshore, high tide mark (HTM) and low tide mark (LTM) samplers; fresh inland groundwater fluxes and exported fluxes to coastal water. 95
- 24 A) Localisation des Îles de la Madeleine dans le Golfe Saint Laurent, B) Transect d'étude réalisé sur la plage de la Martinique. 105
- 25 A) Localisation des carottes de sédiments prélevées en 2013 et B) Profil de l'abondance des bactéries attachées extractibles dans les carottes de sédiments 106

- 26 Coupe transversale du transect représentant la topographie et la distribution de l'abondance bactérienne et de la proportion de bactéries HNA en 2012, 2013 et 2015. Les profondeurs sont relatives au niveau marin moyen de la mer (0m). Les points blancs représentent les points de prélèvements à partir des préleveurs dans l'estuaire souterrain. Une interpolation linéaire (krigeage) a été utilisée à partir des points de prélèvements, le modèle d'interpolation reproduit les données empiriques avec un niveau de confiance de 97%. La ligne noire représente le profil de plage et la ligne en pointillée le niveau de nappe. 113
- 27 Représentation des régressions multiples les plus significatives ($p < 0,05$) entre les variables environnementales (Fe, COD, S, et OD) et les variables bactériennes (Abondance bactérienne, contenu en HNA et LNA, %HNA). 116
- 28 Analyse de redondance principale basée sur A) les variables environnementales et B) les variables organiques. Les flèches rouges représentent les variables explicatives et les flèches noires les variables réponses, les points représentent la position des échantillons. Les flèches indiquent la direction de la variation maximale et la longueur des flèches la contribution pour chaque variable. L'angle entre chaque flèche est représentatif de la corrélation entre les variables. 118
- 29 Modèle conceptuel délimitant un estuaire souterrain, les chapitres de cette thèse ainsi que les principaux résultats obtenus par chapitre. . . . 133

LISTE DES TABLEAUX

1	Exemples de flux de carbone et d'azote en mmol j^{-1} par mètre linéaire de côte ^a mesurés dans des décharges d'eaux souterraines à l'océan. Les volumes des décharges d'eaux souterraines sont donnés à titre indicatif .	15
2	Voies d'oxydation de la matière organique (MO) établie selon Froelich et al. (1979) dans les sédiments et exemples de réactions alternatives considérées dans cette thèse ainsi que les énergies libres de réaction (ΔGr) en kilojoule par mole	22
3	Description and definition of optical indices used	48
4	Average and standard deviation of DOC, chl <i>a</i> degradation, absorbance, and fluorescence indices of groundwater and seawater end-members . .	53
5	Mean concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) of nitrogen species in the groundwater and seawater end-members as well as ranges in beach groundwater measured during the study. NO_x and NH_4^+ was measured in 2011, 2012, 2013 and 2015, and TDN and DON was measured in 2012. . . .	81
6	Nutrient inventories estimated along the STE. Inventories were calculated at 3 distinct sampling sites as presented in Figure 19C. For dissolved inorganic nitrogen (NH_4^+ , NO_x), the 2013 data set was used. For dissolved organic nitrogen, concentrations measured in 2012 were used.	93
7	N fluxes delivery to STE and exported to coastal ocean in $\text{mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$. Fresh inland groundwater –borne fluxes was computed as the product of average concentrations of N in groundwater end-member and the volume of fresh groundwater discharge (Q_{inland}). The exported N fluxes were the product of N inventory at the high tide mark and the flow measured in the beach (Q_{beach}). Inorganic N fluxes were estimated on 2013 sampling and DON fluxes were based on 2012 sampling.	94
8	Résultats des analyses de régressions multiples testant les effets des variables température, salinité, oxygène dissous, pH, NID, phosphate, fer et COD sur 1) l'abondance bactérienne, 2) contenu en HNA et 3) contenu en LNA et 4) la proportion de HNA des cellules bactériennes. Les variables explicatives les plus significatives apparaissent en gras et ont été représentées dans la Figure 26	117

- 9 Effets des différentes variables organiques et physico-chimiques sur la distribution du compartiment bactérien dans les eaux souterraines de la plage. La RDA totale a été appliquée pour calculer l'effet combiné de toutes les variables puis l'effet de chaque variable a été calculé en prenant en compte l'effet des autres variables à partir de RDAs partielles. 120
- 10 Exemples de flux de carbone et d'azote en mmol j^{-1} par mètre linéaire de côte mesurés dans des décharges d'eaux souterraines à l'océan complétés par les résultats obtenus dans ces travaux. Les volumes des décharges d'eaux souterraines sont donnés à titre indicatif 135

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Français

CMOD Matière organique dissoute colorée.

COD Carbone organique dissous.

MOD Matière organique dissoute.

NID Azote inorganique dissous.

RDA Analyse de redondance.

English

CDOM Colored dissolved organic matter.

DIN Dissolved inorganic nitrogen.

DOC Dissolved organic carbon.

DOM Dissolved organic matter.

DON Dissolved organic nitrogen.

EEM Excitation-emission matrix.

RDA Redundancy analysis.

SGD Submarine groundwater discharge.

STE Subterranean estuary.

TDN Total dissolved nitrogen.

RÉSUMÉ

Les bilans de matière entre le continent et l'océan ainsi que les transformations biogéochimiques aux interfaces côtières sont au cœur des problématiques actuelles de recherche, dû à la vulnérabilité de ces systèmes aux pressions anthropiques et aux changements climatiques. A l'instar des fleuves, les décharges d'eaux souterraines sont une source de matière continentale (i.e., matière organique, nutriments, contaminants) aux océans côtiers. En présence d'aquifères côtiers connectés à l'océan, les écoulements d'eaux douces souterraines se mélangent aux eaux salées qui envahissent l'aquifère dans les sédiments perméables. Définis comme des estuaires souterrains, ces systèmes sont le lieu de réactions chimiques qui modifient la composition des décharges d'eaux souterraines et contrôlent ainsi les flux de matière aux océans. Peu considérées dans les bilans globaux, les décharges d'eaux souterraines constituent une voie majeure d'échange entre le continent et l'océan et peuvent altérer la santé des écosystèmes côtiers.

L'objectif de cette thèse est de dresser un portrait exhaustif de la dynamique biogéochimique des composés au sein d'un estuaire souterrain nordique. Pour répondre à cet objectif une étude approfondie a été réalisée sur un estuaire souterrain aux îles de la Madeleine (Québec, Canada). Un suivi printanier des eaux souterraines, prélevées le long d'un transect perpendiculaire à la ligne de rivage, et des sources, alimentant l'estuaire souterrain (i.e., puits et eau de mer), a été réalisé pendant quatre ans. Les paramètres physiques, chimiques et biologiques ont été analysés pour constituer une base de donnée complète.

Dans le chapitre 1, les indices optiques de la matière organique dissoute colorée (CMOD) ont été utilisés pour déterminer l'origine et les processus de transformations de la matière organique dissoute (MOD) le long de l'estuaire souterrain. Le temps de résidence et les conditions sub-oxiques créent un environnement favorable pour les processus de transformations des composés. Ainsi les modifications de concentration de la MOD résultent de transformations biogéochimiques et non d'une dilution entre les eaux douces souterraines et les eaux salées. L'estuaire souterrain est une zone de production où l'hydrolyse d'anciens sols forestiers entraîne la formation de MOD de haut poids moléculaire à forte aromaticité. L'estuaire souterrain est ainsi une zone de production de MOD et une source potentielle de MOD terrigène à l'océan côtier.

Dans le chapitre 2, la dynamique des espèces azotées confirme que l'estuaire souterrain est une zone biogéochimique active. Alors que les eaux douces souterraines en provenance de l'aquifère côtier transportent d'importantes concentrations de nitrate et d'azote organique dissous à l'estuaire souterrain, les processus biogéochimiques *via* la dénitrification hétérotrophique mènent à une complète atténuation des nitrates et à une

forte production d'ammonium. Les flux d'azote exportés à l'océan sont dominés par l'ammonium et l'azote organique dissous, l'exportation de nitrates étant négligeable. Cependant la production d'ammonium ne contre balance pas la perte d'azote total observée dans les eaux souterraines, l'estuaire souterrain joue ainsi un rôle de filtre et représente un puits d'azote pour l'océan côtier.

Le chapitre 3 s'intéresse à la relation entre les paramètres environnementaux et le compartiment bactérien. L'abondance bactérienne et la diversité bactérienne (i.e., distinction entre deux groupes bactériens) sont principalement contrôlées par la disponibilité en carbone organique dissous. La composition moléculaire de la MOD (i.e., poids moléculaire et aromaticité) ainsi que le gradient de salinité sont probablement les deux paramètres principaux responsables de la modification de l'abondance et des communautés observées entre le haut de plage et la zone intertidale. La MOD terrigène semble favoriser les bactéries avec un faible contenu en acide nucléique (LNA). La qualité et l'origine de la MOD ont ainsi une forte influence sur la structure des communautés bactériennes.

La contribution majeure de cette thèse est l'établissement d'un portrait de la dynamique biogéochimique d'un estuaire souterrain en milieu nordique. Ce travail de thèse sert ainsi de point de départ pour l'étude de la vulnérabilité et l'anticipation des modifications des fonctions chimiques des plages de sable en milieu nordique face aux pressions anthropiques et aux changements climatiques.

Mots clés : Décharges d'eaux souterraines, Estuaire souterrain, Matière organique dissoute, Biogéochimie, Flux d'azote, Micro-organismes, Environnements nordiques

ABSTRACT

Global budgets at the land-ocean interface as well as the biogeochemical transformations at the coastal interfaces are currently subjects of research due to the vulnerability of these systems to anthropogenic pressures and climate change. Like rivers, submarine groundwater discharge are a source of continental compounds (i.e., organic matter, nutrients, and contaminants) to coastal waters. When coastal aquifers are connected to the ocean, fresh groundwater discharges occur in the coastal ocean. The subterranean estuary, where fresh groundwater and recirculated seawater mix, lead to biogeochemical transformations that control the chemical composition of submarine groundwater discharge. Submarine groundwater discharges, which are not widely considered in global assessments, constitute a pathway of exchanges between the continent and the ocean and can alter the health of coastal ecosystems.

The aim of this thesis is to provide an exhaustive picture of the biogeochemical dynamics of compounds within a boreal subterranean estuary. To meet this objective, a thorough study was conducted within a subterranean estuary on the Îles de la Madeleine (Quebec, Canada). A spring monitoring of groundwater and end-members (i.e., wells and seawater) was carried out for four years along a perpendicular transect to the shoreline. Physical (temperature, salinity and oxygen), chemical (nitrogen, carbon) and biological (abundance and microbial diversity) parameters were analyzed to form a complete database.

In chapter 1, the origin and biogeochemical transformations of dissolved organic matter were assessed by the optical indices of colored dissolved organic matter (CDOM). Residence time and sub-oxic conditions represented suitable conditions for biogeochemical reactions to occur. Dissolved organic matter (DOM) concentrations changes result from biogeochemical transformations instead of dilution between fresh groundwater and saltwater. The subterranean estuary is a production area where the hydrolysis of old forest soils leads to formation of DOM of high molecular weight with high aromaticity. The subterranean estuary is thus a potential source of terrigenous DOM matter to the coastal ocean.

In chapter 2, the dynamics of nitrogen species confirm that the subterranean estuary is an active biogeochemical zone. While fresh groundwater from the coastal aquifer carries large concentrations of nitrates and dissolved organic nitrogen to the subterranean estuary, biogeochemical processes lead to complete nitrate attenuation and a high production of ammonium. Nitrogen load to the coastal ocean is thus dominated by ammonium and dissolved organic nitrogen, the export of nitrates being negligible. However, ammonium production does not counterbalance the total nitrogen loss observed

in groundwater. The subterranean estuary acts as a filter and represents a nitrogen sink for the coastal ocean.

Chapter 3 focuses on the relationship between environmental parameters and the bacterial compartment. Bacterial abundance and bacterial diversity (i.e., distinction between two bacterial groups) are mainly controlled by the availability of dissolved organic carbon. The molecular composition of MOD (i.e., molecular weight and aromaticity) as well as the salinity gradient are thought to be the two main parameters responsible for the change in abundance and communities observed between the landward part of the beach and the intertidal zone. The terrestrial MOD appears to favor bacteria with low nucleic acid content (LNA). The quality and origin of MOD thus have a strong influence on the structure of bacterial communities.

The main contribution of this thesis is the portrayal of the biogeochemical dynamics of a subterranean estuary in a northern environment. This thesis work serves as a starting point for studying the vulnerability and the anticipated changes in the chemical functions of sandy beaches in the northern environment due to anthropogenic pressures and climate change.

Keywords : Submarine groundwater discharges, Subterranean estuary, Dissolved organic matter, Biogeochemistry, Nitrogen flux, Micro-organisms, Northern environments

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La compréhension du rôle des interfaces continent – océan en milieu nordique et la quantification des échanges biogéochimiques entre le continent et l'océan constituent le cœur de recherche de cette thèse. L'océan côtier joue un rôle prépondérant dans les cycles biogéochimiques et notamment celui du carbone dont c'est un des principaux réservoir [plus de 1750 PgC (10^{15} g) y sont stockés, [Ciais et al., 2013](#)]. C'est également un acteur clé des échanges avec les différents réservoirs (atmosphère, continent), mais il est aussi directement soumis aux perturbations anthropiques. La migration des populations humaines vers les zones littorales mène à des changements majeurs de leurs rôles écosystémiques ([Schlacher et al., 2007](#)). Or, en plus des effets du développement touristique et économique, les zones côtières sont fortement menacées par les effets des changements climatiques et notamment par la hausse du niveau marin ([Schlacher et al., 2007](#)).

Aux interfaces continent – océan, les fleuves sont les principales sources d'apports continentaux (matière organique, nutriments, contaminants) aux océans. Peu considérées dans les bilans globaux, les décharges d'eaux souterraines sont également une source potentielle de matière pour les océans. Ces décharges d'eaux souterraines se produisent dans la plupart des côtes sous forme de suintements ou de sources à travers les sédiments perméables. Elles constituent une voie majeure d'échanges entre le continent et l'océan et influencent l'écologie des océans côtiers ([Moore, 1996](#)). Une modification des fonctions biogéochimiques de ces systèmes pourrait avoir des conséquences irréversibles sur les services rendus (recyclage des nutriments et de la matière organique, salinisation des aquifères côtiers, eutrophisation...) ([Defeo and Melachlan, 2005](#); [Schlacher et al., 2007](#)). Il devient par conséquent important d'améliorer nos connaissances sur les fonctions biogéochimiques des décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier.

L'introduction générale de cette thèse définit, dans un premier temps, le rôle des interfaces continent-océan à l'échelle du globe et s'attarde sur la place actuelle des plages de sédiments perméables dans les bilans biogéochimiques. Une attention particulière sera portée, dans un deuxième temps, aux estuaires souterrains, ces systèmes invisibles qui connectent les écoulements d'eaux souterraines et l'océan côtier en milieu perméable (Moore, 1996). Le cycle de la matière organique dissoute ainsi que les processus diagénétiques associés aux sédiments perméables seront ensuite explorés en détail. Finalement, la problématique de recherche ainsi que les objectifs seront exposés.

Les interfaces continent-océan

Le dernier rapport du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) émis en 2014 présente comme une évidence l'influence de l'Homme sur le climat. Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre sont les plus hautes enregistrées et la rapidité des changements climatiques observés depuis 1950 sur le globe sont sans précédent (i.e., augmentation des températures atmosphériques et océaniques, augmentation du niveau marin; IPCC, 2014). Les gaz à effet de serre et principalement le dioxyde de carbone (CO₂) sont mis en cause dans ces changements. Les variations des concentrations en CO₂ dans l'atmosphère sont liées aux échanges entre les différents réservoirs de la planète (atmosphère, hydrosphère, lithosphère), les transformations naturelles dans ces différents réservoirs, et les émissions anthropiques (Fig. 1).

Le cycle global du carbone est ainsi vu comme un ensemble de réservoirs connectés par des échanges de matière (ou flux). Les transferts du continent à l'océan sont principalement le fait des décharges de rivière, les flux de carbone des rivières aux océans étant estimés à 0,9 PgC par an (Tranvik et al., 2009). Dans nombre de ces modèles, les transferts sont considérés comme passifs (Cole et al., 2007). Or ces voies de transfert sont en réalité des voies de transformation, jouant un rôle clé dans les cycles biogéochimiques.

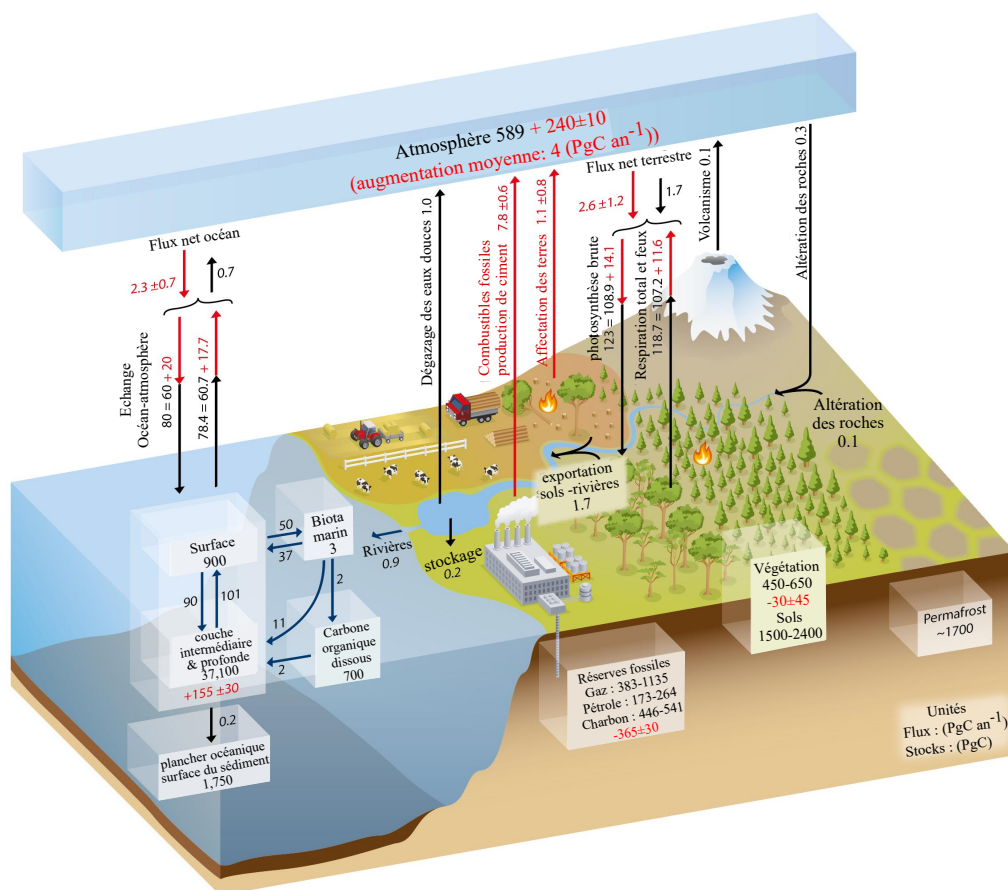


Figure 1: Représentation simplifiée du cycle global du carbone. En noir, les nombres et les flèches indiquent les stocks de carbone en PgC ($=10^{15}\text{gC}$) et les flux estimés pour la période préindustrielle (~ 1750). En rouge, les nombres et flèches indiquent les flux annuels anthropiques sur la période 2000-2009 (modifiée d'après [Ciais et al., 2013](#)).

Ajoutés aux dégazages du carbone sous forme de CO_2 à l'atmosphère et à l'enfouissement du carbone dans les sédiments, les processus biogéochimiques vont modifier la quantité et la composition de la matière (carbone, nutriments, métaux) arrivant aux océans ([Cai, 2011](#)). Ces voies de transfert vont ainsi altérer les processus de stockage du carbone. Ces processus varient naturellement selon le type de milieu et la latitude, certaines zones côtières étant considérées comme des puits, d'autres comme des sources

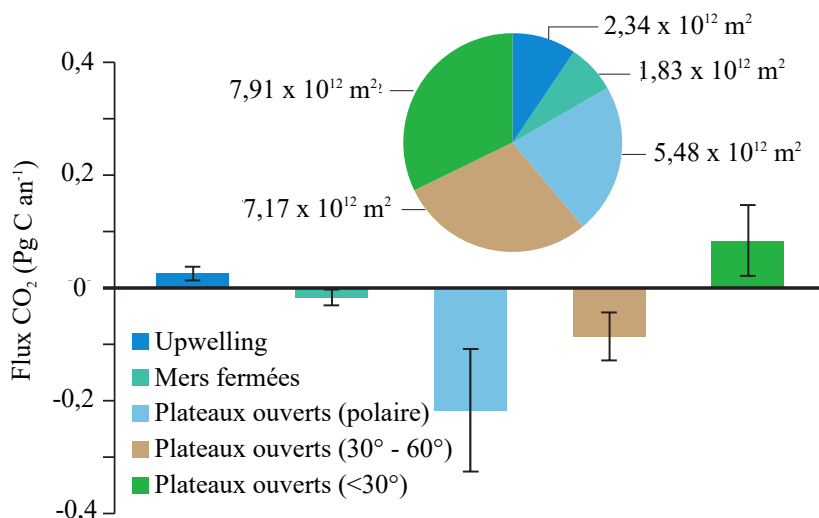


Figure 2: Flux des échanges de CO₂ atmosphère-océan en fonction de la surface des différents plateaux continentaux : les systèmes d'upwelling, les mers fermées, les plateaux continentaux en milieu polaire, aux faibles et moyennes latitudes (modifié de [Bauer et al., 2013](#)).

de carbone et de CO₂ à l'atmosphère (Fig. 2).

Parce que le rôle des zones côtières comme sources ou puits de carbone est hétérogène d'un environnement à l'autre et encore largement discuté ([Cai, 2011](#)), il est indispensable d'identifier et de quantifier les processus qui régulent les apports de carbone en milieu côtier.

Si un intérêt important est porté au cycle du carbone, tous les cycles biogéochimiques se retrouvent également touchés par les augmentations des pressions anthropiques. C'est notamment le cas du cycle de l'azote, intimement lié au cycle du carbone. La quantité d'azote délivrée aux océans *via* les rivières a ainsi doublé au cours du 20^{ème} siècle passant de 34 à 64 Tg par an et ceci dû aux activités humaines (agriculture, consommation d'eau, barrage, ...) ([Beusen et al., 2016](#)). L'ensemble des pressions anthropiques mène

à une modification globale des concentrations de nutriments et de carbone disponible dans l'océan côtier, influençant directement les cycles biogéochimiques et les échanges entre les réservoirs (Thamdrup, 2012).

A l'heure actuelle, le défi consiste à comprendre les transformations biogéochimiques ayant lieu lors du transit des composés dans les différents systèmes qu'ils soient continentaux, côtiers ou océaniques et notamment d'affiner la quantification des flux de matière aux interfaces.

L'interface continent - océan est considérée comme une zone de transition critique (Levin et al., 2001). C'est un lieu de nombreux échanges de matière qui jouent le rôle de tampon entre le continent et l'océan. Ces zones sont au cœur des préoccupations actuelles, qu'elles soient économiques ou écologiques. Les apports de matière terrigène *via* les fleuves et les eaux souterraines complexifient fortement les processus de production et de dégradation du carbone organique en milieu côtier (Cai, 2011; Hedges et al., 1997). L'accroissement des apports de carbone et nutriments, menant à une augmentation de la production primaire et à une diminution des concentrations en oxygène, est un des principaux facteurs responsables de l'eutrophisation des écosystèmes côtiers (Diaz and Rosenberg, 2008). Le développement d'algues nuisibles dû à une modification des rapports stœchiométriques des nutriments est également une des conséquences des transferts de nutriments du continent à l'océan (Heisler et al., 2008). La source la plus évidente et la plus importante de matière aux océans côtiers provient des fleuves. Ces flux sont très diversifiés à l'échelle du globe et sont estimés pour le carbone entre 0,7 et 0,9 PgC par an (Cai, 2011; Cole et al., 2007; Meybeck, 1993). Cependant, d'autres sources existent : les décharges d'eaux souterraines. Les décharges d'eaux souterraines se produisent sous la forme de suintements en milieux perméables, notamment le long des côtes sableuses ou sous forme de sources principalement dans les systèmes karstiques. Ces décharges sont encore rarement intégrées dans les bilans globaux qui

considèrent principalement les transferts de surface (Fig. 1). Or, selon certaines études, les décharges d'eaux souterraines sont des voies d'échange chimique majeures entre le continent et l'océan côtier (Krest et al., 2000; Moore, 1996; Shaw et al., 1998). Il est aujourd'hui estimé que les décharges d'eaux souterraines représentent 2 à 8% des apports de rivière (Cho and Kim, 2016). Les décharges d'eaux souterraines peuvent avoir un impact significatif sur l'eutrophisation des eaux côtières en modifiant les cycles des nutriments et du carbone (Charette et al., 2013; Hosono et al., 2012; Null et al., 2012; Santos et al., 2009; Swarzenski et al., 2001; Valiela et al., 1990; Windom et al., 2006).

Pour affiner les bilans globaux des cycles biogéochimiques il est indispensable d'identifier et de quantifier les voies souterraines de transfert et les mécanismes de transformation des composés aux interfaces continent-océan. Les sédiments perméables des plages de sable sont des voies actives de transformations de la matière aux interfaces continent – océan. Les processus biogéochimiques de ces milieux ont la capacité de modifier la composition des décharges d'eaux souterraines à l'océan. Or l'invisibilité et la difficulté d'étudier ces systèmes ont longtemps mené à une méconnaissance de leur importance dans les bilans géochimiques globaux.

Contribution des sédiments des plages de sable aux cycles biogéochimiques

Couvrant les deux-tiers du littoral mondial, les plages de sable suscitent depuis longtemps un intérêt économique et touristique important (Bascom, 1980). Plus de la moitié de la population mondiale résidant désormais le long des côtes, les plages de sable sont devenues des zones de développement économique privilégiées (Schlacher et al., 2008). Les services rendus par ces écosystèmes sont nombreux : filtration des eaux, minéralisation de la matière organique, refuge de diversité animale et végétale, protection contre l'érosion, zone de transfert de matière entre le milieu terrestre et le milieu marin, etc. (Defeo et al., 2009; McLachlan and Brown, 2006; Schlacher et al., 2007).

Néanmoins, nos connaissances sur la biogéochimie de ces milieux sont encore succinctes. Les plages de sable et les sédiments perméables des plateaux continentaux ont longtemps été considérés comme des déserts géochimiques, en raison notamment des faibles concentrations en matière organique et composés réactifs que l'on y rencontre (Boudreau, 2001). Cette conception erronée s'ancrait dans l'idée que la réactivité des sédiments était dépendante à la concentration en matière organique particulaire et en composés réactifs présents dans le milieu. Ces considérations, ajoutées à la complexité des processus physiques, biologiques et géochimiques affectant ces milieux ainsi qu'à la difficulté technique de mise en œuvre d'outils dans des zones dynamiques, ont mené à un manque d'études conséquentes sur la biogéochimie des plages de sable et des sédiments perméables en général. Boudreau (2001), suggère que la faible concentration en matière organique observée dans les sédiments perméables est due à des processus d'oxydation rapide liés à la forte advection existante dans ces environnements, renversant le concept de désert géochimique. Des études portant sur la géochimie des sédiments perméables ont ainsi montré l'efficacité des processus de minéralisation de la matière organique dans les eaux interstitielles (Bühning et al., 2005; Charbonnier et al., 2013; Huettel and Rusch, 2000; Rocha et al., 2009; Rusch et al., 2006; Santos et al., 2012a). L'advection des eaux interstitielles induite dans les sédiments perméables engendre des gradients de concentration des composés réactifs facilitant ainsi la dégradation de la matière organique (Huettel et al., 1998). Plus les sédiments sont perméables, plus la contribution de ces sédiments à la dégradation de la matière organique est importante (Huettel and Rusch, 2000). Dans les sédiments des plages de sable, l'advection des eaux interstitielles est favorisée par les vagues et les marées, entraînant la création de conditions transitoires. Il est estimé qu'un volume équivalent au volume de tous les océans du globe est filtré à travers les sédiments perméables des zones côtières tous les 3000 ans (Riedl et al., 1972). Les vagues et les cycles de marée induisent ainsi un transport advectif favorisant le recyclage des conditions

biogéochimiques des eaux interstitielles du sédiment parfois sur plusieurs mètres de profondeur (Huettel and Webster, 2001; Riedl et al., 1972). Les échanges d'oxygène, de nutriments, de matière organique, et de micro-organismes entre les sédiments perméables des plages de sable et l'océan côtier sont ainsi favorisés par l'hydrodynamisme de ces milieux (Huettel and Gust, 1992; Huettel et al., 1996). Sous l'action des apports marins par les vagues et marées, les sédiments perméables peuvent induire un contrôle important sur la biogéochimie des sédiments, les plages de sable sont de ce fait aujourd'hui considérées comme des réacteurs biogéochimiques dans lesquels la matière organique est efficacement minéralisée (Anschutz et al., 2009; Beck and Brumsack, 2012). L'interaction entre les réactions de minéralisation et les flux advectifs dans les sédiments perméables des plages de sable crée ainsi des zones réactives complexes engendrant des flux biogéochimiques à l'océan côtier qui doivent être pris en compte dans les cycles biogéochimiques globaux (Shum and Sundby, 1996; Mellbrand et al., 2011; Riedel et al., 2011). Pour cela les flux entre les sédiments perméables des plages de sable et l'océan doivent être identifiés ainsi que les mécanismes biogéochimiques déterminant la composition chimique des décharges d'eaux souterraines à l'océan.

Les décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier

Les aquifères sont des systèmes géologiques perméables, saturés en eau, qui représentent environ 97% des ressources mondiales d'eau douce non gelée (Glibert et al., 2014). Ils contiennent des eaux souterraines provenant des précipitations et de l'infiltration des eaux de surface. Ils sont définis en fonction de leur hydrologie et se distinguent entre des aquifères non confinés (libres), semi-confinés et confinés (Tóth, 1963). Les eaux souterraines des aquifères sont connectées aux eaux de surface *via* les infiltrations de surface, le pompage pour la consommation humaine et industrielle et les écoulements d'eaux souterraines (Hancock et al., 2005). Selon le type d'aquifère,

les échanges peuvent se produire à des échelles de temps plus ou moins longues. Ainsi les aquifères non confinés ont généralement un taux de recharge ($1-30 \text{ cm an}^{-1}$) et une vitesse d'écoulement importante ($1-100 \text{ m an}^{-1}$), ceux-ci pouvant répondre directement aux perturbations de surface (e.g., précipitation, fonte des neiges). A l'inverse, les aquifères confinés sont moins connectés et sont donc protégés des perturbations de la surface, ils sont caractérisés par un taux de recharge plus faible ($0,01 - 1 \text{ cm an}^{-1}$) et une faible vitesse d'écoulement ($0,1-1 \text{ m an}^{-1}$). Leur accessibilité pour le pompage est également plus délicate. Dans les sous-sols des zones côtières perméables, les aquifères possèdent souvent des connexions avec l'océan permettant des écoulements d'eaux souterraines à l'océan côtier. Ces interfaces eau souterraine - eau de mer sont des systèmes de forte activité hydrogéochimique (Testa et al., 2002). Le terme de décharge d'eau souterraine, communément nommé SGD pour "submarine groundwater discharge", regroupe plusieurs définitions, cependant nous utiliserons la définition la plus répandue définie par Burnett et al. (2003) : les décharges d'eaux souterraines regroupent tous les flux d'eau des marges continentales s'écoulant des sédiments à l'océan côtier, indépendamment de leur composition (e.g., salinité), de leur origine et des mécanismes d'écoulement. Lorsque les sédiments sont saturés en eau, les eaux souterraines sont considérées comme les eaux interstitielles des sédiments. Les décharges d'eaux souterraines peuvent ainsi être composées d'eau douce et d'eau salée : elles regroupent les écoulements d'eaux douces des aquifères et les eaux de recirculation salées (Burnett et al., 2003). Un écoulement persistant d'eau souterraine à travers les sédiments perméables se produit en présence d'un gradient hydraulique positif par rapport au niveau marin, de ce fait quasiment toutes les zones côtières sont soumises à des décharges d'eaux souterraines (Church, 1996; Moore, 1996; Li et al., 1999; Taniguchi and Iwakawa, 2001). Néanmoins, de nombreux forçages contrôlant les décharges d'eaux souterraines aux océans côtiers sont répertoriés : les processus océaniques (marées, action des vagues et des courants,...) et les forces endogènes

(gradient de pression, thermique, densité,...). Santos et al. (2012a) ont dénombré 12 forçages qui se superposent ainsi au gradient hydraulique pour contrôler les décharges d'eaux souterraines. Trois types de forçages sont ici détaillés (Fig. 3) : 1) le gradient hydraulique, 2) les pompes tidales et sub-tidales et 3) la convection.

1) Le gradient hydraulique contrôle la vitesse d'écoulement des eaux douces souterraines à l'océan côtier. Ces écoulements se produisent tant que le niveau piézométrique de l'aquifère est au-dessus du niveau de la mer. Les flux d'eaux douces souterraines résultent essentiellement d'un équilibre entre les gradients de densité des eaux souterraines et des eaux de mer, défini par le principe de Ghyben-Herzberg. Dans un système à deux masses d'eaux de densité différente, l'interface eau douce - eau salée devrait se situer sous le niveau marin à environ 40 fois l'élévation de la surface libre au-dessus du niveau moyen de la mer. Une modification du niveau piézométrique va altérer la localisation de l'interface eau douce - eau salée d'un facteur 40 et modifier le volume des décharges d'eaux souterraines. Le gradient hydraulique agit en continu et sur plusieurs mètres de profondeurs (Fig.4). Les variations saisonnières des niveaux piézométriques sont ainsi liées aux variations saisonnières des flux de décharge d'eaux souterraines mesurés (Heiss and Michael, 2014; Michael et al., 2005). Une élévation des niveaux piézométriques va entraîner une augmentation des flux des décharges, à l'inverse une diminution du niveau piézométrique (étiage, pompage excessif, évapotranspiration) peut mener à une intrusion d'eau salée et à une salinisation de l'aquifère. Les variations des niveaux piézométriques ont donc une influence directe sur le temps de résidence des masses d'eaux et sur la composition chimique des décharges d'eaux souterraines.

2) Les pompes tidales et subtidales sont des processus similaires qui contrôlent la recirculation des eaux de mer dans les sédiments des plages de sable (Fig.3). Alors que les vagues (pompe subtidale) agissent en moyenne sur une échelle de quelques centimètres sur un intervalle de temps de la seconde à la minute, la pompe tidale peut avoir une in-

fluence sur plusieurs mètres de profondeur sur un intervalle de temps allant des heures au jour (Billerbeck et al., 2006; Fig.4). Les marées hautes entraînent une infiltration des eaux de mer dans les sédiments intertidaux et les marées basses une exfiltration de ces eaux (Li et al., 2009; Robinson et al., 2007a). L'infiltration des eaux de mer permet le renouvellement des conditions géochimiques des eaux souterraines et crée des échanges advectifs entre les eaux souterraines et les eaux de surface; les flux d'eaux souterraines et de composés dissous se retrouvent alors favorisés à l'interface eau - sédiment (Huettel et al., 2003; Rusch et al., 2000). Le volume d'eau de mer filtré *via* les sédiments de surface des plages de sable par la pompe tidale et la configuration des vagues est très variable et fonction de la morphologie de la plage, de la perméabilité des sédiments et des conditions de vagues et marées (Santos et al., 2012a). Un effet plus prononcé de ces forçages est observé dans les systèmes peu profonds (Boehm et al., 2006; Santos et al., 2012a). La pompe tidale et la configuration des vagues représentent une voie importante d'échange entre les eaux souterraines des sédiments intertidaux et l'océan.

3) La convection est le résultat d'une différence de densité entre les eaux souterraines et les eaux salées due à des gradients verticaux de température et salinité (Webster et al., 1996). A l'interface eau - sédiment, la convection peut intervenir dans des environnements très variés et sur une échelle de temps très large (Fig.4). A l'inverse des précédents forçages, la convection peut agir sur une échelle verticale allant du centimètre au kilomètre. Dans les zones intertidales, lors des marées montantes, l'arrivée des eaux salées relativement froides sur le sédiment exposé au soleil peut mener à une brusque inversion de densité et entraîner des échanges brusques et brefs entre les eaux souterraines et les eaux salées (Rocha et al., 2009).

L'hétérogénéité temporelle et spatiale de ces mécanismes complexifient fortement notre capacité à estimer et prédire les flux de décharges d'eaux souterraines aux océans

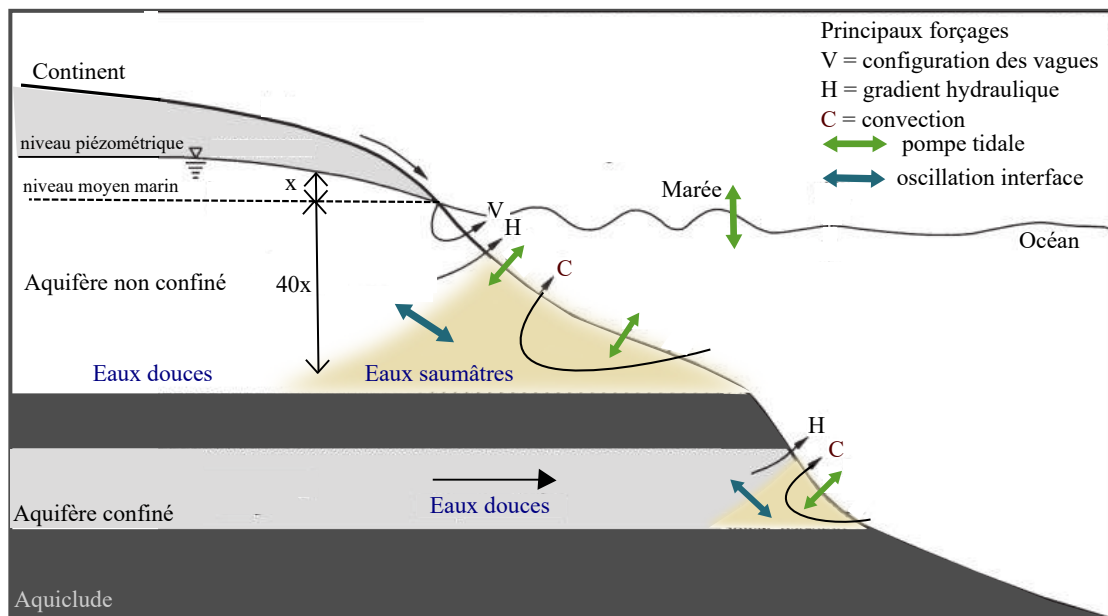


Figure 3: Représentation schématique des relations entre les aquifères côtiers, le milieu marin et les décharges d'eaux souterraines. Les flèches indiquent les forçages contrôlant les décharges d'eaux souterraines et le sens des flux générés. Les échelles ne sont pas respectées (modifié d'après [Taniguchi et al., 2002](#)).

côtiers (Fig.4). Or l'ensemble de ces forçages affecte la composition chimique, les temps de résidence et les réactions biogéochimiques dans les eaux souterraines des sédiments ([Moore, 2010a](#)). L'érosion continentale, les phénomènes extrêmes et l'augmentation du niveau marin ajoutent à la nécessité d'identifier et quantifier les décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier ([Kooi et al., 2000](#); [Moore, 2010b](#)).

La contribution des décharges d'eaux souterraines aux budgets océaniques peut être aussi importante que celle des eaux de rivière, due à leur forte concentration en nutriments, carbone et métaux ([Burnett et al., 2003](#); [Cole et al., 2007](#); [Glibert et al., 2014](#); [Moore, 2010a](#); [Maher et al., 2013](#)). L'exportation de carbone vers l'océan par les décharges d'eaux souterraines est ainsi estimée entre 0,13 et 0,25 PgC par an ([Cole et al., 2007](#)) et celle de l'azote (principalement sous forme de nitrate) entre 0,001 et

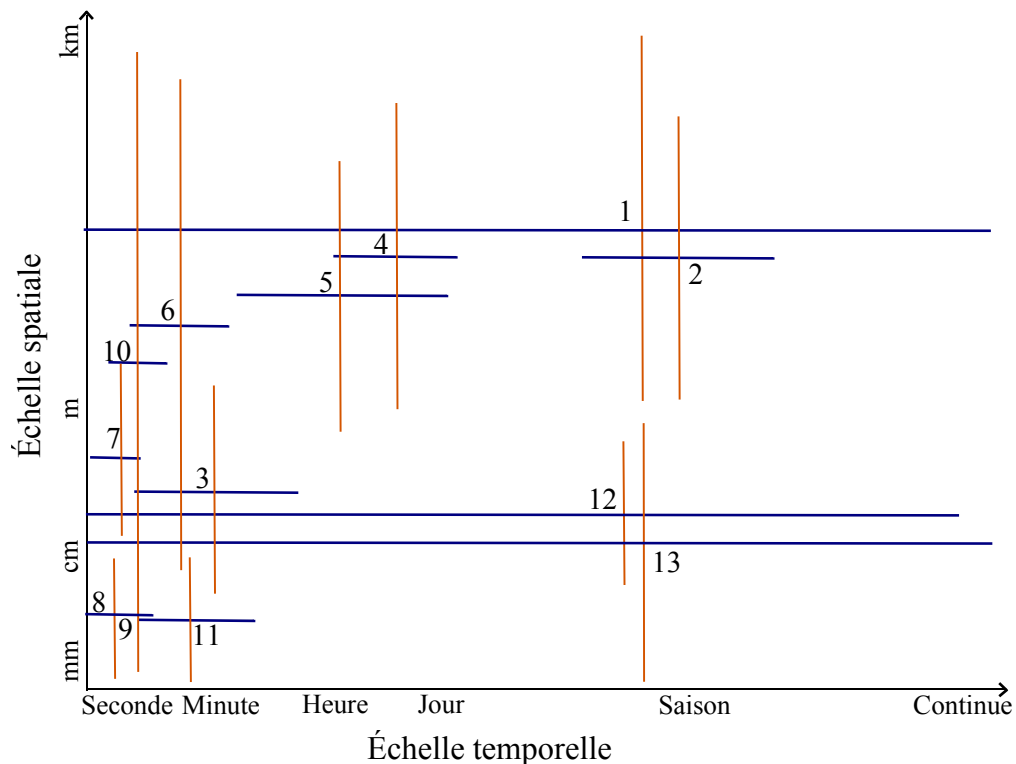


Figure 4: Échelles temporelles (ligne bleue) et spatiales (ligne orange) associées aux principaux forçages terrestres et marins des décharges d'eaux souterraines dans les sédiments perméables : 1-gradient hydraulique, 2-oscillation de la nappe, 3-morphologie des vagues, 4-pompe tidale, 5-barrière littorale, 6-advection, 7-pompe sub-tidale, 8-rides, 9-cisaillement du courant, 10-convection, 11-bio-irrigation, 12-dégazage, 13-compaction, modifiée de Santos et al. (2012a).

0,004 PgN par an (Beusen et al., 2013; Voss et al., 2013). Ces sources de nutriments à l'océan sont très hétérogènes (Tableau 1) et influencent autant les cycles des nutriments et notamment des nitrates (Kim et al., 2013; Knee and Jordan, 2013; Loveless and Oldham, 2010), mais également le transport du carbone organique et inorganique à l'océan côtier (Dorsett et al., 2011; Kim et al., 2012; Maher et al., 2013; Santos et al., 2012b). La modification des rapports stœchiométriques notamment due à des apports supérieurs en azote a un effet direct sur l'écologie et notamment sur l'eutrophisation des zones côtières (Anderson et al., 2008; Rocha et al., 2015; Valiela et al., 1990). Par exemple

la modification des rapports peut favoriser le développement d'algues nuisibles mieux adaptées aux excès en azote (Diaz and Rosenberg, 2008).

La variabilité et l'importance de ces apports reflètent les processus biogéochimiques dans les eaux souterraines des sédiments perméables des plages de sable. La composition initiale des eaux douces souterraines et des eaux salées va contrôler une partie de la composition et de la concentration des composés dissous exportés tout comme les conditions redox rencontrées dans les zones de mélange. Les mécanismes biogéochimiques des zones de mélange des sédiments perméables sont les facteurs déterminants de la composition chimique des décharges d'eaux souterraines.

Tableau 1: Exemples de flux de carbone et d'azote en mmol j^{-1} par mètre linéaire de côte^a mesurés dans des décharges d'eaux souterraines à l'océan. Les volumes des décharges d'eaux souterraines sont donnés à titre indicatif

Régions	Volumes d'eaux	Carbone $\text{mmol C m}^{-1}\text{j}^{-1}$	Azote $\text{mmol N m}^{-1}\text{j}^{-1}$	Références
North Inlet, SC, (USA)	11,5 ($\text{m}^3 \text{ m}^2 \text{ an}^{-1}$)		2,4	Krest et al., 2000
Côte méditerranéenne (Israël)	10 (cm j^{-1})		1450	Weinstein et al., 2011
Baie de Yeolja (Corée)	87 ($\text{m}^3 \text{ m}^2 \text{ an}^{-1}$)		26	Hwang et al., 2005
South Carolina (USA)	–	4-17		Andrea et al., 2002
Jeju Island (Corée)	$4,5 \times 10^7$ ($\text{m}^3 \text{ j}^{-1}$)	1147		Kim et al., 2013
North Carolina (USA)	$1,6 \times 10^6$ (m^3)	13		Avery et al., 2012
Waquoit Bay (USA)	$4,7$ ($\text{m}^3 \text{ m}^1 \text{ an}^{-1}$)		52-210	Gonneea and Charette, 2014
Turkey Point (USA)	31 -34($\text{m}^3 \text{ m}^1 \text{ an}^{-1}$)	3783 – 5382	1130	Santos et al., 2009
Côte Atlantique (France)	$2,25$ ($\text{m}^3 \text{ m}^1 \text{ an}^{-1}$)		102-410	Anschutz et al., 2016
Océan Arctique	13 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ j}^{-1}$)		400	Lecher et al., 2016
Golfe de l'Alaska	0.125 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ j}^{-1}$)		4300	Lecher et al., 2016

^a Flux par mètre linéaire de côte ($\text{mmol m}^{-1}\text{j}^{-1}$) obtenue à partir du flux volumétrique en $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ divisé par la longueur du rivage étudié en m ([Mulligan and Charette, 2006](#)).

Caractéristiques des zones de mélange

Le mélange des eaux souterraines et des eaux salées dans les sédiments perméables entraîne un schéma de double circulation similaire aux schémas observés dans les estuaires de surface caractérisé par des gradients de salinité et de température. [Moore \(1999\)](#) introduit pour la première fois le terme d' "estuaire souterrain" permettant une conceptualisation de ces systèmes (Fig.5). S'inspirant de la définition d'un estuaire de [Pritchard \(1967\)](#), les estuaires souterrains sont définis comme "un aquifère côtier où l'eau souterraine issue du drainage des terres dilue de manière mesurable l'eau de mer envahissant l'aquifère *via* une connexion directe à l'océan "(traduction libre). Un estuaire souterrain se caractérise par (1) un écoulement d'eau douce issu des aquifères côtiers, (2) une cellule de recirculation salée dans la zone intertidale induite par des forçages hydrodynamiques, et (3) une zone de mélange entre les eaux douces et la cellule de recirculation salée. Comme pour un estuaire de surface, l'existence d'une zone de mélange avec des gradients de salinité et de température conditionne les réactions et modifie la composition chimique des eaux souterraines des sédiments et des décharges d'eaux souterraines. Néanmoins des différences vont modifier le fonctionnement des estuaires souterrains comparés aux estuaires de surface. Les estuaires souterrains se démarquent par un temps de résidence plus long, une forte interaction eau - sédiment, l'absence de contact avec l'atmosphère limitant les apports d'oxygène et entraînant des pressions partielles de CO₂ élevées, et la présence de micro-organismes comme principal composante biologique ([Moore, 2010a](#)).

Les décharges d'eaux souterraines se produisent au niveau de la zone de mélange et de la cellule de recirculation salée (Fig.6). La localisation et l'étendue spatiale de ces deux zones sont principalement déterminées par les écoulements d'eaux douces, la perméabilité de l'aquifère, le niveau marin et le marnage. Les principaux facteurs régulant la localisation des décharges d'eaux souterraines dans ces systèmes n'ont été

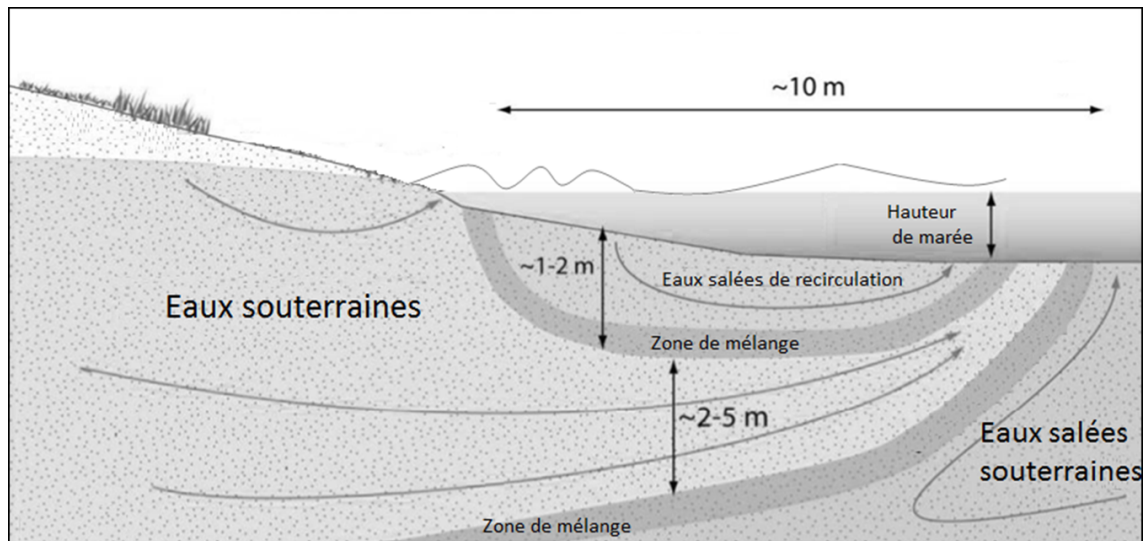


Figure 5: Schéma conceptuel d'un estuaire souterrain représentant les décharges d'eaux souterraines. Les limites des eaux douces et des eaux de recirculation salées varient temporellement et spatialement selon les conditions locales (modifié d'après [Bratton, 2010](#)).

décrites que récemment ([Abarca et al., 2013](#); [Heiss and Michael, 2014](#); [Robinson et al., 2007a](#)). Ainsi la taille et la surface de la zone de mélange sont périodiquement affectées par les variations saisonnières des niveaux piézométriques, par les amplitudes de marée et le marnage ([Heiss and Michael, 2014](#)). Les événements extrêmes (i.e., tempête) perturbent le système temporairement et modifient également les flux des décharges d'eaux souterraines ([Heiss and Michael, 2014](#); [Robinson et al., 2014](#)). [Robinson et al. \(2007b\)](#) montrent que les amplitudes de marées et le gradient hydraulique sont deux paramètres contrôlant les flux d'eaux salées de la cellule de recirculation. Les décharges d'eaux douces à l'océan sont délimitées par la cellule de recirculation salée et par les eaux salées souterraines. Les décharges de ces eaux salées souterraines sont contrôlées par les gradients de pression induits par les écoulements d'eau douce (i.e., gradient hydraulique). La cellule de recirculation est caractérisée par une infiltration des eaux de mer et une décharge des eaux de recirculation induites par la pompe tidale et sub-tidale. Les compositions de ces décharges d'eaux souterraines vont être différentes selon les temps

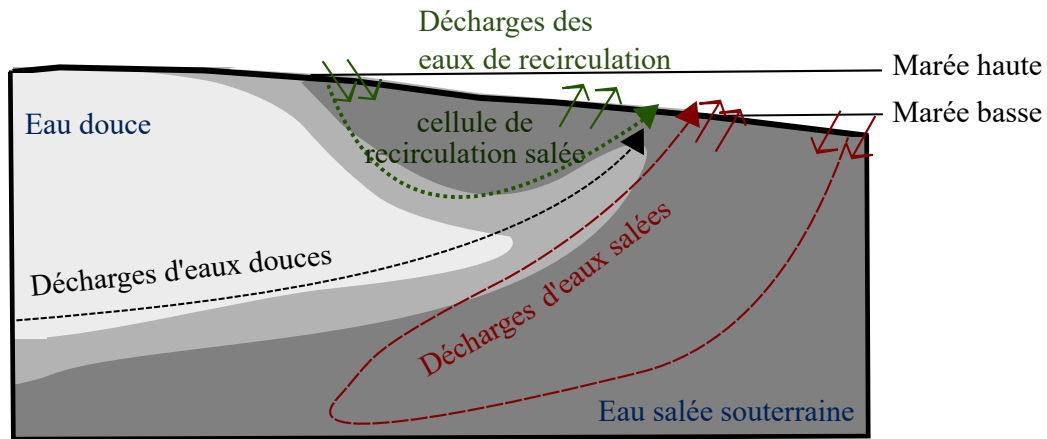


Figure 6: Localisation des décharges d'eaux souterraines et de leur composition dans un aquifère côtier non confiné. Les flèches entrantes représentent les régions d'infiltration des eaux de recirculation (flèche verte) et des eaux salées souterraines (flèche rouge), (modifié d'après [Abarca et al., 2013](#)).

de résidence, l'origine des sources d'eaux et leur composition chimique initiale.

La réactivité biochimique des estuaires souterrains étant fortement liée aux conditions dynamiques et aux processus de transport des composés, la nature transitoire de ces systèmes a d'importantes implications pour les réactions chimiques ([Abarca et al., 2013](#)). Ajoutés à la dynamique physique des estuaires souterrains, de nombreux facteurs comme la géologie, le temps de résidence des eaux dans les sédiments, l'état d'oxygénation des masses d'eau, les gradients biogéochimiques entre les eaux souterraines et les eaux salées, et la teneur en matière organique affectent le transport des nutriments et du carbone le long des estuaires souterrains, en complexifiant les processus biogéochimiques ([Charette and Sholkovitz, 2002](#); [Loveless and Oldham, 2010](#); [Spiteri et al., 2008](#)). Plusieurs études ont montré la réactivité biogéochimique des zones de mélange et les conséquences sur la composition des décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier ([Anschutz et al., 2009](#); [Avery et al., 2012](#); [Burdige, 2002](#); [Andrea et al., 2002](#); [Kim et al., 2012](#); [Rusch et al., 2006](#); [Slomp and Van Cappellen, 2004](#); [Valiela et al., 1990](#)). Outre le fait que ces systèmes participent à la productivité et aux

cycles biogéochimiques des zones littorales, ces études ont également mis en évidence l'hétérogénéité du comportement des nutriments et de la matière organique à travers les estuaires souterrains jusqu'aux décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier. Un transport conservatif du carbone organique dissous et de l'azote total a été observé, à travers l'estuaire souterrain de l'île de Jeju [Corée du Sud; [Kim et al., 2013](#)], de même [Beck et al. \(2007\)](#) ont montré un transport conservatif du carbone organique dissous le long d'un estuaire souterrain dans la baie de West Neck (USA). Un transport conservatif indique que la concentration des composés dissous exportés aux océans est le résultat d'une dilution entre les eaux douces souterraines et les eaux salées, le transport dominant sur les processus de transformations biogéochimiques. Cependant, une production de matière organique dissoute a été mise en évidence dans l'estuaire souterrain de Turkey Point [FL, USA, [Santos et al., 2009](#)], et une diminution de la concentration en nitrate a été mesurée, attestant de processus biogéochimiques dans l'estuaire souterrain de la région de Cokburn Sound (Australie, [Loveless and Oldham, 2010](#)). Ces quelques exemples montrent la variabilité du comportement des composés dissous dans les estuaires souterrains et l'intérêt d'étudier les processus diagénétiques, lors du transport à l'océan côtier *via* les estuaires souterrains. **Comprendre les mécanismes biogéochimiques dans les zones de transition eau douce - eau salée des estuaires souterrains est indispensable pour quantifier les exportations de composés dissous *via* les décharges d'eaux souterraines à l'échelle locale et régionale.**

Mécanismes biogéochimiques dans les sédiments perméables et les estuaires souterrains

Les processus induisant des changements chimiques et biologiques dans les sédiments marins sont définis par la diagenèse précoce. Source importante de carbone, la matière organique (MO) est un facteur clé de la diagenèse dans les sédiments. Les

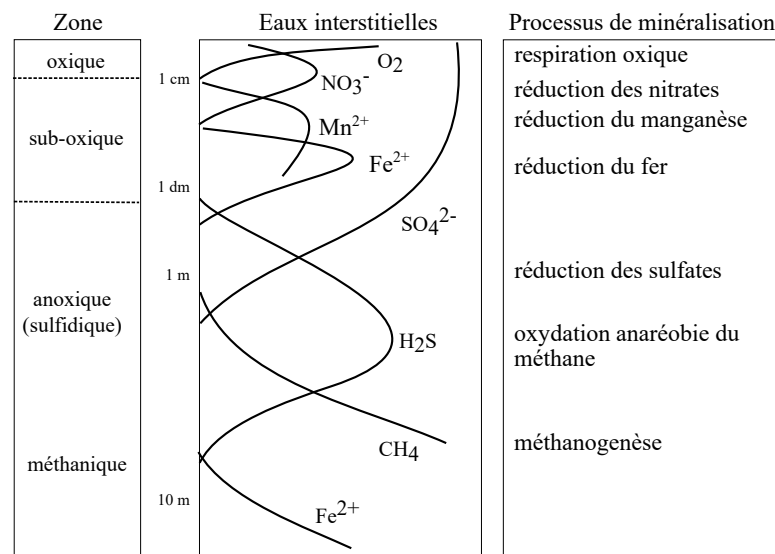


Figure 7: Représentation schématique de la distribution verticale des composés dissous majeurs dans les sédiments (modifié de [Kristensen, 2000](#)).

réactions biogéochimiques sont majoritairement générées par la thermodynamique, la dégradation de la MO par les micro-organismes que ce soit en condition aérobie ou anaérobie, fournissant l'énergie nécessaire (Tableau 2). La dégradation de la matière organique est une oxydation nécessitant un accepteur d'électrons. Différents accepteurs sont utilisés selon leur disponibilité et leur degré d'oxydation. Une séquence verticale de réactions d'oxydo-réduction résulte de l'utilisation d'accepteurs d'électrons fournissant la plus grande quantité d'énergie. Bien que de nouvelles voies métaboliques aient été observées, le modèle conceptuel proposé par [Froelich et al. \(1979\)](#) est toujours reconnu pour expliquer les mécanismes hétérotrophes (Fig. 7). Cette séquence verticale débute par une réduction de l'oxygène, suivie en profondeur d'une réduction des nitrates, des oxydes de manganèse, des oxydes de fer, des sulfates puis du dioxyde de carbone *via* des processus de méthanogenèse.

Basée sur un équilibre entre les vitesses de réactions et l'apport des composés, donc

sur un état quasi-stationnaire, cette séquence verticale ne peut être appliquée dans tous les systèmes naturels où de nombreux forçages (e.g., bioturbation, nature du sédiment, décharges d'eaux souterraines, marées) perturbent cette stabilité (Aller, 1994). Ainsi, des composés réactifs ou produits de réactions peuvent se retrouver loin de leur zonation classiquement décrite, et interagir avec les espèces présentes, modifiant la séquence diagénétique verticale. Dans ces systèmes transitoires, des réactions alternatives peuvent se mettre en place (Luther et al., 1997; Sundby, 2006). Ces réactions sont thermodynamiquement possibles au pH rencontré dans les sédiments marins mais peuvent également être catalysés par des micro-organismes, augmentant la cinétique de réactions (Luther et al., 1997). Ces réactions alternatives peuvent concerner le couplage Fe-N, notamment l'oxydation du fer dissous par les nitrates (Hyacinthe et al., 2001) et l'oxydation anaérobie de l'ammonium par le Fe(III) (Yang et al., 2012), mais également l'oxydation du fer dissous et de l'ammonium par les oxydes de manganèse (Anschutz et al., 2000; Luther et al., 1997).

La contribution de ces voies métaboliques à la dégradation de la matière organique est encore débattue. Néanmoins plusieurs études ont montré qu'elles pouvaient être quantitativement importantes (Anschutz et al., 2002; Chaillou et al., 2007; Megonigal et al., 2004). Les différentes voies géochimiques de minéralisation de la matière organique augmentent alors la possibilité d'avoir des interactions entre les cycles.

Dans les estuaires souterrains, les forçages terrestres et marins vont favoriser un état transitoire des conditions redox des sédiments. Ces perturbations vont agir à différentes échelles spatio-temporelles, certaines vont être continues (e.g., marées, variations saisonnières), d'autres ponctuelles (e.g., grandes marées, tempêtes). Identifier les sources des composés dissous présents dans les zones de mélange des estuaires souterrains est primordial pour quantifier les transformations dues aux processus biogéochimiques. Les sources de matière organique et composés dissous aux estuaires souterrains sont

Tableau 2: Voies d'oxydation de la matière organique (MO) établie selon [Froelich et al. \(1979\)](#) dans les sédiments et exemples de réactions alternatives considérées dans cette thèse ainsi que les énergies libres de réaction (ΔGr) en kilojoule par mole

	ΔGr (KJ mol ⁻¹)
Séquence d'oxydation de la MO (C ₁₀₆ H ₂₆₃ O ₁₁₀ N ₁₆ P)	
Respiration oxygène et production de nitrate	
$138O_2 + MO + 18HCO_3^- \rightarrow 124CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 140H_2O$	-479
Consommation des nitrates par dénitrification	
$94.4NO_3^- + MO \rightarrow 13.6CO_2 + 92.4HCO_3^- + 55.2N_2 + 84.8H_2O + HPO_4^{2-}$	-453
Réduction des oxydes de manganèse	
$236MnO_2 + MO + 364CO_2 + 104H_2O \rightarrow 470HCO_3^- + 8N_2 + 236Mn^{2+} + HPO_4^{2-}$	-349
Réduction des oxydes de fer et production d'ammonia	
$424Fe(OH)_3 + MO + 740CO_2 \rightarrow 846HCO_3^- + 424Fe^{2+} + 16NH_3 + 320H_2O + HPO_4^{2-}$	-114
Production de sulfide	
$53SO_4^{2-} + MO \rightarrow 39CO_2 + 67HCO_3^- + 16NH_4^+ + 53HS^- + 39H_2O + HPO_4^{2-}$	-77
Oxydation du fer par les nitrates	
$5Fe^{2+} + NO_3^- + 12H_2O \rightarrow 5Fe(OH)_3 + 1/2N_2 + 9H^+$	-91
Oxydation du fer par les oxydes de manganèse	
$Fe^{2+} + MnOOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Mn^{2+}$	-144
Oxydation de l'ammonium par les oxydes de manganèse	
$3/2MnO_2 + NH_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3/2Mn^{2+} + 1/2N_2 + 3H_2O$	-118

variées (i.e., terrestre, marine) et complexifient les réactions de minéralisation. L'origine et la composition de la matière organique sont des facteurs de contrôle reconnus de la dégradation ([Carlson, 2002](#)). Ces facteurs vont en effet déterminer sa disponibilité pour les processus de dégradation ou sa capacité à être préservée dans les sédiments marins.

La matière organique dissoute (MOD) dans les écosystèmes aquatiques constitue une des plus importantes sources de carbone à l'échelle du globe, estimée à 662 PgC, soit l'équivalent de la quantité de carbone inorganique atmosphérique ([Hansell et al., 2009](#);

Hedges, 1992). La MOD a une influence considérable sur le cycle du carbone et la productivité des écosystèmes en milieu marin, plus de 97% du carbone organique existant sous cette forme (Benner, 2002; Battin et al., 2009). En zone côtière, les apports de MOD terrigène par les fleuves peuvent s'élever à 0,25 PgC par an (Cai, 2011).

La MOD est un assemblage diversifié de molécules d'origine organique dont le principal composant est le carbone. Sur le plan physique, les molécules qui composent la MOD constituent la fraction de la matière organique de taille inférieure à 0,2 ou 0,7 μm [dépendamment du filtre utilisé GF/F (Glass Fiber Filter)], la matière organique particulaire (MOP) constituant l'autre fraction. D'un point de vue chimique, la MOD est hautement complexe, avec plus de 1500 composés identifiés par spectrométrie de masse (Seitzinger et al., 2005) et seulement 4 à 11% identifiables par analyse moléculaire (Benner, 2002). Néanmoins, le développement technologique affine chaque jour l'identification des composés avec notamment des avancées dans l'analyse à ultra-haute résolution FT-ICR-MS (Fourier Transformation Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry) (Nebbioso and Piccolo, 2013). D'autres techniques utilisent également les propriétés optiques de la MOD pour caractériser la composition moléculaire. Représentant une fraction de la MOD totale, la matière organique organique dissoute colorée (CMOD) est un des constituants majeurs de l'absorption de la lumière en milieu marin (Coble, 2007). Les propriétés optiques du CDOM sont dépendantes de la composition moléculaire et de l'origine de la MOD, permettant ainsi l'utilisation du CMOD comme outil de mesure de la MOD (Coble, 1996; Stedmon et al., 2000). Des mesures d'absorptions et de fluorescences permettent d'établir des indices optiques renseignant à moindre coût sur l'origine et la composition moléculaire de la MOD en milieu marin (Burdige et al., 2004; Yamashita et al., 2008).

Le réservoir de MOD est divisé en deux grands groupes, séparés selon leur origine et leur poids moléculaire (Coble, 1996; Stedmon et al., 2003) : (1) la MOD d'origine ter-

rigène et (2) la MOD d'origine marine.

(1) la MOD d'origine terrigène est principalement issue de la dissolution de la matière organique des sols, de l'érosion, et des ruissellements provenant des zones terrestres. Elle est caractérisée par sa composition en acides humiques et fulviques avec un poids moléculaire élevé (Benner et al., 2005; Stedmon et al., 2003).

(2) la MOD d'origine marine provient de la production primaire par les macrophytes et le phytoplancton du milieu marin (Romera-Castillo et al., 2014). Cette MOD se distingue par sa composition en acides fulviques, protéines et acides aminés de faible poids moléculaire (Benner, 2002).

La dégradation et l'assimilation de la MOD par les micro-organismes hétérotrophes dépendent de l'origine de la MOD, les molécules de faible poids moléculaire étant favorisées du fait d'une dégradation nécessitant moins d'énergie (Amon and Benner, 1996). Ces différences dans la composition moléculaire sont responsables de classes de réactivité (ou d'efficacité d'assimilation) différentes. Trois classes de réactivité déterminent le potentiel de dégradation de la MOD : labile, semi-labile et réfractaire. Chaque classe est définie selon la composition moléculaire et le taux de renouvellement de la MOD, ce dernier variant de l'heure au millénaire (Carlson, 2002). La dynamique de la MOD résulte ainsi du couplage entre processus de production et processus de dégradation (Carlson, 2002)(Fig. 8).

Dans les sédiments, la dégradation de la MOD est principalement initiée par les bactéries, la méiofaune et la macrofaune y participant dans une moindre mesure (Azam et al., 1983; Carlson, 2002). La MOD fournit de l'énergie et des nutriments pour les bactéries hétérotrophes (Mladenov et al., 2007) et influence la composition des communautés bactériennes (Findlay and Sinsabaugh, 2003; Kritzberg et al., 2005).

Le terme communauté bactérienne, en écologie microbienne, peut désigner des assemblages d'espèces bactériennes qui sont en interaction dans un même écosystème, milieu, habitat et/ou qui partagent une même fonction (Webster et al., 2003). Aujourd'hui

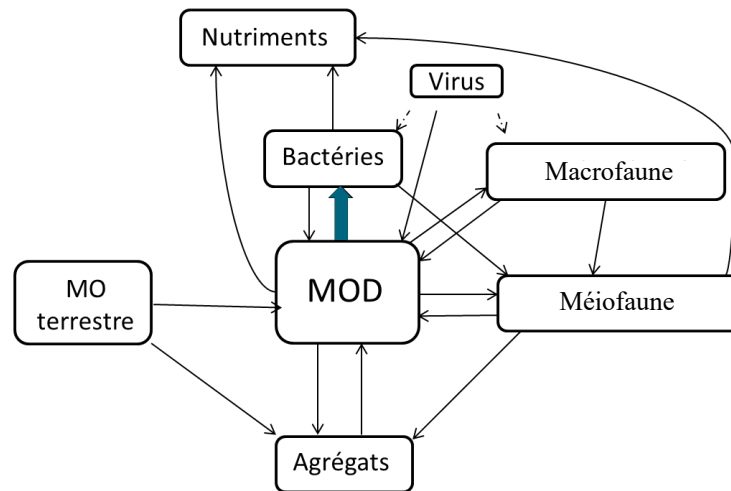


Figure 8: Représentation schématique de la production et de la dégradation de MOD dans les eaux interstitielles des sédiments marins. La flèche bleue représente le facteur dominant de consommation de la MOD, les flèches en pointillés sont associées aux infections par les virus (modifiée d'après Carlson, 2002).

les méthodes moléculaires ont largement remplacé les méthodes de cultures, permettant notamment de s'affranchir du biais des bactéries non cultivables. Le développement de ces techniques permet désormais d'aborder la diversité des communautés bactériennes au niveau phénotypique, métabolique, fonctionnelle ou phylogénétique. Basée sur une caractérisation phylogénétique, la mesure du contenu en acide nucléique des bactéries peut être utilisée pour distinguer deux groupes bactériens [i.e., bactéries HNA (high nucleic acid content) vs bactéries LNA (low nucleic acid content)] (Mary et al., 2006). Ces deux groupes sont caractérisés par des tailles de cellules et de génomes différentes ainsi que par des stratégies de vie adaptées à différentes conditions environnementales (i.e., disponibilité en ressource, origine du carbone, conditions physico-chimiques) (Fuchs et al., 2005; Schattenhofer et al., 2011).

L'efficacité d'assimilation de la MOD par les bactéries est depuis longtemps reconnue comme un facteur de variation des flux de carbone en milieu marin (Del Gior-

gio and Cole, 1998; Vallino et al., 1996). La dégradation de la MOD par les communautés bactériennes est dépendante de nombreux facteurs comme la biodisponibilité de la MOD, la diversité des communautés bactériennes, et les conditions géochimiques (Aller, 1994; Del Giorgio and Cole, 1998; Ding and Sun, 2005). En effet, la qualité (i.e., la composition moléculaire) de la MOD influence la croissance et la diversité des communautés bactériennes (Fischer et al., 2002; Hopkinson et al., 1998; Middelboe and Søndergaard, 1993; Rusch et al., 2003; Vallino et al., 1996). Il est admis que les bactéries assimilent les acides aminés plus rapidement que les sucres et les protéines, entraînant un rendement de croissance plus efficace. L'abondance bactérienne et l'activité bactérienne sont corrélées avec la qualité du carbone organique dissous disponible (e.g., présence de polysaccharides; Fischer et al., 2002). La composition moléculaire et l'origine de la MOD sont responsables en partie de la capacité de la MOD à être dégradée ou préservée dans les sédiments. La variabilité du milieu en termes de qualité de MOD et de conditions géochimiques expliquerait l'hétérogénéité des communautés bactériennes dans les sédiments, notamment en milieu estuarien et côtier (Middelboe and Søndergaard, 1993; Zinger et al., 2011). L'efficacité de transformation de la MOD en biomasse par les bactéries dépend de l'origine et de l'état diagénétique de la MOD, et altère en retour la composition moléculaire de la MOD (Bade et al., 2007; Berner, 2002; Wickland et al., 2007). Les effets de l'origine de la MOD sur les processus de dégradation et les communautés bactériennes sont encore largement débattus (Bianchi, 2011). L'idée dominante veut que la MOD d'origine terrigène échappe à la minéralisation et soit préservée dans les sédiments marins. Mais plusieurs études s'élèvent désormais contre ce paradigme, seulement 30% du carbone enfoui dans les zones côtières étant d'origine terrestre (Burdige, 2005). La dégradation de la MOD terrigène serait liée à celle de la MOD marine, celle-ci stimulant les activités enzymatiques des communautés bactériennes (i.e., priming effect). La disponibilité en nutriments, le rapport C/N, l'activité enzymatique ainsi que les interactions entre commu-

nautés bactériennes sont autant de facteurs suggérés comme mécanismes de contrôle de la dégradation de la MOD terrigène (Fontaine et al., 2003; Guenet et al., 2010).

L'origine des composés dissous et de la MOD va influencer les communautés bactériennes des estuaires souterrains. Le compartiment bactérien dans les sédiments perméables est généralement moins abondant [10^8 cellules mL^{-1} , Rusch et al., 2003] que dans les sédiments vaseux [$1-5 \cdot 10^9$ cellules mL^{-1} Llobet-Brossa et al., 1998]. Néanmoins, ces assemblages bactériens sont caractérisés par un fort taux de croissance, principalement expliqué par les modifications des conditions environnementales (e.g., alternance des conditions redox, brassage de sédiments) qui tendent à stimuler la dégradation de MOD et son assimilation par les communautés bactériennes (Hedges et al., 1997; Rusch et al., 2003). Les communautés bactériennes des sédiments perméables font face à des conditions physiques et géochimiques très variables [e.g., l'hydrologie a un impact significatif sur la distribution et la diversité des communautés microbiennes dans les sédiments d'un estuaire souterrain (Santoro, 2010)]. Les gradients de salinité induits par les forçages terrestres et marins altèrent la composition des communautés bactériennes. Cependant, les communautés bactériennes peuvent s'adapter au mélange des eaux douces et salées des estuaires souterrains (Santoro, 2010). La relation et l'adaptabilité de ces communautés aux conditions physiques et géochimiques vont mener à un contrôle des cycles biogéochimiques (Beck and Brumsack, 2012; Fuhrman et al., 2006; Slomp and Van Cappellen, 2004).

Alors que l'écologie des écosystèmes côtiers dépend fortement des ressources et des rapports entre les nutriments, les modifications chimiques induites par la composition des décharges d'eaux souterraines vont affecter l'ensemble des écosystèmes côtiers. En effet, l'augmentation en carbone et en azote due aux activités anthropiques dans les décharges d'eaux souterraines n'est pas suivie par un accroissement aussi conséquent des concentrations en phosphates (Beusen et al., 2016). La modification des rapports

stœchiométriques entre les nutriments dans l'océan côtier peut avoir plusieurs impacts sur l'écosystème côtier : changement de la limitation des nutriments, augmentation de la production primaire et altération des communautés planctoniques, et accroissement des algues nuisibles (Duarte et al., 2000; Lee et al., 2010). Étant donné la difficulté d'établir un patron général des apports de composés dissous des eaux souterraines *via* les décharges d'eaux souterraines, des études locales sont indispensables pour identifier les processus biogéochimiques des zones de mélange et établir des flux à l'océan côtier à l'échelle locale.

Problématique et objectifs de recherche

L'importante variabilité spatio-temporelle des processus biogéochimiques des estuaires souterrains et des décharges d'eaux souterraines associées, complexifie leur étude. La composition biogéochimique des décharges d'eaux souterraines n'est pas seulement déterminée par le mélange entre les eaux douces continentales et les eaux salées mais également par un ensemble de processus biogéochimiques, physiques et biologiques. Les études sur la dynamique biogéochimique des estuaires souterrains menées à ce jour concernent majoritairement les milieux tempérés et tropicaux (Taniguchi et al., 2002; Burnett et al., 2006 pour des synthèses de ces travaux) et peu se sont intéressées aux plages de sable des milieux nordiques, présentes notamment sur les façades maritimes du Canada et du Québec. Plusieurs modèles ont souligné la sensibilité des décharges d'eaux souterraines aux variations climatiques et à l'augmentation du niveau marin (Abarca et al., 2013; Gonnee and Charette, 2014; Lee et al., 2013). Or les environnements nordiques sont fortement touchés par les changements climatiques (i.e., augmentation des températures et du niveau marin relatif). Certains modèles climatiques prévoient une augmentation moyenne d'environ 30 cm du niveau marin en Amérique du Nord (Hengeveld, 2000; IPCC, 2014). Il est par conséquent indispensable d'améliorer

nos connaissances sur le rôle biogéochimique des estuaires souterrains en milieu nordique et sur leur effet à l'échelle locale et régionale comparé aux estuaires souterrains des milieux tempérés et tropicaux.

Au Canada, environ 7000 km de côtes sont considérés comme fortement sensibles à la hausse du niveau marin. Aux Îles de la Madeleine situées dans le Golfe Saint-Laurent (Fig.9A), l'augmentation du niveau marin est associée à un processus de subsidence (30cm/siècle) augmentant de ce fait l'élévation du niveau marin relatif (Juneau, 2012). L'histoire géologique des Îles de la Madeleine montre une période de transgression marine entre ~6600 cal BP et ~4900 cal BP durant l'Holocène, cette période correspondant à une accélération de la hausse du niveau marin relatif dans les provinces maritimes et le nord-est des Etats-Unis (Dionne, 2001). A la suite de cette transgression, le niveau marin relatif s'est abaissé; aujourd'hui des souches d'arbres et de tourbes terrestres sont ainsi retrouvées enfouies sous les sédiments des zones littorales ainsi que sous le niveau actuel de la mer à plusieurs endroits des Îles de la Madeleine et du pourtour des Maritimes (Dubois, 1992). Il est ainsi estimé que le niveau marin moyen se situait à 3 mètres sous le niveau actuel à 2000 cal BP (Juneau, 2012). La présence de ces tourbes et souches d'arbres montrent que les Îles de la Madeleine sont actuellement en période de submersion. Bernatchez and Dubois (2008) estiment ainsi que 70% du littoral actuel des Îles de la Madeleine est à risque de submersion avec un taux moyen annuel de 3,5 mm par année. Les scénarios d'érosion prédisent un recul des littoraux de 40-90 m d'ici 2050 (Bernatchez and Dubois, 2008). Outre les conséquences sur les aquifères insulaires, la submersion de ces systèmes modifie les apports de MOD et nutriments aux océans. Les environnements littoraux actuels des Îles de la Madeleine sont ainsi un laboratoire naturel idéal pour étudier l'influence des environnements terrestres sur la dynamique biogéochimique des décharges d'eaux souterraines.

L'archipel des Îles de la Madeleine est formé d'une quinzaine d'îles, dont un groupe principal de six îles reliées entre elles par des cordons dunaires. De faible altitude, le

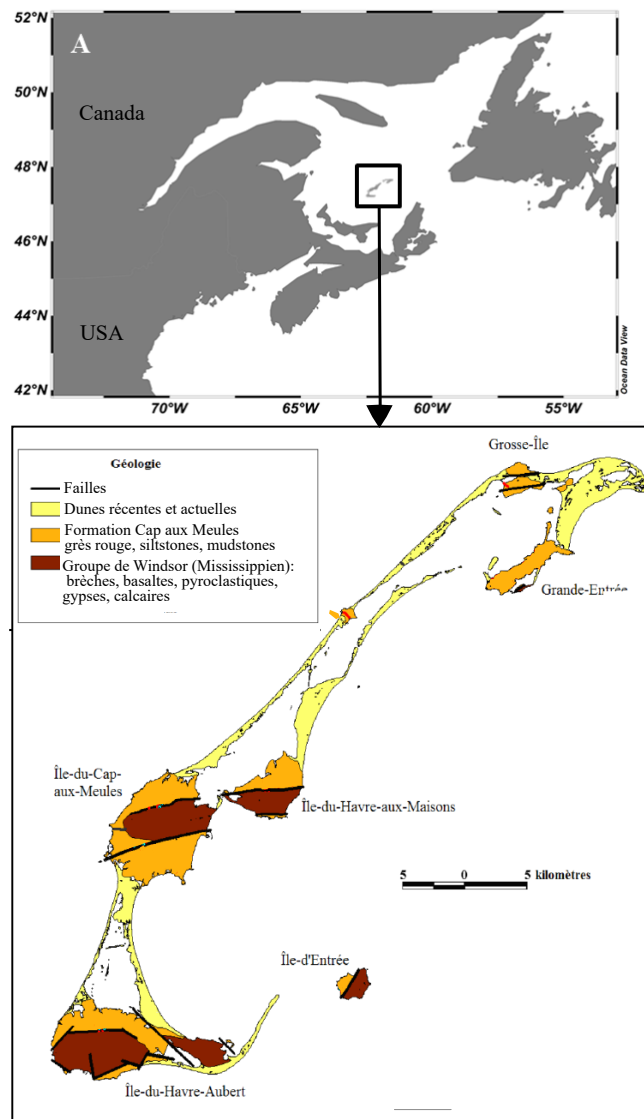


Figure 9: Localisation des Îles de la Madeleine dans le Golfe Saint-Laurent et géologie des Îles de la Madeleine, adaptée de [Brisebois, 1981](#)

point culminant des Îles (174 m) est situé sur l'île d'Entrée (Fig.9B). Subissant un climat tempéré nordique, les Îles ont une température moyenne annuelle de 4,5°C avec une température moyenne hivernale de -7,5°C. La présence d'un point amphidromique au large de l'archipel explique la présence de marées semi-diurnes avec une faible am-

plitude (moyenne de 0,7 m). Lors des grandes marées, le marnage varie de 0,1 à 1,1 m. Les saisons d'automne et d'hiver sont propices aux tempêtes qui s'abattent sur les côtes, ces épisodes climatiques modifient les structures dunaires et les lagunes de l'archipel. Les Îles sont principalement composées de grès rouge et grès vert datant du Permien-Carbonifère (300 millions d'années) (Brisebois, 1981; Dredge et al., 1992). Sur les 475 km de côtes de l'archipel, deux-tiers sont formés de dépôts meubles et le dernier tiers de côtes rocheuses. Actuellement les forêts de type boréal couvrent le quart des terres émergées de l'archipel. Les milieux humides, comprenant ici les tourbières, les marais (d'eaux salées, douces et saumâtres) et les étangs, représentent 8% de la surface de l'archipel. Ils agissent comme zone de rétention des eaux et alimentent les nappes d'eaux souterraines des îles. D'importantes tourbes terrestres sont présentes sous le niveau marin le long des dunes mais également dans les anciennes vallées aujourd'hui comblées par les dépôts quaternaires. L'épaisseur de ces tourbes varient de 2,5 à 6,1 m (Juneau, 2012). Ce type de paléosol est commun, sur toute la façade des provinces maritimes du Canada et du Nord-Est des États-Unis (Juneau, 2012; Dionne, 2001). Les ressources en eaux douces proviennent uniquement des aquifères insulaires. Ces aquifères, alimentés par l'infiltration des eaux de pluies et la fonte des neiges sont une ressource irremplaçable pour la survie des Îles (Chaillou et al., 2013). Les aquifères constituant l'unique ressource en eau potable de l'archipel, l'hydrologie est bien connue et les ressources en eau font l'objet d'une surveillance constante (Chaillou et al., 2012; Madelin'Eau, 2007, 2009, 2011). Le principal aquifère est localisé sur l'île de Cap aux Meules. Les écoulements d'eau douce à l'océan sont estimés à 22 998 m³ par jour à l'aide de modèles hydrogéologiques basés sur les estimations de recharge de l'aquifère et du taux de pompage pour l'île de Cap aux Meules (Madelin'Eau, 2011).

L'estuaire souterrain de la plage de la Martinique situé sur l'île principale de Cap aux Meules a servi de modèle expérimental nordique de la région géologique du Bassin des Maritimes pour cette thèse. La plage de la Martinique s'étend sur environ 80 mètres, du

marais jusqu'à la limite de l'océan, la zone intertidale étant localisée sur les 20 derniers mètres (Fig. 10). La tourbe terrestre enfouie à environ 80 cm sous la surface de la plage actuelle est datée à environ 900 ans cal BP (datation ^{14}C , [Juneau, 2012](#)) et est constituée de feuilles, d'aiguilles et d'écorces d'arbres non dégradées. La plage de la Martinique peut être considérée comme un milieu peu ou pas soumis aux pressions anthropiques, elle constitue de ce fait un système idéal pour l'étude des processus biogéochimiques naturels.

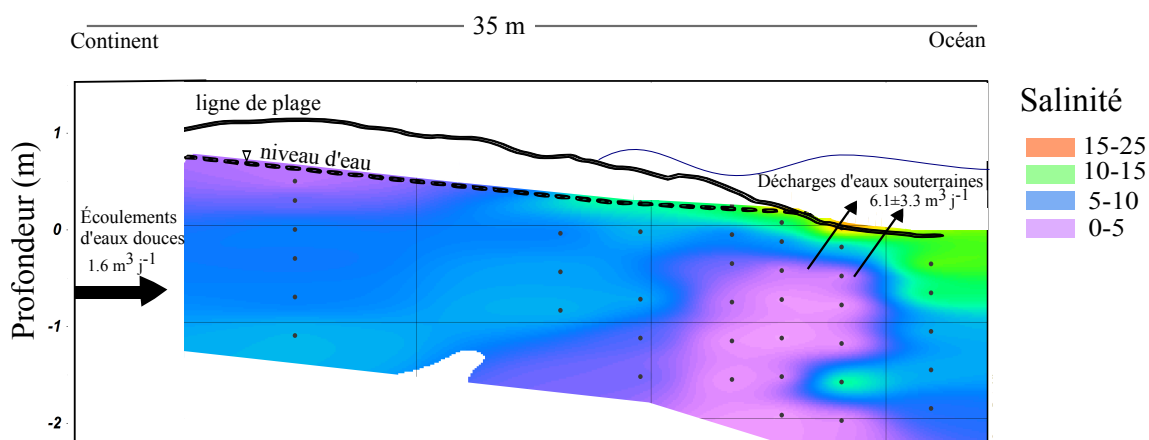


Figure 10: Section transversale du transect de l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique montrant la distribution de la salinité en juin 2013. La ligne noire correspond au profil de plage au printemps 2013, établi à partir de relevés par DGPS, la ligne en pointillée réfère au niveau piézométrique mesuré dans 3 piézomètres installés dans le transect de plage. Les points noirs représentent les points de prélèvement à partir de préleveurs multi-profondeurs (tel que décrit dans la section méthodologie du chapitre 1). La figure a été produite à partir du logiciel Ocean Data View avec une méthode d'interpolation linéaire appelée krigeage. Le modèle d'interpolation reproduit à 97% d'intervalles de confiance les données empiriques. Les flèches représentent les flux d'eaux calculés par [Chaillou et al. \(2016\)](#).

L'estuaire souterrain de la plage de la Martinique a fait l'objet de plusieurs études hydrogéologiques qui ont permis de décrire la dynamique physique de l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique (Annexes I et II). La plage peut être décrite comme étant de faible énergie avec une faible amplitude de marée ([Jackson et al., 2002](#)). Elle

est majoritairement constituée de sables fins de 300 μm principalement composés de quartz (95%), avec une perméabilité de $11,40 \text{ m j}^{-1}$ (Chaillou et al., 2016, Annexe II). L'aquifère sous-jacent, principalement composé de sable fin de silicate et d'alumino-silicate avec des grains de silicate liés avec du fer, a une perméabilité plus faible ($K \sim 4,80 \text{ m j}^{-1}$, Chaillou et al., 2014; Madelin'Eau, 2007). Les décharges d'eaux souterraines ont été estimées par des mesures directes et indirectes en 2013. Les écoulements d'eaux douces souterraines des puits municipaux à l'estuaire souterrain de la plage ont été estimés à partir de la loi de Darcy et donnent un flux d'eau de $1,6 \text{ m}^3$ par jour par mètre linéaire de plage (Chaillou et al., 2016, Annexe I). En utilisant des mesures directes ("seepages meters"), les décharges d'eaux souterraines à la baie ont été estimées à $6,1 \pm 3,3 \text{ m}^3$ par jour par mètre linéaire dans la plage. Les eaux souterraines issues de l'aquifère se mélangent aux eaux de ruissellement qui s'infiltrent localement. Ces eaux douces souterraines s'écoulent jusqu'à la zone de décharge sous la cellule de recirculation salée (Fig. 10).

La problématique de cette thèse, basée sur une meilleure compréhension des interfaces côtières en milieu nordique et plus précisément des milieux perméables pour l'océan côtier, soulève plusieurs questions : les décharges d'eaux souterraines sont-elles une source ou un puits de matière pour l'océan côtier ? Quelles sont les modifications de la composition moléculaire de la matière le long de l'estuaire ? Quelle est l'origine de la matière organique et quels sont les processus de transformations impliqués ? Existe-t-il une relation entre la qualité de la matière organique et les communautés bactériennes ? Quelles sont les flux de matières dus aux réactions chimiques exportés à l'océan côtier ? Quelle est l'influence des conditions biogéochimiques de l'estuaire souterrain sur les communautés bactériennes ? C'est à ces questions que nous tenterons de répondre à travers la réalisation de l'objectif général de ce projet de recherche qui consiste à **dresser un portrait exhaustif de la dynamique biogéochimique des composés dissous au sein d'un estuaire souterrain nordique**. Pour répondre à cet objectif, trois objectifs

spécifiques ont été définis :

- 1) déterminer l'origine et les transformations biogéochimiques de la MOD,
- 2) identifier les voies de transformations de l'azote et l'impact de ces processus de transformations sur les flux des espèces azotées à l'océan côtier,
- 3) établir les relations entre les paramètres biogéochimiques et le compartiment micro-bien.

La réalisation de ces objectifs a été organisée de manière à produire trois articles scientifiques qui constituent les trois chapitres de cette thèse. La figure 11 présente une vue simplifiée de ces objectifs.

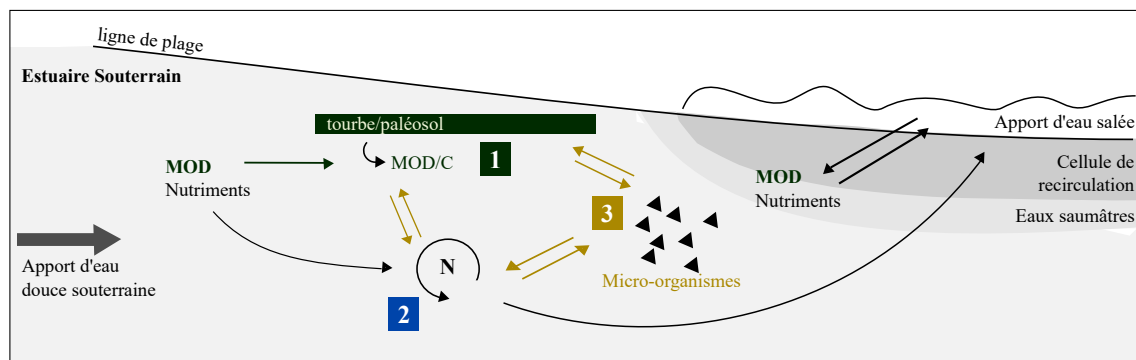


Figure 11: Modèle conceptuel délimitant un estuaire souterrain et les chapitres de cette thèse. 1) Origine et transformation de la MOD, 2) Voies de transport et de transformation de l'azote des eaux souterraines à l'océan côtier, 3) Ecologie des estuaires souterrains

Organisation de la thèse

Le premier chapitre vise à **déterminer l'origine et les transformations biogéochimiques de la MOD** à travers l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique. La MOD a été étudiée par le prisme des propriétés optiques de la matière organique dissoute colorée (CDOM). L'utilisation d'indices optiques basés sur la fluorescence et l'absorbance du CDOM combinée à des analyses statistiques ont permis d'évaluer l'origine et la composition de cette matière organique. Les modifications de la composition de la matière organique à travers l'estuaire souterrain sont expliquées

par les conditions géochimiques. Finalement le rôle de l'estuaire souterrain comme puits ou source de carbone est également abordé.

Le deuxième chapitre concerne **les voies de transformation de l'azote à travers l'estuaire souterrain** et l'impact des processus de transformations sur les flux des différentes espèces chimiques à l'océan côtier. Les Îles de la Madeleine sont considérées comme un milieu peu anthropique, les apports en azote et particulièrement en nitrates sont mineurs et d'origine naturelle. Les flux annuels d'azote à l'océan ont été évalués en fonction des sources d'azote présentes dans les eaux douces souterraines et en fonction des inventaires réalisés dans l'estuaire souterrain. Les processus biogéochimiques sont supposés modifier les concentrations des différentes espèces azotées exportées à l'océan côtier.

Le troisième chapitre s'intéresse aux **relations entre les paramètres environnementaux et le compartiment bactérien**. Le compartiment bactérien a été caractérisé par l'abondance des bactéries libres et attachées et par la distinction entre les communautés bactériennes avec un fort contenu en acide nucléique (HNA) et les bactéries avec un faible contenu en acide nucléique (LNA). L'influence des paramètres physico-chimiques sur le compartiment bactérien a tout d'abord été testée puis dans un deuxième temps l'influence de l'origine et de la composition de la MOD a été évaluée. Basés sur une approche statistique, les effets individuels de l'ensemble de ces paramètres sur la distribution de l'abondance et des communautés bactériennes sont expliqués.

Ces chapitres dressent pour la première fois le portrait biogéochimique d'un estuaire souterrain en milieu nordique et permettent d'évaluer la contribution de ces systèmes à l'océan côtier à l'échelle locale et régionale.

ARTICLE 1

LES ESTUAIRES SOUTERRAINS DE FAIBLE AMPLITUDE DE MARÉE COMME SOURCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE TERRESTRE “FRAÎCHE” À L’OCÉAN CÔTIER

Microtidal subterranean estuaries as a source of fresh terrestrial dissolved organic
matter to the coastal ocean

Mathilde Couturier^{1,2}, Christian Nozais², Gwénaëlle Chaillou^{1,2}

¹ Canada Research Chair on the Geochemistry of Coastal Hydrogeosystems, Université
du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec, G5L3A1

² Département de Biologie, Chimie et Géographie, Université du Québec à Rimouski,
300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L3A1

Couturier M., C. Nozais, G. Chaillou (2016). Microtidal subterranean estuaries as a
source of fresh terrestrial dissolved organic matter to the coastal ocean. *Marine Chem-*
istry, 186, 46-57p.

Contribution des auteurs

En tant que premier auteur, ma contribution à ce travail fut l'essentiel de la recherche sur l'état de l'art, le prélèvement et l'analyse des échantillons, l'analyse des données ainsi que la production des figures avec les contributions de Gwénaëlle Chaillou et Christian Nozais. J'ai écrit la première version et tous les auteurs ont fortement contribué à la version finale.

Communications

M. Couturier, G. Tommi-Morin, C.Nozais, G.Chaillou (2013) Microbial dynamics of groundwaters in northern sandy sediment. *ASLO, Aquatic Science Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA. Présentation orale

M.Couturier, C.Nozais, G.Chaillou (2013) Les plages de sable nordiques : source de matière organique terrigène à l'océan côtier ? Assemblée générale Québec Océan, 13-15 novembre, Rivière du Loup, Canada. Présentation orale

M.Couturier, F. Lemay-Borduas, C. Nozais, G.Chaillou (2014) Degradation state of carbon in groundwaters discharging through a sandy beach. *GSA, Geological Society of America*, Vancouver, Canada. Présentation orale

M.Couturier, C. Nozais, G.Chaillou (2014) Origin of dissolved organic matter through a northern sandy beach. *CMOS, Canadian Meteorology and Oceanography Society*, Rimouski, Canada. Affiche

Résumé

Cette étude relate la distribution de la matière organique dissoute (MOD) le long d'un estuaire souterrain d'une plage de faible amplitude de marée située dans le Golfe St Laurent (Îles de la Madeleine, Québec, Canada). La transformation de la MOD lors de son transport des eaux souterraines jusqu'à sa sortie dans la plage à travers l'estuaire souterrain a été étudiée en utilisant la concentration en carbone organique dissous (DOC) et des indices optiques dérivés de l'absorbance et de la fluorescence de la MOD colorée ou CDOM (S_R , $SUVA_{254}$, FI et BIX) dans les eaux interstitielles. Basé sur ses indices et des analyses multivariées, les résultats révèlent un environnement complexe où les processus biogéochimiques et les interactions eau-sédiment altèrent la composition moléculaire de la MOD. Les eaux souterraines et l'eau de mer (i.e., sources opposées alimentant l'estuaire souterrain) montrent des indices optiques significativement différents. Cependant, le long de l'estuaire souterrain le DOC et le CDOM montrent un comportement non-conservatif dû à la production de "nouveaux" composés à haut poids moléculaires et de dérivés ligneux aussi bien que de composés microbiens. Il n'y a pas de relation entre le DOC et le CDOM due à la complexité et à la dynamique du système. Une analyse de redondance (RDA) montre une relation entre les conditions redox et la signature de la MOD. Les résultats de la RDA soulignent ainsi une corrélation négative entre le DOC et le fer dissous, particulièrement dans la zone sub-oxique de l'estuaire souterrain où les oxydes de fer sont réduits. La RDA montre que l'augmentation des indices S_R et $SUVA_{254}$ (i.e., de composés à haut poids moléculaires avec une faible aromaticité vers des composés de faible poids moléculaires avec une forte aromaticité) est inversement corrélée à la concentration en métal dissous, particulièrement le manganèse. Quel que soient les processus impliqués dans le comportement du carbone, nos résultats montrent une dominance des composés terrestres de la MOD le long de l'estuaire souterrain. Bien que les composés d'origine marine soient souvent considérés comme la première source de DOC aux sables intertidaux, notre étude met en évidence l'influence de la composition des eaux souterraines sur les réactions dans les estuaires souterrains et pose des questions sur l'exportation de MOD terrestre aux océans.

Summary

This paper reports on the distribution of DOM along the subterranean estuary (STE) of a microtidal beach located in the Gulf of St-Lawrence (Îles de la Madeleine, Quebec, Canada). We combined porewater DOC concentrations as well as CDOM absorbance- and fluorescence-derived indices (S_R , $SUVA_{254}$, FI and BIX) to explore the groundwater-borne DOM transformations along the groundwater flow path to the outflow face of the beach. Based on these optical indices and multivariate analysis, results reveal a highly complex environment where biogeochemical processes and water-rock interaction alter molecular composition of DOM. Marine and groundwater end-members exhibited significantly different optical derived indices. Along the STE, however, DOC and CDOM showed non-conservative behaviour with the production of both “new” high molecular weight (MW) and lignin-derived compounds as well as microbially-derived CDOM. There is no significant relationship between DOC and CDOM optical properties because of the complex and dynamic system. A redundancy analysis (RDA) revealed a relationship between redox conditions and DOM pool signature. The RDA results highlighted a negative correlation between DOC and dissolved Fe, particularly in the suboxic zone of the STE where Fe-oxides are reduced. The RDA showed that the increase of S_R and $SUVA_{254}$, (i.e., from high MW CDOM compounds with low aromaticity to low MW CDOM compounds with high aromaticity) is inversely correlated to dissolved metals, particularly total dissolved Mn. Whatever the processes involved in the carbon behaviour, our results showed the dominance of terrestrial DOM pool all along the STE. Despite the fact that marine-derived particulate solutes are considered as the primary source of DOC in tidal sands, our study illustrated how groundwater-borne solutes may affect reaction in STE and opens questions about the terrestrial DOM export to a coastal bay.

1.1 Introduction

While sandy beaches have long been considered as biogeochemical deserts ([Huettel et al., 1996](#)), recent studies have shown that tidal sands act as active zones for organic matter transformation and mineralization ([Anschutz et al., 2009](#); [Loveless and Oldham, 2010](#); [Rocha et al., 2009](#); [Suryaputra et al., 2015](#)). When a sandy beach is hydraulically connected to an aquifer, fresh groundwater discharges occur in the coastal ocean. These discharges, which take place at the tidal beach face or below the ocean surface, are now recognized as critical pathways for carbon and inorganic nutrients to reach the coastal ocean ([Beck et al., 2008](#); [Chaillou et al., 2016](#); [Charette et al., 2013](#); [Cyronak et al., 2013](#); [Dorsett et al., 2011](#); [Maher et al., 2013](#)). The chemical composition of groundwater discharge is controlled by both groundwater-borne concentrations and biogeochemical reactions that occur as fresh groundwater transits to the ocean and mixes with seawater.

The subterranean estuary (STE), where fresh groundwater and recirculated seawater mix, is a critical component of the coastal aquifer ([Moore, 1999](#)) that must be considered when estimating regional chemical fluxes from aquifers to coastal waters and the impact of these chemical fluxes on coastal ecosystems ([Beck et al., 2007](#); [Chaillou et al., 2016](#); [Santos et al., 2009](#)). Like surface estuaries, the distribution of freshwater and seawater in the STE controls the geochemical conditions and may affect the fate of chemicals exported to the coastal ocean. Recent studies have investigated the behaviour of organic carbon (OC) from the aquifer to the coastal ocean. Transport of dissolved organic carbon (DOC) was reported to be conservative in the STE of a large tidal flat in Hampyeong Bay (South Korea; [Kim et al., 2013](#)) and in the STE of West Neck Bay (NY, USA; [Beck et al., 2007](#)). In contrast, other studies have reported the production and loss of DOC along STEs, for example, in the Gulf of Mexico ([Santos et al., 2009](#)), in South Carolina ([Goñi and Gardner, 2004](#)), and, more recently, in the Gulf of St.

Lawrence (Chaillou et al., 2016). These non-conservative behaviours indicate either additional DOC sources or removal processes along the pathway, depending on redox conditions. Marine-derived particulate solutes are considered as the main source of DOC in tidal sands (Anschutz et al., 2009; Kim et al., 2012; McLachlan and Brown, 2006). However, terrestrial carbon could be another important carbon source in STE systems where groundwaters flow from the aquifer to the coastal zone.

Dissolved organic matter (DOM) represents a fundamental link between terrestrial and aquatic carbon cycles and plays a significant role in the biogeochemistry of aquatic ecosystem (Hedges and Keil, 1995). Nevertheless, our knowledge on groundwater-borne DOM in STEs is scarce compared to the available information on inorganic nutrients (Kim et al., 2012; Suryaputra et al., 2015). In natural settings, DOM is derived from terrigenous and aquatic macro- (e.g., plants, animals) and micro- (e.g., algae and bacteria) organisms from fresh and marine systems. Chromophoric dissolved organic matter (or CDOM) is the fraction that absorbs ultraviolet (UV) and visible light, and, consequently, is the fraction that controls the optical properties of waters (Green and Blough, 1994). The biogeochemical origin and nature of DOM can be determined by examining the optical signatures of CDOM (Boyd and Osburn, 2004; Coble, 1996; Fellman et al., 2010; Jaffé et al., 2014; Stedmon et al., 2003). This has been done in rivers, lakes, and estuarine systems (e.g., Glaz et al., 2015; Huguet et al., 2009, 2010; Massicotte et al., 2013; Retamal et al., 2007; Stedmon et al., 2010), in subsurface and cave waters (Baker and Genty, 1999; Baker and Lamont-Black, 2001; Birdwell and Engel, 2010), in the coastal ocean (Benner et al., 2005; Guéguen et al., 2005; Kowalczyk et al., 2013; Stedmon et al., 2000), and, more recently, in the porewater of tidal sands and submarine discharges (Kim et al., 2012; Suryaputra et al., 2015). The optical characteristics of CDOM in STEs are supposed to reflect those of the DOM sources and may be controlled by microbial activity, mixing processes (i.e., flocculation), and sorption onto mineral particles, as observed in estuaries (Asmala et al., 2014a; Coble,

2007).

In this study, we focussed on DOC and CDOM to explore the origin of DOM in the system and the biogeochemical processes that affect the DOM pool. We used fluorescence and absorbance CDOM indices in combination with porewater chemistry and DOC analyses, and linked the optical properties of the DOM pool to environmental conditions along the STE. UV spectroscopy was used to characterize the structure and molecular composition of CDOM, and fluorescence allowed the discrimination of a few fluorophores that may vary between environments (Coble, 1996; Stedmon et al., 2003). Fluorescence indices can also be used to determine CDOM origin and dynamics (Huguet et al., 2009; Para et al., 2010). Here, we focussed on five optical CDOM indices: (i) the spectral absorption (a_λ) coefficient, which is a tracer of CDOM concentrations (Blough and Del Vecchio, 2002), (ii) the specific UV absorbance (SUVA₂₅₄) to estimate the aromaticity of the organic carbon (Weishaar et al., 2003), (iii) the slope ratio (S_R) to estimate the molecular weight (MW) of the CDOM pool (Helms et al., 2008), (iv) the biological index (BIX) to determine the autotrophic productivity of fluorescent CDOM (Huguet et al., 2009), and (v) the fluorescence index (FI), which is a tracer of the origin of fluorescent CDOM (McKnight et al., 2001). Our approach provides novel information on groundwater-borne DOM transformations along the groundwater flow-path to the beach discharge face and on the signature of exported DOM to the coastal ocean from sandy beach systems.

1.2 Materials and methods

1.2.1 Study area

This study was conducted in the intertidal zone of Martinique Beach (Îles-de-la-Madeleine, Québec, Canada; Fig. 12). Martinique Beach originates from a recent transgression

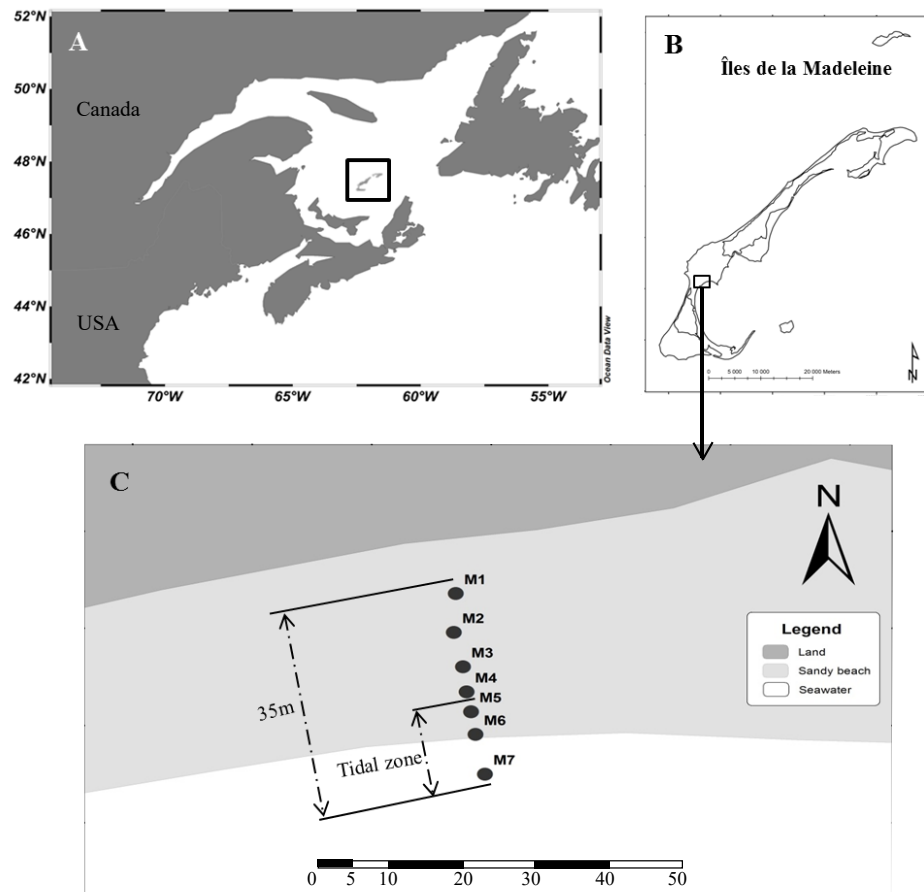


Figure 12: (A) location of the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada) in the Gulf of St. Lawrence, (B) location of the study site, (C) location of sampling stations (M₁ to M₇) along the sandy beach transect

sequence. The rapid rates of sea-level rise along the Atlantic coast of Canada over the middle to late Holocene buried terrestrial systems that are now covered by tidal sediments as sedimentation kept pace with the rising high tide. Such buried environments are geological evidence of local and regional submergences over the last millennia (Gehrels, 1994; Juneau, 2012; Scott et al., 1995a,b). This old-age horizon, which was dated to ~900 BP (^{14}C dating; Juneau, 2012), is carbon-rich (total organic carbon [TOC] = 20% weight percent (w.t.)). Since it is buried below tidal sediments, it undergoes active erosional processes and is strongly fragmented. The old-age horizon now occurs on the landward part of the beach, 25 m from the shoreline; it is at 30 cm below the beach surface and has a thickness of 10–15 cm. Except for this organic-rich horizon, beach sediments are organically poor (TOC < 0.2% w.t.), consisting of quartz sand (95%) with an average particle size of 0.3 mm mixed with small amounts of silt (< 5%; Chaillou et al., 2014). The underlying sandstone aquifer is composed of fine red-orange sands (~100 μm) containing silicate and aluminosilicate with Fe-coated silicate grains. The site experiences little wave action except during storm events. Tides are semi-diurnal, with a mean range of 0.8 m. The sandy Martinique Beach acts as a shallow unconfined aquifer at the shoreline and releases diffuse fresh groundwaters to the coastal embayment. Within the beach, fresh and cold groundwater flows towards the seaward discharge region below a narrow intruding saline circulation cell located near the top of intertidal sediments (Chaillou et al., 2014, 2016). Based on piezometric measurements, Darcy estimates of fresh groundwater discharge flow ranged from $1.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$ in the sandstone aquifer to $2.1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$ at the beach face (Chaillou et al., 2016). The residence time for groundwater to transit through the system was estimated to be 32 days for a beach transect of 35 m (Chaillou et al., 2016). Even though groundwater-borne C accounts for less than 5% of the total DOC discharge, fresh groundwater here is clearly a pathway for DOC produced within the beach to reach the coastal ocean (Chaillou et al., 2016).

1.2.2 Sampling approach

Sampling was conducted from 18 May to 8 June 2013. Multi-level samplers were deployed (M_{1-7} ; Fig. 12C) along a ~ 35 m cross-shore transect of the beach face; stations were located at 0, 20, 22, 24, 26, 30, and 35 m from the shore. These stations were chosen to cover the intertidal zone and the underlying STE, where fresh meteoric groundwater comes in contact with recirculated seawater and discharges to the coastal embayment. Multi-level samplers consisted of 2.5 m PVC pipes with eight pores distributed vertically and connected to flexible Tygon® tubing, as described in [Martin et al. \(2003\)](#). These samplers were designed to collect porewater at 10, 30, 50, 80, 110, 150, 190, and 230 cm below the beach surface. Samplers were inserted at least two days before sampling to allow sediments around the samplers regain equilibrium. Porewaters were continuously pumped towards the surface using a peristaltic pump, and physicochemical parameters (temperature, dissolved oxygen saturation [DO], salinity) were directly measured using an on-line flow cell with a calibrated multi-parametric probe (600QS, YSI Inc.). After these parameters had stabilized, porewater samples were collected for measurements of CDOM, DOC, chlorophyll *a* (chl *a*), phaeopigments, and total dissolved trace metals (Fe and Mn) in a total extracted volume of ~ 80 mL. CDOM samples from stations M_1 , M_3 , M_4 , M_6 , and M_7 , were filtered onto $0.7 \mu\text{m}$ Whatman Polycap 75S filters and stored in pre-combusted glass bottles. DOC samples from all stations were filtered on pre-combusted Whatman GF/F $0.7 \mu\text{m}$ filters, stored in baked vials, and acidified with $25 \mu\text{L}$ of high purity 10% HCl. Samples for chl *a* and phaeopigments were filtered on Whatman GF/F $0.7 \mu\text{m}$ filters and stored at -80°C in the dark. Samples for total dissolved Fe and Mn were filtered onto $0.2 \mu\text{m}$ Whatman Polycap 75S filters, acidified with nitric acid, and stored at 4°C . The fresh and saline end-member concentrations of DOC ($N = 5$), and CDOM, chl *a*, phaeopigments, Fe, Mn ($N = 3$) were also measured. Samples from the fresh groundwater aquifer were collected in the manner described above from private and municipal water wells located

50 to 2000 m inshore of the cross-shore transect. Samples of deep bay water (~50 cm above the seabed) were collected by submersible pump from a small boat that was from 50 to ~900 m offshore in Martinique Bay; analyses were performed on board using an on-line flow cell and the multiparametric probe. All CDOM, DOC, and pigment data reported here are original, while the physicochemical data set was described in a companion paper ([Chaillou et al., 2016](#)).

1.2.3 Analytical methods

Chl *a* concentrations were estimated using the [Welschmeyer \(1994\)](#) method. Chlorophyll pigments were extracted for 24h in 90% acetone at 5°C in the dark without grinding. Phaeopigments were then analyzed on the same sample after acidification with 5% HCl. A measure of fluorescence was made on a Turner Designs fluorometer (10-005R) for chl *a* and after acidification for phaeopigments. The analytical error was estimated at 10%. The estimation of chl *a* degradation was calculated by the proportion of phaeopigments divided by the sum of chl *a* and phaeopigments ([Bourgeois et al., 2011](#); [Josefson and Conley, 1997](#)). Total dissolved Fe and Mn were analyzed in acidified and filtered porewater samples using a 5100PC Flame Atomic Absorption spectrophotometer (5100ZL Zeeman furnace). Analytical uncertainties were <5%. DOC samples were analyzed by high-temperature combustion (HTC) using a Total Organic Carbon (TOC) analyzer (TOC-Vcpn, Shimadzu) based on the method proposed by [Wurl and Tsai \(2009\)](#). Analytical uncertainties were <2% for concentrations higher than 1 mg L⁻¹.

1.2.3.1 Absorbance measurements and absorbance-derived indices (a_{375} , S_R , $SUVA_{254}$)

CDOM absorbance was measured with a Lambda 850 UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer) throughout the UV and visible spectra domains (230–800 nm) in quartz cuvettes with 1 cm and 5 cm path lengths to increase sensitivity. Freshly deionized water was used as a blank. Between each sample, the quartz cuvette was flushed first with HCl and then with Milli-Q water. Three absorbance indices were calculated as described in Table 3. The spectral absorption coefficient, $a_{CDOM}(\lambda)$, at 375 nm (a_{375}) was used as a tracer of CDOM absorption, as proposed by [Blough and Del Vecchio \(2002\)](#). Another parameter, the dimensionless slope ratio (S_R), was used as an indirect measure of the average molecular weight (MW) of DOM ([Helms et al., 2008](#)). Finally, $SUVA_{254}$ is a measure of the absorbance by mg of carbon present in the sample ([Weishaar et al., 2003](#)). This parameter is strongly correlated with DOM aromaticity and has been used to trace the lignin component of DOM in rivers ([Spencer et al., 2012](#)).

1.2.3.2 Fluorescence measurements and fluorescence-derived indices (BIX, FI)

All fluorescence measurements were made using a Varian Eclipse Fluorometer equipped with a 450W Xe lamp, double excitation, emission monochromators, and an extended red, high-sensitivity, multi-alkali photocathode photomultiplier tube (Hamamatsu Corporation, Bridgewater, NJ, USA) with slit width set to 5 nm for both excitation and emission monochromators and using a 0.1 s integration time. The 1 cm cuvette absorbance measurements were used to correct the fluorescence data for the inner filter effects. When the absorbance of a sample was higher than 0.3 at 254 nm, the sample was diluted to avoid saturating the fluorometer ([Miller et al., 2010](#)). Fluorescence spectra were collected at emission wavelengths (λ_{Em}) from 230 to 600 nm at 5 nm intervals and excitation wavelengths (λ_{Ex}) from 220 to 450 nm at 5 nm intervals. Freshly deion-

Table 3: Description and definition of optical indices used

Absorbance indices	Calculation	Description
Absorption coefficient at 375 nm - a_{375} (m^{-1})	According to the relationship $a_{CDOM}(\lambda) = 2.303A(\lambda)/l$, where $A(\lambda)$ is the optical density at wavelength λ (dimensionless) and l is the length of the cell used in the absorbance measurement (m)	Tracer of CDOM distribution (Blough and Del Vecchio, 2002)
Spectral slope ratio (S_R)	The ratio of the slope of the shorter wavelength region (275–295 nm) to that of the longer wavelength region (350–400 nm) using the non-linear regression technique described by Stedmon et al. (2000)	An indirect measure of the average MW of DOM, where low values ($0 < S_R < 1$) indicate higher MW and high values ($1 < S_R < 2$) indicate lower MW (Helms et al., 2008)
Specific ultra violet absorbance (SUVA) at 254 nm ($L\ mgC^{-1}\ m^{-1}$)	The sample UV absorbance at 254 nm divided by the DOC concentration measured in liters per mg C per m	A higher number is associated with greater aromatic content (Weishaar et al., 2003)
Fluorescence indices	Calculation	Description
Biological Index (BIX)	The ratio of the fluorescence intensity at an emission wavelength of 380 nm and the fluorescence intensity at an emission wavelength of 430 nm, from an excitation at 310 nm	Values between 0.8 and 1.0 correspond to freshly produced DOM of biological or microbial origin, whereas values below 0.6 are considered to contain little autochthonous OM (Huguet et al., 2009)
Fluorescence Index (FI)	The ratio of emission intensity at 450 nm to that at 500 nm, obtained with an excitation at 370 nm	FI values >1.9 are interpreted as indicating a predominance of autochthonous-derived organic matter, whereas FI values of 1.4 or less indicate DOM of terrestrial origin (McKnight et al., 2001)

ized water was used as a blank. All data were corrected for Raman and Rayleigh effects using freshly deionized water signals.

Examples of the fluorescence properties DOM in seawater, groundwater and porewater shown as excitation-emission matrix (EEM), are given in Figure 13. In this study, two different fluorescence intensity ratios were used to infer the relative contribution of autochthonous and allochthonous OM, as proposed by [McKnight et al. \(2001\)](#) and [Huguet et al. \(2009\)](#). The calculations are described in Table 3. The biological/autochthonous index, or BIX, was proposed by [Huguet et al. \(2009\)](#) to determine the autotrophic productivity of fluorescent CDOM in an estuarine system. The BIX value was influenced by the presence of a distinct fluorophore (β) in EEM spectra that was attributed to autochthonous biological activity, i.e., microbial components ([Burdige et al., 2004](#); [Coble, 1996, 2007](#)). A second fluorescence-derived index was also determined according to [McKnight et al. \(2001\)](#) for distinguishing CDOM derived from terrestrial and microbial sources. It is influenced by humic-like fluorophores and allows one to distinguish between microbially derived fulvic acids and terrestrially derived DOM. Figure 13 presents the EEMs associated with the coloured samples collected from sampler M₇ at different depths (from 80 cm to 230 cm) and EEMs of the groundwater and seawater end-members.

1.2.4 Multivariate analyses

Salinity is often used to discriminate the mixing zone as well as the freshwater and saline circulation cell in the STE ([Burnett et al., 2003](#); [Moore, 1996](#)). However, this discrimination does not provide sufficient information on the processes controlling the porewater chemistry in these zones. Here, an approach based on multivariate analysis was used to describe the distribution of the DOM pool not only based on salinity but also as a function of environmental parameters. The distribution of the environmental

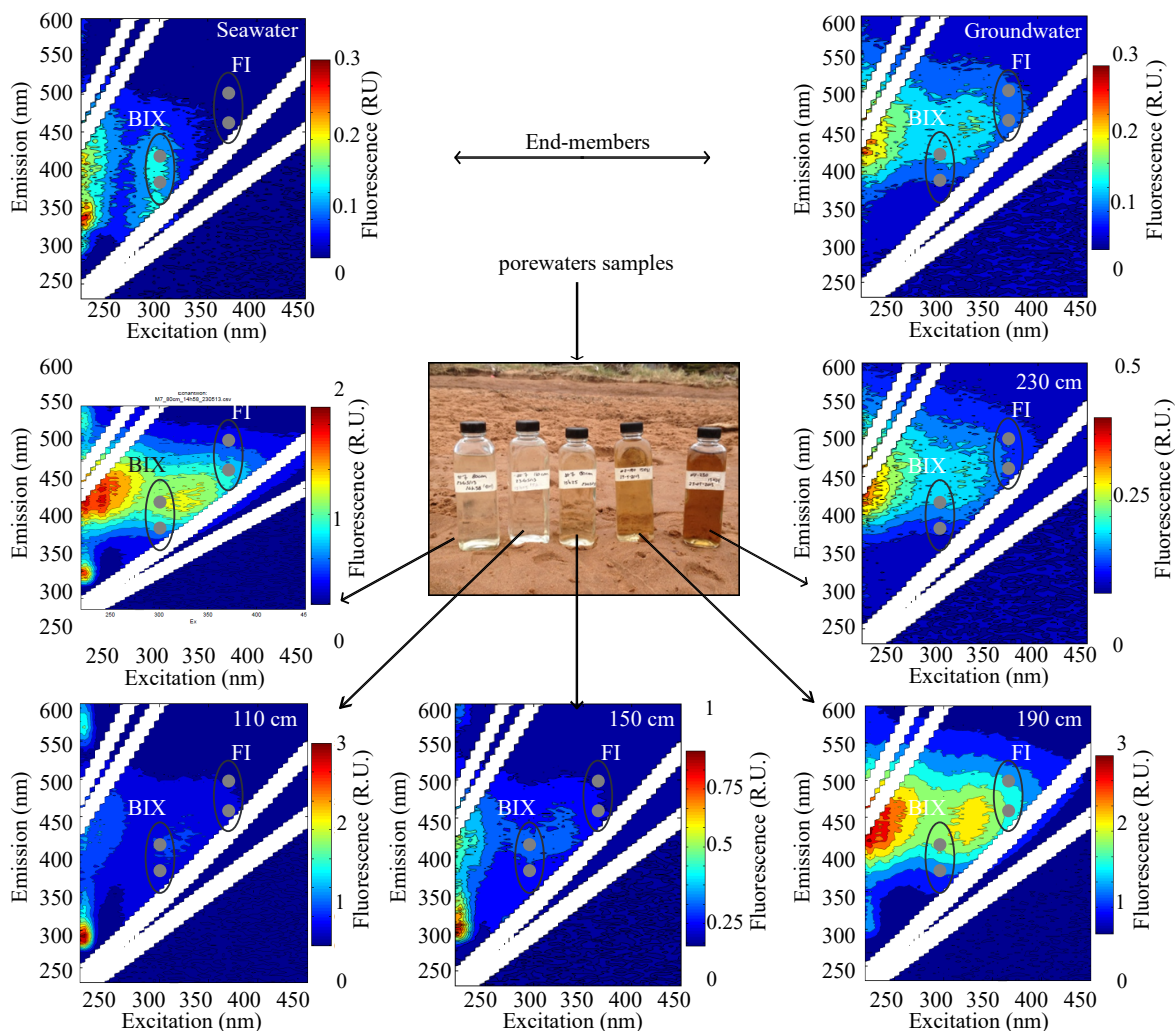


Figure 13: Examples of water colours and the associated EEMs of samples collected in seawater, groundwater, and from sampler M₇ at different depths (from 80 cm to 230 cm). R.U. means Raman Unit. Locations of emission intensities used to calculate FI and BIX are indicated (grey circles). The white bars indicate the positions of the 1st and 2nd order Rayleigh scattering bands.

parameters measured can provide insight into STE chemical heterogeneity as well as to the processes controlling porewater chemistry. [Seidel et al. \(2015\)](#) recently used this approach to explain variations in DOM composition depending on environmental conditions in tidal flat porewaters (Wadden Sea, Germany).

A redundancy analysis (RDA) was performed to assess which environmental factors significantly explained variations in the optical properties of DOM. The main axes (components) were constrained to be linear for the best combinations of the environmental variables ([Ramette, 2007](#)), and multiple regressions were used to model variations between environmental (explanatory) and optical (response) variables. The statistical significance of the RDA was tested with 1000 permutations (α level 0.05). The centered and scaled environmental data used for the RDA were temperature, salinity, dissolved oxygen, and total dissolved Mn and Fe (i.e., explanatory variables). DOC, chl a , and the five optical indices were used to define the DOM pool (i.e., response variables). To remove environmental variables that did not significantly explain residuals variations in the optical data, an automatic stepwise selection procedure was applied. Other variables (i.e., ammonium, pH; data not shown) were removed based on the output of the automatic forward selection procedure because they did not significantly explain any variations in the optical index ([Legendre and Legendre, 2012](#)). This procedure yielded a reduced RDA consisting of the environmental variables having the greatest effect on the variance in optical data. Statistical analyses were performed using the *ape* and *vegan* packages of the R software.

1.3 Results

Physicochemical parameters measured in June 2013 are the same as those presented in [Chaillou et al. \(2016\)](#). The distribution of salinity, dissolved oxygen saturation, and temperature in STE and end-members will be briefly described, but we will mainly fo-

cus on the distributions of DOC, fluorescence, and absorbance-derived CDOM indices.

1.3.1 End-member characteristics

End-member characteristics are summarized in Table 4. The salinity of groundwater in municipal and private wells, i.e., the fresh groundwater end-member, averaged 0.14 ± 0.09 , the temperature was 7°C , and DOC concentrations averaged 0.19 ± 0.03 mmol L^{-1} . Due to dark conditions, chl *a* and phaeopigments concentrations were null. CDOM concentration was low ($a_{375} = 0.76 \pm 0.25$ m^{-1}), with an SUVA_{254} value of 1.73 ± 0.57 $\text{L mgC}^{-1} \text{m}^{-1}$ and S_R of 0.80 ± 0.10 . Groundwater BIX and FI values were low, with values of 0.36 ± 0.03 and 1.30 ± 0.03 , respectively. The salinity of the seawater, i.e., the marine end-member, was 30.58 ± 0.30 and the temperature was approximately 11°C . Temperature increased during the day to a maximum of 12.4°C in the afternoon. DO saturation was $> 100\%$ due to wind and wave action, and DOC values were 0.14 ± 0.01 mmol L^{-1} . Seawater samples exhibited low concentrations of chl *a* (1.61 ± 0.24 $\mu\text{g L}^{-1}$) and phaeopigments (0.70 ± 0.32 $\mu\text{g L}^{-1}$). Absorbance-derived indices showed low concentrations of CDOM ($a_{375} = 1.42 \pm 0.50$ m^{-1}). SUVA_{254} values were high, with a mean value of 4.09 ± 1.64 $\text{L mgC}^{-1} \text{m}^{-1}$, and a slope ratio value, S_R , of 1.33 ± 0.49 . Seawater BIX and FI values were 1.13 ± 0.30 and 1.58 ± 0.54 , respectively.

1.3.2 Environmental conditions in the STE

The salinity ranged from 0.58 to 24 along the STE. The 2D profile revealed fresh groundwater with low salinity values in the deepest samples (< 5 ; Fig. 14A) and a narrow intruding saline circulation cell at the surface, with salinity values higher than 10 that decreased sharply beneath this surficial saline circulation cell. For example, salinity at M_6 was 12 in the upper 20 cm and dropped to 1 at 30 cm. This sharp vertical

Table 4: Average and standard deviation of DOC, chl *a* degradation, absorbance, and fluorescence indices of groundwater and seawater end-members

End-member	Groundwater	Seawater
N=5		
DOC (mmol L ⁻¹)	0.19±0.03	0.14±0.01
N=3		
Chl <i>a</i> degradation (%)	100±0.00	33.80±13.24
a ₃₇₅ (m ⁻¹)	0.76±0.25	1.42±0.50
SUVA ₂₅₄ (L mgC ⁻¹ m ⁻¹)	1.73±0.57	4.09±1.64
S _R	0.80±0.10	1.33±0.30
FI	1.30±0.03	1.58±0.54
BIX	0.36±0.03	1.13±0.30

gradient is characteristic of a microtidal beach system dominated by fresh groundwater discharge, where most of the STE is stratified (Heiss and Michael, 2014; Robinson et al., 2007b). A strong vertical decline in oxygen concentration was also observed below the saline circulation cell (Fig. 14B). At the depth of 110 cm, the porewater was suboxic, with DO around 20%, whereas the surficial saltwater was the most oxygenated layer (DO above 60% saturation). Total dissolved Fe concentrations ranged from 50 to 1700 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with the lower concentrations measured at the surface near the top of the beach (M₁; [Fe] < 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; Fig. 14C). The highest values were in the middle of the transect (M₄ and M₅), where hotspots of Fe concentrations were observed with values >1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (i.e., M₄ at 150 cm below the surface). Mn concentrations showed the same trends but with concentrations two orders of magnitude lower (i.e., 0 to 34 $\mu\text{mol L}^{-1}$; Fig. 14D).

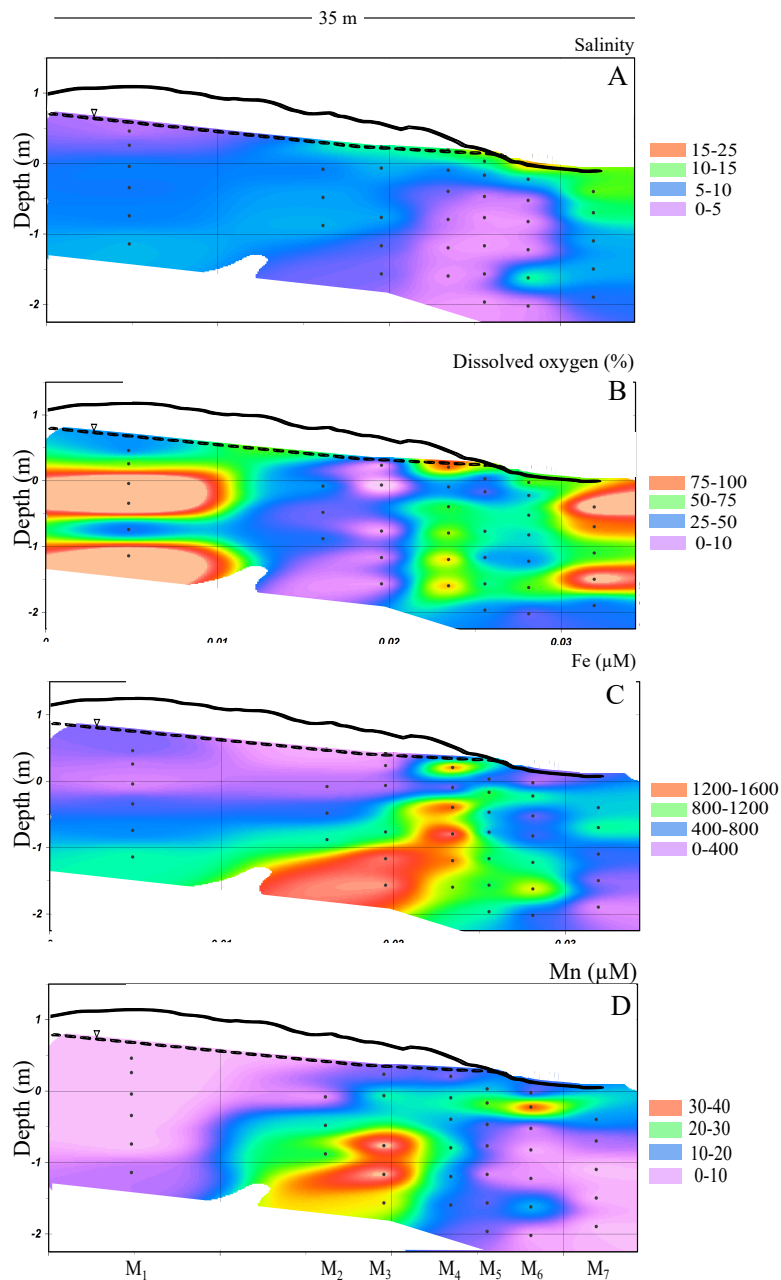


Figure 14: Cross-section of transect M_1 – M_7 (see Fig. 12C) showing the topography and distribution of (A) salinity, (B) dissolved oxygen saturation (%), (C) Fe and (D) Mn concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) in sediment porewater samples. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were determined by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers.

1.3.3 DOM in beach porewaters

DOC concentrations at M_1 and M_2 averaged 2.18 mmol L^{-1} with a maximum value of 6.18 mmol L^{-1} (Fig. 15A). DOC concentrations decreased toward the discharge area, even though the distribution was patchy with some hotspots (i.e., M_3 – M_4 : DOC ranged from 4.68 to $15.26 \text{ mmol L}^{-1}$ at 80 cm below surface). In the intertidal zone, DOC concentrations were also high relative to the marine end-member (from 0.54 to 1.86 mmol L^{-1}). Figure 15 presents the distributions within the cross-shore section of the STE, of DOC, % degradation of chl *a*, and the five optical indices calculated from the data. The a_{375} absorption coefficient varied greatly (from 0.60 to 14.2 m^{-1} ; Fig. 15B), with sharp horizontal and vertical gradients and maximum concentrations within the upper layer of the sediment. Hot spots of a_{375} values were found in the tidal zone, a few centimetres below the surface (~ 30 to 80 cm), with values ten times higher than those found for marine end-members (i.e., 10 m^{-1} and 1.42 m^{-1} , respectively). In the landward part of the transect, a_{375} values were also high near the surface ($> 5 \text{ m}^{-1}$). The values of chl *a* degradation estimated for each sample were also reported (Fig. 15C). Chl *a* concentrations were relatively low in the STE, and the proportion of degraded chl *a* was estimated to be 55% (i.e., M_5 , M_6 ; Fig. 15C). Below 80 cm depth, there were no chl *a* and phaeopigments due to the absence of light and the weak influence of tide and waves on the STE. SUVA_{254} values ranged from 0.10 to $7.97 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ and increased with depth (Fig. 15E), with the highest values in the deep landward portion of the transect (e.g., M_4 , M_6 , $\text{SUVA}_{254} > 5 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$). The lowest SUVA_{254} values ($< 0.20 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$) were observed below the tidal zone, i.e., at M_7 , in the freshwater lens. Finally, the slope ratio values were generally low ($S_R < 1.75$); most samples had $S_R < 0.75$ with maxima in the tidal zone (i.e., M_6 , M_7 , $1 < S_R < 2$; Fig. 15D). In the upper part of the STE, S_R values decreased with depth (from 1.15 at 50 cm to 0.40 at 190 cm).

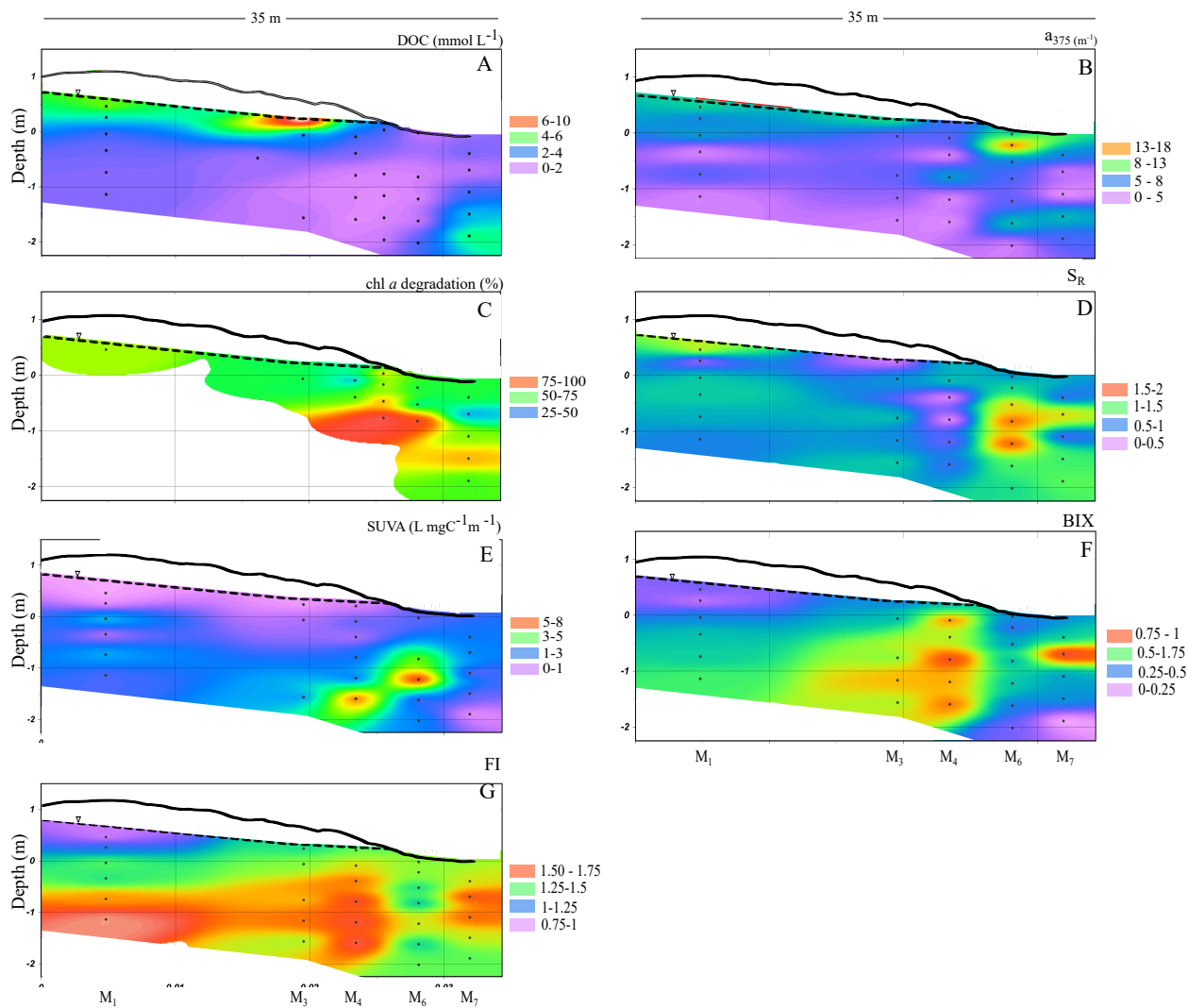


Figure 15: Cross-section of transect M_1 – M_7 (see Fig. 12C) showing the topography and distribution of (A) DOC (mmol L^{-1}), (B) a_{375} (m^{-1}), (C) chl a degradation (%), (D) S_R , (E) SUVA₂₅₄ ($\text{L mgC}^{-1} \text{m}^{-1}$), (F) BIX, and (G) FI in the sediment porewater samples. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were determined by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers.

To interpret EEMs, a focus on the FI and BIX indices was done. BIX (Fig. 15F) ranged from 0.31 to 0.99, with a mean value of 0.59 ± 0.14 and maximum values at the top of the intertidal zone (M_3 and M_5). The lowest values were measured a few centimetres below the surface at M_1 . The same pattern was observed for FI (Fig. 15G): it ranged from 0.80 to 1.80 (mean 0.86 ± 1.76), with high values (> 1.20) in the deep portion of the STE and maxima (~ 1.80) in the top of the intertidal zone (M_3 and M_4). The lowest values were measured in the highest part of the STE at M_1 . Figure 16 presents the distribution of DOC and optical indices made on the end-members with those made on the porewater samples across the salinity gradient. DOC and optical indices did not show clear trends relative to salinity. DOC and a_{375} exhibited higher concentration than the two end-members (Fig. 16A, B) whereas S_R , $SUVA_{254}$, BIX and FI indicated different character but no noticeable trends.

1.3.4 Link between optical properties and environmental variables based on multivariate analysis

The RDA model reflects the variations in the optical properties of DOM in response to variations in environmental variables in the STE. This approach was used to determine the driving factors that explain the complex optical index distribution of the DOM pool and to estimate the role of transport versus biogeochemical processes within the STE. Figure 17 presents the RDA results in a triplot, by plotting samples (points) and arrows representing environmental parameters (explanatory factors) and optical indices (response factors). Arrows represent the direction of the maximal variation, and vector lengths indicate the contribution to the variation in the data. The angles between arrows represent the correlation between the variables they represent. The environmental factors in the RDA model and the two first axes were significantly ($p < 0.01$) correlated with the variability in optical indices, with the first two axes explaining 87% of the variability in the optical indices. None of these environmental parameters dominated the

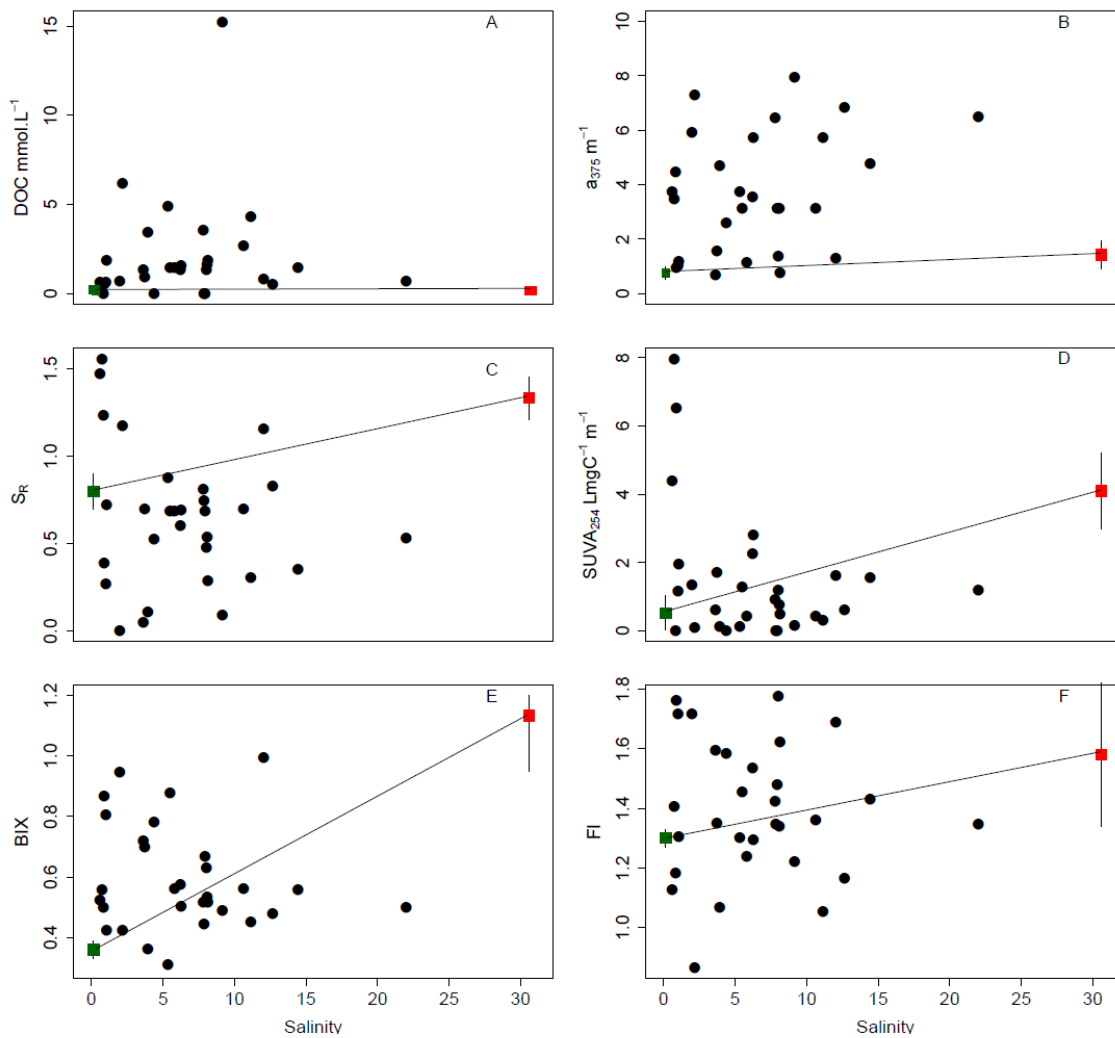


Figure 16: Relationship between DOC (mmol L⁻¹) and optical indices with salinity. The green squares are the mean groundwater end-member values and red squares are the mean seawater end-member values; lines represent the theoretical mixing boundary between the groundwater and seawater end-members.

multivariate similarity pattern among samples. The first RDA axis (RDA1; 62% of the explained variability) was mainly linked with total dissolved Fe and to a lesser extent with temperature. The second RDA axis (RDA2; 25% of the explained variability) was correlated with total dissolved Mn and salinity. Finally, the third axis (RDA3; 7% of explained variability, data not shown) was mainly correlated with DO saturation. The RDA model represents the variance of the DOM's optical index explained by environmental conditions. Optical indices are represented by red arrows. RDA1 was mainly associated with the FI and BIX fluorescence indices, which were closely linked to total dissolved Fe, and DOC, which was inversely correlated with Fe content. Finally, chl *a* and the absorption coefficient a_{375} were also associated with RDA1. The second axis, RDA2, was associated with changes in S_R and $SUVA_{254}$, i.e., DOM composition. These two optical indices are related to MW and aromatic content, which are dependent upon the origin of DOM, and also to the biogeochemical processes altering the DOM structure.

1.4 Discussion

In Martinique Beach, low oxygen conditions (20% saturation) and high DOC concentrations (mean value $1.31 \pm 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$) represented suitable conditions for biogeochemical reactions to occur, leading to changes in DOM concentrations and molecular composition due to degradation processes. Moreover, the absence of light and the strong water–rock interaction provided an ideal environment for the transformation and sorption onto mineral particles of terrestrially derived DOM without photochemical oxidation processes ([Kaiser et al., 2004](#)).

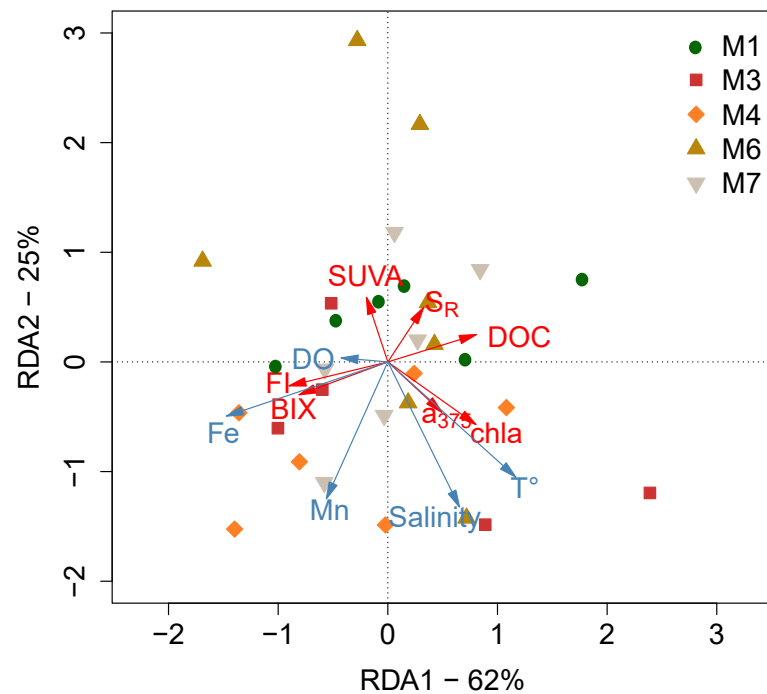


Figure 17: Redundancy analysis (RDA) based on environmental parameters (blue arrows) and optical indexes (red arrows). Arrows represent the direction of the maximal variation and the vector lengths are the contribution to the variation in the data. The angles between arrows represent the correlation between the variables they represent. Dots represent porewater samples in the STE.

1.4.1 Optical signatures of CDOM sources in the STE

As expected, the two end-members (i.e., fresh groundwater and marine water) presented contrasting DOM profiles (Table 4). Firstly, S_R values in groundwater end-members were relatively low (i.e., 0.80 ± 0.10), indicating high MW molecules that were associated with the presence of humic-like fluorophores (i.e., FI values < 1.4) and low BIX values (i.e., 0.36 ± 0.02) and showed no evidence of a microbial component. These values are in the range of FI and BIX values reported in groundwaters. [Birdwell and Engel \(2010\)](#), for example, reported a wider range of BIX values from cave and spring waters, with values ranging from 0.50 to 3.00, and [Lapworth et al. \(2008\)](#) showed a large range of FI values varying between 0.50 and 2.50, depending on the water table level. The values of DOC-normalized absorbance at 254 nm, $SUVA_{254}$, were in the range of those reported for groundwater and rivers dominated by groundwater inputs ([Chapelle et al., 2012](#); [Shen et al., 2015](#); [Spencer et al., 2008, 2012](#)). All these optical indices (i.e., S_R , $SUVA_{254}$, FI, and BIX) were thus typical of those reported for DOM in groundwater and dark environments, and reflect the groundwater-borne DOM signature of the aquifer. Only a few of the samples collected in the STE exhibited the same signature as the groundwater end-member, suggesting the DOM pool changes when the fresh groundwater transited from the Permian aquifer to the beach. Secondly, in marine end-members, S_R values were higher than in their groundwater counterparts, indicating lower MW molecules associated with the presence of biological compounds (mean BIX value = 1.13 ± 0.30). $SUVA_{254}$ values were higher in marine samples than in groundwater end-members, and this was associated with the occurrence of aromatic contents often linked to terrestrial compounds. High $SUVA_{254}$ values could be associated with surface runoff or alterations of CDOM due to physical processes in marine water ([Asmala et al., 2014b](#)). $SUVA_{254}$ values reported in the literature vary widely from site to site in the coastal environment. For example, [Asmala et al. \(2014a\)](#) reported high $SUVA_{254}$ values in river discharge ($5.03 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$) while [Dixon et al. \(2014\)](#) re-

ported $SUVA_{254}$ values between 2.8 and 3.8 $L\ mgC^{-1}\ m^{-1}$ in an estuary (Neuse River Estuary, North Carolina, USA). In our study, the surface samples presented $SUVA_{254}$ values close to those reported for coastal systems.

1.4.2 From the aquifer to the coastal ocean

DOC data (Fig. 16A) clearly showed an addition from sediments comparing to the DOC measurements in groundwater and seawater end-members. This supports the idea that carbon porewater content was not simply the result of dilution by fresh groundwater and seawater in the STE of Martinique Beach. This distribution was already observed at this site by [Chaillou et al. \(2016\)](#) and suggests the presence of a permanent production, or input, of DOC throughout the groundwater flow path over the year. The origin of this DOC is not yet well known. In addition to fresh and marine end-members, the hydrolysis of particulate organic carbon (POC) and the release of DOM from reduced metal oxides are potential sources of DOC; this has been observed in other tidal flat sediments ([Reckhardt et al., 2015](#); [Seidel et al., 2014](#)). Based on the $\delta^{13}C$ signatures of DIC in beach groundwaters and the old-age horizon POC content, [Chaillou et al. \(2016\)](#) proposed that the buried carbon-rich soil is a potential source of the DOM pool. They noted the addition of ^{13}C -depleted DIC, with values at -30 and -34‰, along the STE, which should be similar to the organic matter from which it is derived, including buried organic-rich horizons with $\delta^{13}C$ values varying between -32 and -34‰. As was the case with DOC, a_{375} values (Fig. 15B) indicate that there is CDOM production in the landward part of the STE (i.e., M₁, M₃, and M₄, 50–80 cm depth), with S_R values lower than groundwater samples (Table 4). This is concomitant with FI values (Fig. 15G), and suggests the presence of terrestrially derived organic matter. This also suggests in situ production of the high MW CDOM fraction in the system, which is in agreement with the hydrolysis of old-age POC ([Komada et al., 2012](#); [Kowalczyk](#)

et al., 2009; Weston et al., 2006). In the downstream part of the STE, low DOC and high BIX values (Fig. 15A, F) indicated heterotrophic degradation of DOC and the presence of organic matter with an autochthonous origin (i.e., microbial production). It was not possible to discriminate which of these two processes was the main source of DOM. Only isotopic investigations of DOC can provide further insight into the origin of porewater DOC and DOM. Whatever its origin, DOM produced locally was transported seaward by groundwater flow. This local production may significantly increase the exported fluxes of DOC by groundwater discharge at the beach face. Based on groundwater end-members flow and the fresh groundwater flow estimated in the beach, local production could account for ~15% of the total DOC exported to seawater (Chailou et al., 2016). The behaviour of these compounds within the STE will control the reactivity of the exported CDOM.

1.4.3 Relationship between DOM parameters within the STE

The relationships between DOM characteristics (i.e., DOC, chl *a*, and optical indices) are often used to reveal the biogeochemical source and processing of organic matter through physical and biogeochemical conditions of surface estuaries. For example, the absorption coefficient of CDOM (a_{CDOM}) has been used as a proxy for DOC in rivers and the coastal ocean (Fichot and Benner, 2011; Spencer et al., 2012; Stedmon et al., 2003; Yamashita et al., 2008). The relationship between DOC and a_{CDOM} was based on the assumption of the conservative behaviour of these parameters along a salinity gradient, (i.e., invariant proportion of CDOM in the DOC pool). However, a decoupling and nonlinear correlation between DOC and CDOM occurs in many environments, depending on mixing, photochemical oxidation, and microbial degradation (Nelson et al., 1998; Del Vecchio and Blough, 2004; Nelson and Siegel, 2013; Skoog et al., 1996). In the Martinique Beach STE, there was no significant relationship between the optical

indices of DOC and CDOM. For both DOC and CDOM, absorbance and fluorescence-derived indices showed clearly different behaviours along the transect (Fig. 16B-F). This was not unexpected because CDOM distribution in STEs results from a complex interaction of variables related to physical mixing, biogeochemical processes, and water–rock interactions. These behaviours of CDOM have already been reported in certain surficial systems where flocculation, photobleaching, microbial production and turbidity are important processes that control CDOM behaviour (Kowalczyk et al., 2003; Rochelle-Newall et al., 2014). Firstly, microbial degradation could be responsible for the removal of lignin and other components of CDOM as well as for the production of specific DOM (Inamdar et al., 2011; Kaiser et al., 2004). Microbial degradation leads to changes in the optical properties of CDOM by the ability of heterotrophic bacteria to degrade high MW DOM and also to produce new CDOM (Asmala et al., 2013; Chapelle et al., 2009). In our study, the presence of microbial production is suggested by the BIX indices. The low signal of compounds derived from microbes was due to 1) the strong presence of terrestrial compounds and 2) the rapid turnover of freshly produced CDOM due to the highly active environments (Rusch et al., 2000). However, the concomitant occurrence of high DIC concentrations (Chaillou et al., 2014, 2016), elevated concentrations of reduced species such as Fe and Mn, and the low oxygen saturation as well as high DOC concentrations (mean value = 1.31 ± 0.91 mmol L⁻¹) support the idea of active anaerobic microbial degradation of the DOM pool. This is also supported by the significant correlation between the BIX indices and dissolved Fe, as shown by the RDA results (Fig. 17). Nevertheless, it is unclear if the correlation between BIX and dissolved Fe is related to the reduced conditions that favoured heterotrophic degradation or if the relationship is due to the interaction between Fe and CDOM. Secondly, the effect of CDOM–particle interactions in STEs can significantly contribute to CDOM removal (Asmala et al., 2014a; Shank et al., 2005; Sun et al., 2014). Here, S_R indices—and to a lesser extent $SUVA_{254}$ indices—exhibited a removal

process in brackish waters of the STE (Fig. 16C-D). The significant relationship between S_R and $SUVA_{254}$ values in our samples ($p < 0.05$; data not shown) and the RDA analysis (Fig. 17) highlighted the link between these two optical parameters along the transect. According to the RDA results, the increase of S_R and $SUVA_{254}$ (i.e., from high MW CDOM compounds with low aromaticity to low MW CDOM compounds with high aromaticity) was inversely correlated to dissolved metals, particularly total dissolved Mn. These results suggest that the high concentration of total dissolved metals may have played a role in the removal process of CDOM compounds (i.e., S_R and $SUVA_{254}$). DOM may be bound to metal-oxides in the oxic layer leading to a buried phase of high MW and humic DOM. This is also supported by the significant correlation of the RDA results between FI and total dissolved Fe (Fig. 17). An increase in FI values, even by 0.1 unit, could suggest that humic compounds were removed from the systems, as shown by [McKnight et al. \(2001\)](#). In marine sediments as well as in soil horizons, metal oxides, and especially Fe oxides, promote OM preservation through co-precipitation of OC and iron ([Barber et al., 2014](#); [Lalonde et al., 2012](#); [Wagai and Mayer, 2007](#)). The RDA results highlight the negative correlation between DOC and dissolved Fe (Fig. 17). In the STE, DO saturation is low (20%), enhancing the reductive dissolution of Fe oxides and inducing high dissolved Fe concentrations (Fig. 14B-C). However, in such a system, where tides, water table fluctuations, storms, and swash induce transient behaviours of the recirculating cell and the associated mixing zone ([Abarca et al., 2013](#); [Heiss and Michael, 2014](#); [Robinson et al., 2007a](#)), redox oscillations are probably strongly involved in the heterotrophic degradation of organic matter, as is the case in coastal sediments ([Sundby, 2006](#), and reference therein). Because the sorption of CDOM on metal oxides is highly reversible under similar conditions of sorption ([Kaiser and Guggenberger, 2000](#); [Lalonde et al., 2012](#)), these redox oscillations could lead to a constant phenomenon of trapping/releasing of DOM and consequently affect the optical indices of CDOM.

1.4.4 CDOM behaviour in a microtidal STE

Figure 18 is a conceptual model of the behaviour of DOM in an STE. As previously proposed to describe the connection between soil and groundwater, the hydrological connectivity between groundwater and ocean through sandy beaches drives the lateral segregation of organic molecules (see the regional chromatographic model of [Shen et al., 2015](#)). Groundwater-borne DOM originates from the percolation of rain through the soil to the aquifer and thus has a terrestrial signature. As groundwater transits, groundwater-borne DOM may be transformed by three dominant processes: POC hydrolysis, microbial degradation, and sorption/desorption onto metal oxides. These processes concomitantly produce/trap high MW and lignin-enriched compounds and microbial autochthonous compounds. Regardless of the process, most of the high MW DOM compounds seem to be trapped in the STE and do not reach the overlying coastal waters. In contrast to the literature on beach systems, there is little evidence here of the occurrence of biological compounds of marine origin within the whole system, even in the recirculation cell where tides and waves continuously force seawater to infiltrate and recirculate in the system. As previously modelled by [Abarca et al. \(2013\)](#) and [Robinson et al. \(2007b\)](#), microtidal STEs with high fresh groundwater discharge have limited mixing with seawater because of low seawater infiltration and the narrow recirculating seawater cell. The distribution of both chl *a* and phaeopigments at the top of the intertidal zone agreed with weak marine particle infiltration into the STE system (Fig. 15C). The temperature as well as the sampling period may explain the low productivity conditions at the time of sampling, but the site-specific hydrogeological context also appeared to limit the input of marine compounds into the system. Whether the terrestrial-marked DOM that occurs within the discharge zone is bioavailable remains an open question that is still being debated ([Bianchi, 2011](#); [Burdige, 2005](#)).

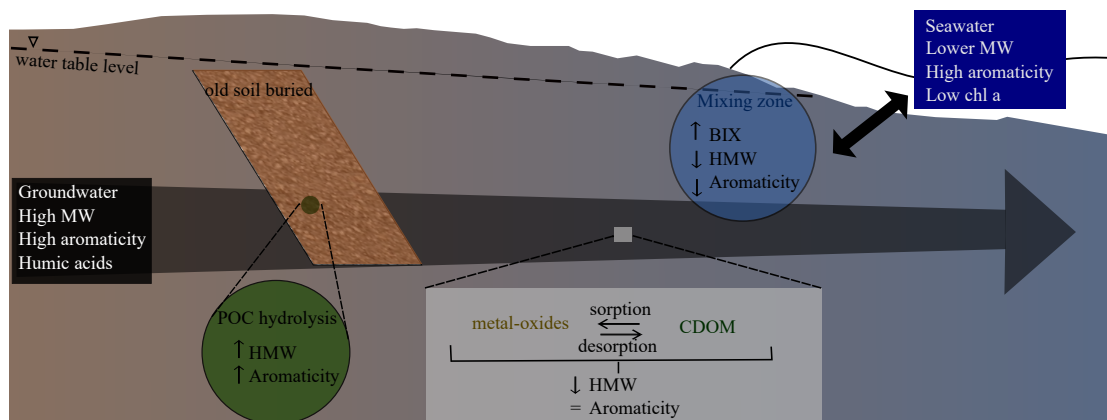


Figure 18: Schematic representation of CDOM behaviour through the subterranean estuary.

1.5 Conclusion

This study has provided a snapshot of CDOM behaviour and characteristics through the STE of Martinique Beach using the optical properties of CDOM. Optical indices are a useful tool to study CDOM behaviour in aquatic environments. However, interpretation should be done with caution since the biogeochemical environment may strongly influence changes these indices. Marine and groundwater end-members were significantly different, but CDOM along the STE is clearly not simply the result of end-member dilution. Thus DOC and CDOM are transformed in the complex and dynamic system. Coupled with RDA analysis, optical indices gave better insight than univariate interpretation and revealed a relationship between optical parameters and redox conditions. Thus, DOM transformations may be attributed to several processes. The hydrolysis of an old buried soil may be responsible for the production of DOM with high MW that enhanced the CDOM's terrestrial signature. Our results also showed that microbial production that occurred along the groundwater flow path (BIX values >0.9) could also have been a source of DOM. Finally, RDA results revealed that metal oxides played a role in DOM trapping. The trapping/releasing of DOM within this dynamic system

has implications in the STE's characteristics. Future investigations of DOC and Fe interactions will improve our understanding on the role of Fe-rich coastal systems in terrestrial OM preservation. This study illustrated the coupling between CDOM and biogeochemical conditions, particularly with metal oxides. Marine-derived particulate solutes are considered to be the main source of DOC in tidal sands. Our study showed that the STE could also be a source of terrestrial DOM to the coastal ocean and that biogeochemical transformation pathways in the STE may increase the export of terrestrial DOM.

Acknowledgement

The authors thank Gwendoline Tommi-Morin and Laurent Gosselin for their assistance in the field, Frederike Lemay-Borduas for help producing Figure 12 and for valuable input in the field, Philippe Massicotte for treatment of fluorescence data, Claude and Kathia Bourque for allowing access to their beach and Laure Devine revised the English phrasing. The authors are grateful to the three anonymous reviewers and the associate editor for their helpful comments that improved this manuscript. This research was supported by the Canada Research Chair Program, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada to G. Chaillou, and the Université du Québec à Rimouski (UQAR). Partial funding was provided by EnviroNorth and Québec-Ocean to M. Couturier. All the data resulting from this study are available from the authors upon request (Mathilde.Couturier@uqar.ca).

ARTICLE 2

TRANSFORMATIONS DE L'AZOTE LE LONG D'UN ESTUAIRE SOUTERRAIN BORÉAL

Nitrogen transformations along a shallow boreal subterranean estuary

Mathilde Couturier^{1,2}, Christian Nozais², Alexandra Rao³, Gwendoline Tommi Morin^{1,2},
Maude Sirois^{1,3}, Gwénaëlle Chaillou^{1,2}

¹ Canada Research Chair on the Geochemistry of Coastal Hydrogeosystems, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec, G5L3A1

² Département de Biologie, Chimie et Géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L3A1

³ Institut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, 310 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1

Couturier M., C. Nozais, A. Rao, G. Tommi-Morin, M. Sirois, G. Chaillou. Nitrogen transformations along a shallow subterranean boreal estuary, *Biogeosciences Discussion*, doi:10.5194/bg-2016-535, soumis le 5 décembre 2016

Contribution des auteurs

En tant que premier auteur ma contribution à ce travail fut l'essentiel de la recherche sur l'état de l'art, les prélèvements et l'analyse des échantillons (avec Gwénaëlle Chaillou, Maude Sirois et Gwendoline Tommi-Morin), l'analyse de données ainsi que la production de figures. J'ai écrit la première version et tous les auteurs ont contribué à la version finale.

Communications

M.Couturier, C.Nozais, G.Chaillou (2015). Nutrient cycling along a subterranean estuary and the discharge zone. *13th IEBS, International Estuarine Biogeochemistry Symposium*, Bordeaux, France. Présentation orale

Résumé

Les transformations des composés chimiques des aquifères jusqu'aux océans côtiers sont des processus majeurs contrôlant les quantités de nutriments exportés à l'océan côtier. Dans les environnements nordiques où les données sont encore très succinctes, il est essentiel de déterminer les processus et les sources qui affectent les nutriments à l'échelle locale afin d'estimer des flux de nutriments rigoureux à l'échelle du globe par les décharges d'eaux souterraines. Dans cette étude, les voies de transformation des espèces azotées ont été examinées le long d'un estuaire souterrain d'une plage boréale située aux Îles de la Madeleine (Québec, Canada). Cette étude se base sur la distribution verticale et horizontale des nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonium (NH_4^+), azote organique dissous (DON) et azote total dissous (TDN), mesurés sur quatre saisons printanières (juin 2011, 2012, 2013 et 2015). A cette période de l'année, la recharge de l'aquifère est maximale due à la fonte des neiges. Les eaux douces souterraines de l'aquifère apportent des fortes concentrations de NO_x et DON à l'estuaire souterrain alors que les apports des eaux de mer sont très limités. Un comportement non-conservatif est observé lors de l'écoulement menant à une faible teneur en NO_x et à une teneur élevée en NH_4^+ des eaux souterraines dans la zone de décharge. Le temps de résidence élevé (~ 82 jours) des eaux souterraines dans l'estuaire souterrain, combiné à des conditions appauvries en oxygène et de fortes concentrations en carbone engendrent un environnement favorable pour des processus de transformation de l'azote. Ces conditions entraînent une dénitrification hétérotrophique et une production d'ammonium. Les flux d'azote entrant et sortant de l'estuaire souterrain ont été estimés pour évaluer l'effet de ces transformations sur le transport de l'azote. Les eaux douces souterraines apportent $37,54 \text{ mol an}^{-1}$ par mètre linéaire de NO_x et $63,57 \text{ mol m}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de DON à l'estuaire souterrain. Les apports de NH_4^+ sont négligeables. Cependant l'exportation d'azote à l'océan côtier est dominée par le NH_4^+ et le DON grâce aux transformations le long de l'estuaire souterrain. Avec un flux de $42,80 \text{ mol m}^{-1} \text{ an}^{-1}$, le NH_4^+ représente 99% de l'azote inorganique dissous exporté à l'océan côtier. Les flux d'azote exportés à l'océan ($88 \text{ mol m}^{-1} \text{ an}^{-1}$) étant plus faibles que les apports par les eaux souterraines ($102 \text{ mol m}^{-1} \text{ an}^{-1}$), l'estuaire souterrain peut être considéré comme un puits d'azote. Les transformations biogéochimiques le long de l'estuaire souterrain mènent ainsi à une perte d'azote pour l'océan côtier.

Summary

The transformations of chemical constituents in subterranean estuaries (STE) control the delivery of nutrients from aquifers to the coastal ocean. It is important to determine the processes and sources that affect nutrient concentrations at a local scale in order to accurately estimate global nutrient fluxes via submarine groundwater discharge (SGD), particularly in boreal environments, where data are still very scarce. Here, the biogeochemical transformations of nitrogen (N) species were examined within the STE of a microtidal boreal sandy beach located in the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada). This study reveals the vertical and horizontal distribution of nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonia (NH_4^+), dissolved organic nitrogen (DON) and total dissolved nitrogen (TDN) measured in beach groundwater during four spring seasons (June 2011, 2012, 2013 and 2015) when aquifer recharge is maximal after snow melt. Inland groundwater supplied high concentrations of NO_x^- and DON to the STE, whereas inputs from seawater were limited. Non-conservative behaviour was observed along the groundwater flow path, leading to low NO_x^- and high NH_4^+ concentrations in the discharge zone. The long residence time of groundwater within the beach (~82 days), coupled with oxygen-depleted conditions and high carbon concentrations created a favourable environment for N transformations such as heterotrophic denitrification and ammonium production. An estimate of SGD fluxes of N was determined to account for biogeochemical transformations within the STE. Fresh inland groundwater delivers $37.54 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$ of NO_x^- and $63.57 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$ of DON to the STE, and NH_4^+ input was negligible. But the N load to coastal waters is dominated by NH_4^+ and DON due to N transformations along the flow path. NH_4^+ represents 99% of the DIN flux to coastal waters, at $42.80 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$. As N fluxes to the coastal bay ($88 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$) are slightly lower than N fluxes from fresh inland groundwater ($102 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$), the STE appears to be a sink of terrestrially-derived N. The net transformations of N in the STE led to N removal along the groundwater flow path.

2.1 Introduction

Land–ocean interfaces are critical transition zones that may affect the ecology and quality of coastal ecosystems (Schlacher and Connolly, 2009). Chemical constituents in submarine groundwater discharge (SGD) are now widely recognized to have a significant impact on coastal ecosystems (Knee and Jordan, 2013; McCoy and Corbett, 2009; Null et al., 2012; Slomp and Van Cappellen, 2004). SGD is conventionally defined as “any flow of water out across the seafloor without regards to its composition and its origin” (Burnett et al., 2006). Thus, before entering coastal waters, fresh groundwater travels through the shallow subterranean estuary (STE) (Moore, 1999), a region where mixing between fresh and marine groundwater promotes biogeochemical processes that can lead to rapid changes in nutrient concentrations and induce non-conservative input or removal (Gonneea and Charette, 2014). The STE supports extensive chemical reactions near the discharge interface and is often assumed to be a non-steady-state system (Kroeger and Charette, 2008). Continental factors (e.g., local hydrogeology, recharge, precipitation) as well as marine factors (e.g., tidal and wave pumping, hydrography, and density) induce temporal and spatial variability in biogeochemical conditions (see Santos et al., 2012a and references therein). The mixing zone is subject to oscillating conditions, with rapid changes in oxygen saturation, redox potential, and organic matter input controlled by tidal stage and amplitude as well as seasonal water-table fluctuations (Abarca et al., 2013; Heiss and Michael, 2014; Robinson et al., 2014). These physical processes are likely to impact the distribution and biogeochemical reactivity of many dissolved constituents (Beck et al., 2007; Kroeger and Charette, 2008). In this context, the STE can either be a source of nutrients or act as a barrier and limit nutrient discharge to coastal environments. Assessing the role of the STE in nutrient transformations is crucial to better quantifying global chemical fluxes via SGD (Moore, 2010a). Rivers have long been considered the main conveyors of N to the

ocean (Seitzinger et al., 2005 and references therein). Beusen et al. (2013) recently provided evidence that SGD also plays an important role in regional and global marine N cycles. N loads from SGD to near-shore ecosystems were estimated to be 4 Tg N y^{-1} (Voss et al., 2013), and the role of SGD in coastal eutrophication has also been demonstrated (Valiela et al., 1990). These N loads may be an important factor in the development of harmful algal blooms in coastal waters (Anderson et al., 2008; Glibert et al., 2014). Fresh groundwater is often rich in nutrients and other materials from anthropogenic inputs due to coastal development (agriculture, urbanization) (Howarth and Marino, 2006; Null et al., 2012; Rocha et al., 2015), and models predict a 20% increase in N loads from SGD within the next few decades due to coastal development (Beusen et al., 2013). Estimates of SGD nutrient loads to the coastal ocean have often been based on nutrient concentrations in fresh groundwater, with the assumption that nutrient transport through the STE is conservative (Burnett et al., 2006). However, numerous studies have demonstrated that concentrations of dissolved N change throughout the STE because of biological and chemical reactions (Beck et al., 2007; Loveless and Oldham, 2010; Moore, 2010a; Robinson et al., 2007a; Santos et al., 2009). Variations in oxygen and organic matter input along the hydraulic gradient lead to a combination of heterotrophic processes that can enhance or attenuate the export of N to the coastal ocean (Santoro, 2010). For example, in the Gulf of Mexico (Turkey Point, Florida), the STE acts as a source of ammonium because remineralization of marine organic matter through the STE provides nutrients to the SGD exported to the embayment (Santos et al., 2008). In Waquoit Bay (Cape Cod, Massachusetts), Kroeger and Charette (2008) demonstrated that ammonium accumulates in the STE because remineralization of organic matter transported by marine and fresh groundwater outpaces nitrification. In contrast, based on the N attenuation observed in a shallow STE due to denitrification processes (Cokburn Sound, Australia), Loveless and Oldham (2010) calculated nitrate loads to coastal waters that were 1–2 times lower than previous esti-

mates based on nutrient concentrations from fresh groundwater. As these studies show, ignoring non-conservative mixing can lead to an over- or under-estimation of nutrient loads to coastal waters (Beck et al., 2007). STEs are transient systems where steady state, and thus the sequence of redox reactions, are rarely achieved (Sundby, 2006). In transient systems, diagenetic reactions reflect redox oscillations and environmental conditions far from steady state. Redox oscillations, with alternating oxic and anoxic conditions in sediments, allow coupled nitrification–denitrification to take place in the same location within the sediment (Aller, 1994). Alternative pathways of nitrate reduction, such as dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) and ANAMMOX, have also been reported in the STE (Erler et al., 2014; Kroeger and Charette, 2008; Rocha et al., 2009). Many of these processes transform dissolved inorganic nitrogen (DIN) and dissolved organic nitrogen (DON) along the groundwater flow path. This N can then be exported to the coastal ocean or removed by denitrification. Martinique Beach, located in the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada) in the southern limit of the boreal climatic zone, contains a boreal STE that is exposed to little or no external contamination. Because climate and hydrology change rapidly in this environment, the role of boreal STEs remains to be accurately elucidated (Hinzman et al., 2005), and studies in these cold environments are scarce. The objective of this four-year study was to evaluate the sources and pathways of N transformations in a microtidal STE that modify the groundwater dissolved N pool, including inorganic (nitrate, nitrite, ammonium) as well as organic (DON) forms of N. DON is generally assumed to be from natural rather than anthropogenic sources and is often neglected (Hansell and Carlson, 2014). Nevertheless, DON concentrations can be high in SGD and should be considered (Kroeger et al., 2007; Santos et al., 2014). In addition, SGD fluxes of N species were estimated to evaluate the potential impact of this boreal STE on the local coastal embayment.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Study area

Martinique Beach is located on the main island of the Îles-de-la-Madeleine archipelago in the Gulf of St. Lawrence (Québec, Canada; Fig.19). The Martinique Beach system originates from a recent transgression sequence. Rapid rates of sea-level rise along the Atlantic coast of Canada over the middle to late Holocene buried the unconfined Permian sandstone aquifer that is now covered by tidal sediment (Gehrels, 1994; Scott et al., 1995a,b). The site undergoes semi-diurnal tides with a mean range of 0.8 m and a maximum range of 1.7 m during spring tide. The archipelago has no rivers, thus the aquifer recharge is only from rain and snow, with the highest recharge during spring snowmelt. The mean yearly recharge is about 230 mm (Madelin'Eau, 2004). Because groundwater constitutes the only source of drinking water in the archipelago, the hydrogeology is well known and the aquifer constantly monitored (Chaillou et al., 2012; Madelin'Eau, 2007, 2009, 2011). Since anthropogenic pressures like urbanization and agriculture are limited on the archipelago, the main sources of N contamination are from residential and recreational areas. Therefore, Martinique Beach is an ideal system in which to study N transformations in a boreal microtidal subterranean estuary. The Martinique Beach STE acts as a shallow unconfined aquifer at the nearshore limit of the Permian Aquifer; it releases both fresh and recirculated saline groundwater to the coastal embayment (Chaillou et al., 2016). It is a low-energy beach under a microtidal regime (Jackson et al., 2002; Masselink and Short, 1993). The upper meters of the beach consist of marine sands with a median particle size of 0.30 mm (silt content <5%), mainly composed of quartz (95%). The hydraulic conductivity of this sedimentary unit is about $11.40 \pm 4.40 \text{ m d}^{-1}$ (Chaillou et al., 2016). Lower hydraulic conductivity was measured in the underlying sandstone aquifer ($K \sim 1.80 \text{ m d}^{-1}$; Madelin'Eau,

2007), which is composed of fine silicate and aluminosilicate sands with Fe-coated silicate grains (Chaillou et al., 2014). These two layers are organic-poor (total organic carbon [TOC] < 0.20% weight percent (w.t.) and total nitrogen [TN] < 0.10% w.t.; Chaillou et al., 2014). In the landward part of the beach, however, an old-age soil horizon dated to ~900 B.P. (^{14}C dating; Juneau, 2012) occurs a few centimeters below the beach surface. This horizon is carbon-rich (TOC > 20% w.t.) but has a low nitrogen content (TN < 0.50% w.t.; Chaillou et al., 2014). Based on Darcy's law, Chaillou et al. (2016) estimated a fresh inland groundwater flow rate (Q_{inland}) of $1.75 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at the landward boundary of Martinique Beach. The fresh groundwater flow rate through the beach face (Q_{beach}), from the landward part to the intertidal zone were also estimated assuming an isotropic system in which vertical and horizontal flows are uniform. This mean Q_{beach} is $2.41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and represents about 25% of the total volumetric SGD flux (fresh + marine) to the coastal waters (Chaillou et al., 2016).

2.2.2 Groundwater sampling

Sampling was carried out in June 2011, 2012, 2013, and 2015 along a 50 m cross-shore transect. In 2011 and 2012, groundwater samples were collected in the landward part of the STE. In 2013 and 2015, we focused on the intertidal and discharge zone, where fresh meteoric groundwater comes in contact with recirculated seawater. Groundwater was conducted with multi-level samplers in 2.5 m long PVC pipes (Fig. 19), similar to those described by Martin et al. (2003). Groundwater was obtained at 10, 30, 50, 80, 100, 150, 190, and 230 cm below the beach surface. Samplers were re-inserted at the same locations each year using DGPS coordinates. To allow sediments around the samplers to reach equilibrium, sampling started two days after their insertion. Groundwater was collected using a peristaltic pump, and physicochemical parameters (pH, temperature, oxygen, salinity) were measured directly using an on-line flow cell with

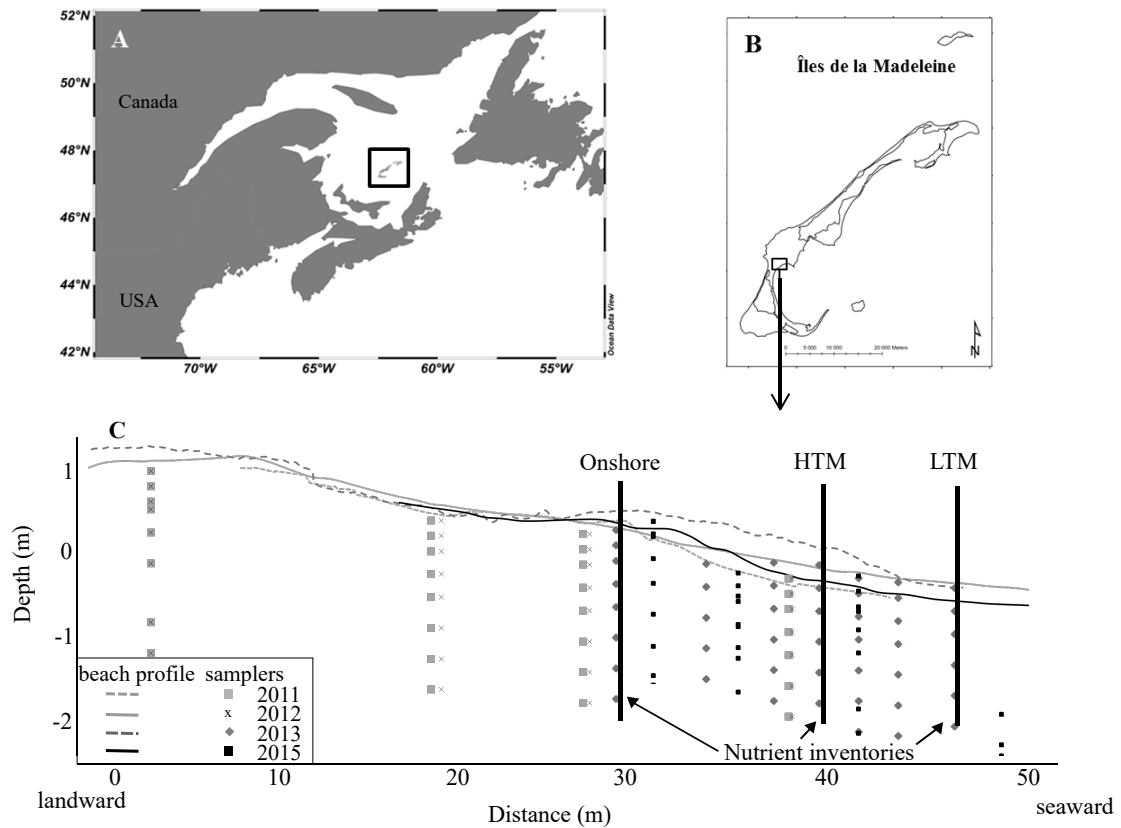


Figure 19: Location of the study site in the Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada) (A,B) and beach profile, locations of sampling sites and inventory calculations (2011–2013, 2015) along the sandy beach transect. Inventories were calculated in 2013 at samplers onshore, at the high tide mark (HTM) and at the low tide mark (LTM). Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level) (C).

a calibrated multi-parameter probe (600QS, YSI Inc.). Oxygen measurements are not available for 2015, due to sensor malfunction. After stabilization of physico-chemical parameters, all groundwater samples were filtered through a 0.2 μm polypropylene capsule filter. Samples for nutrient analyses (NH_4^+ , NO_3^- , and NO_2^-) were stored in acid-washed polyethylene tubes that were rapidly frozen for later analysis; samples for total dissolved iron and manganese were stored at 4°C in 50 mL acid-washed polyethylene tubes and acidified with 50 μL of 10% nitric acid; and samples for dissolved organic carbon (DOC) and total dissolved nitrogen (TDN) were stored in baked 7 mL vials and acidified with 25 μL of high purity 10% HCl. TDN measurements were only performed in 2012. Groundwater end-member samples ($n=10$) were collected in the manner described above from private and municipal wells located 50 to 2000 m landward of the most inland sampler. Seawater end-member samples ($n=6$) were collected about 50 cm above the seabed using a submersible pump at about 900 m offshore in Martinique Bay.

2.2.3 Chemical analyses

NH_4^+ samples were measured by flow injection gas exchange–conductivity analysis based on the method described by [Hall and Aller \(1992\)](#). The precision was $\pm 5\%$ with a detection limit of 0.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. NO_3^- and NO_2^- , referred to as NO_x , were analyzed by the colorimetric method developed by [Schnetger and Lehnert \(2014\)](#) and measured with a powerwave XS2 microplate spectrophotometer. The precision was 2% and the limit of detection was 0.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. DIN was calculated as the addition of NH_4^+ , NO_3^- , and NO_2^- . TDN was analyzed in 2012 by high temperature combustion (HTC) using a Total Organic Carbon analyzer (TOC-vpn, Shimadzu) with a TNM-1 module, and a precision of 2%. Dissolved Organic Nitrogen (DON) was calculated as the difference between TDN and DIN (i.e., $\text{DON} = \text{TDN} - [\text{NH}_4^+ + \text{NO}_x]$). DON calculations were only possible in 2012 based on TDN measurements. The DON measurement is still

problematic since it combines the analytical errors and uncertainties of the three analyses. Nevertheless, there is currently no single accepted method for the measurement of DON ([Hansell and Carlson, 2014](#)). Here we estimate the precision to be around 10%.

2.3 Results

2.3.1 Distribution of salinity and oxygen saturation

Previous studies have already discussed the distribution of physico-chemical parameters along the groundwater flow path at Martinique Beach based on 2012 and 2013 data ([Chaillou et al., 2014, 2016](#); [Couturier et al., 2016](#)). Here, we will briefly present an overview of the salinity and redox conditions in the STE (Fig. 20). In 2011 and 2012, the landward part of the STE was mostly characterized by suboxic freshwater (dissolved oxygen [DO] < 20%, salinity < 10). The discharge zone with the saline recirculation cell was salty and oxygenated ([DO] > 60%, salinity > 20). A sharp salinity gradient occurred below the saline circulation cell, with salinity falling to 0 within the upper 50 cm of the sediment. In 2013 and 2015, the focus on the intertidal zone confirmed the occurrence of a small saline circulation cell with sharp gradients of salinity and DO along its perimeter. Fresh and suboxic water were recurrent at 60 cm below the surface in the discharge zone of the beach. A mixing zone composed of brackish water (salinity between 7 and 15) occurred along the perimeter of the saline circulation cell resulting from a mixture of fresh and saline groundwater. This mixing zone appeared to be poor in DO ([DO] < 20%). The deepest part of the system was composed of fresh groundwater. In 2013, some measurements showing high DO concentrations in the deepest samples may indicate atmospheric contamination during sampling.

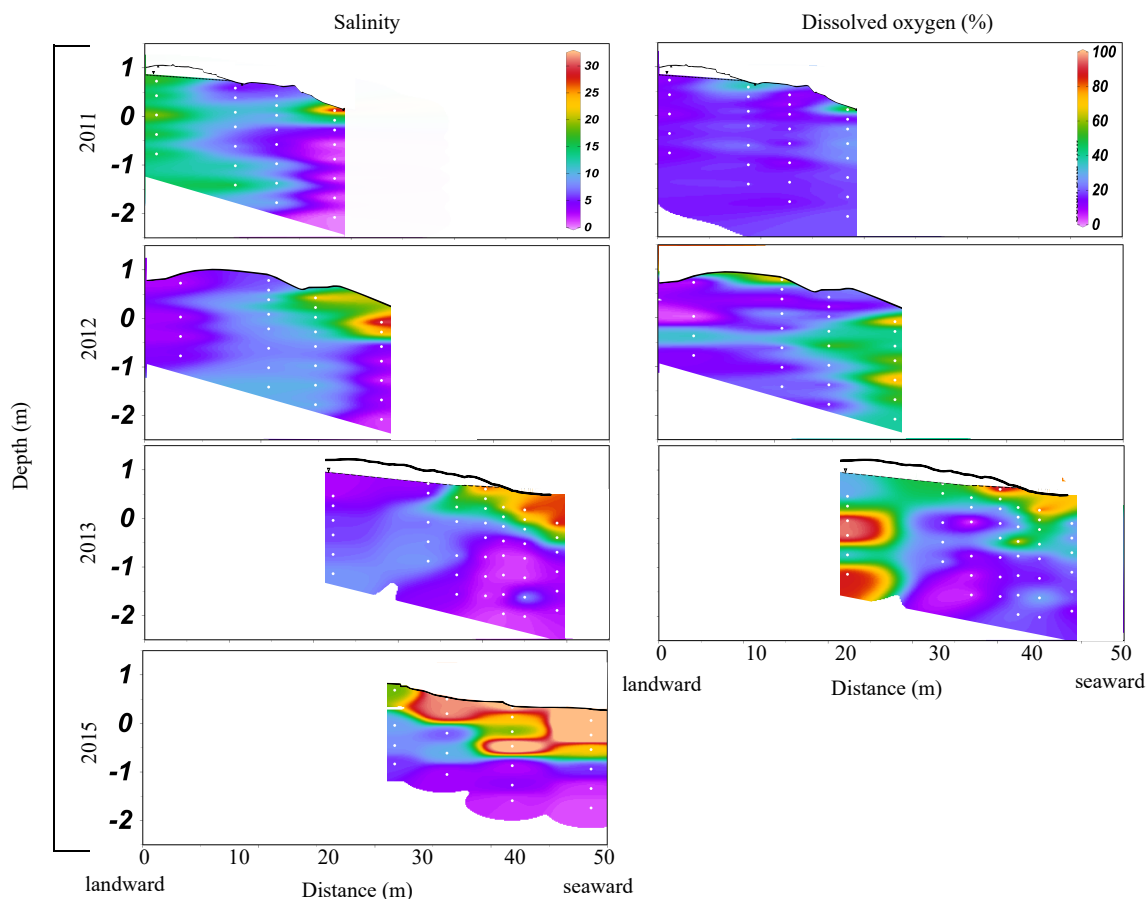


Figure 20: Cross-sections of the transect (see Fig. 19C) showing the topography and mean distribution of salinity and dissolved oxygen in 2011, 2012, 2013, and 2015 (no dissolved oxygen data are available for 2015). Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were derived by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. White dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. The dashed line represents the water table level.

2.3.2 Nutrient distribution along the STE

In the fresh groundwater end-member, NO_x ($\sum \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) concentrations were elevated ($65.52 \pm 26.70 \mu\text{mol L}^{-1}$; Table 5). NH_4^+ concentrations were low, with concentrations below $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. The groundwater end-member was rich in TDN, with

Table 5: Mean concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) of nitrogen species in the groundwater and seawater end-members as well as ranges in beach groundwater measured during the study. NO_x and NH_4^+ was measured in 2011, 2012, 2013 and 2015, and TDN and DON was measured in 2012.

	Inland wells	Seawater	Beach groundwater
2011-2015	N=10	N=6	N=245
NO_x	65.52 ± 26.70	0.52 ± 0.55	0–26.15
NH_4^+	0.11 ± 0.35	0.87 ± 0.50	0.10–1056.24
2012	N=2	N=3	N=54
DON	110.96 ± 3.42	7.30 ± 0.84	0–1481.84
TDN	203.00 ± 4.52	9.14 ± 1.12	7.47–1704.42

DON making up 53% of the TDN (i.e., $\text{DON} = 110.96 \pm 3.42 \mu\text{mol L}^{-1}$). Compared to the fresh groundwater end-member, the seawater end-member was largely depleted in NO_x ($0.52 \pm 0.55 \mu\text{mol L}^{-1}$), and NH_4^+ concentrations were also low ($0.87 \pm 0.50 \mu\text{mol L}^{-1}$). DON was still the main nitrogen species ($7.30 \pm 0.84 \mu\text{mol L}^{-1}$, ~80% of TDN), however, TDN concentrations in the seawater end-member were 20 times lower than in the groundwater end-member. These results are summarized in Table 5. NO_x concentrations were low within the STE (0–26 $\mu\text{mol L}^{-1}$; mean $1.90 \mu\text{mol L}^{-1}$), with concentrations five times lower than the fresh groundwater end-member (Table 5, Fig. 21a). However, some samples reached concentrations greater than $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, with maxima a few centimetres below the surface of the intertidal zone in 2013 (not shown). Such hot spots of NO_x concentrations were also recorded in 2011 (up to $15.2 \mu\text{mol L}^{-1}$), 2012 (up to $26.15 \mu\text{mol L}^{-1}$), and 2015 (up to $19.51 \mu\text{mol L}^{-1}$), and were mainly observed in the saline circulation cell. In contrast to NO_x , NH_4^+ concentrations increased in the STE, from $\sim 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ to $> 500 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 21B), up to $1056 \mu\text{mol L}^{-1}$. Ammonium (NH_4^+) concentrations measured in the STE were 1 to 1000 times higher than end-member values (Table 5, Fig. 21b). In 2013, an area of high concentrations was observed in the mixing zone, in front of the saline circulation cell,

where NH_4^+ concentrations reached values greater than $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 21B). NH_4^+ concentrations were still high in the saline circulation cell (e.g., $84\text{--}92 \mu\text{mol L}^{-1}$), and these were also high compared to the overlying seawater end-member (Table 5). NH_4^+ concentrations decreased sharply with depth below the saline circulation cell and below the mixing zone. For example, NH_4^+ concentrations were around $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 30 cm below the beach surface and decreased to $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 230 cm (Fig. 21B). NH_4^+ was the main TDN species in the STE (NH_4^+ represents on average 60% of TDN in all samples). Thus, the TDN distribution was quite similar to the NH_4^+ distribution (Fig. 21B), with high values in the mixing zone. These distributions were consistent from year to year. TDN decreased sharply below the mixing zone and the saline circulation cell; values ranged from 50 to $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ and dropped below detection deeper in the saline circulation cell. DON represented 31% of the TDN in the beach groundwater, and the highest concentrations were observed in the mixing zone ($>200 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fig. 21D). DON levels decreased below the saline circulation cell, with concentrations close to 0.

N species showed different distributions relative to the groundwater salinity and DO saturation along the STE (Fig. 22). N species were characterized by non-conservative behaviour relative to the theoretical two-end-member mixing between seawater and fresh groundwater. NO_x declined from $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ in fresh inland groundwater to concentrations below detection in saline groundwater ($S > 15$) (Fig. 22A). The highest concentrations of NO_x were encountered when DO saturation was below 60%. While dissolved NO_x showed removal in the flow path, NH_4^+ exhibited excess concentrations relative to conservative mixing between the two end-members (Fig. 22B). NH_4^+ concentrations clearly showed strong production. The highest concentrations of NH_4^+ occurred mainly under suboxic conditions ($\text{DO} < 20\%$) and decreased significantly with increased DO (p value < 0.05). Both NH_4^+ and NO_x were observed in 81 of 245 samples ($\sim 33\%$ of the data set). These samples were mainly from just below the saline

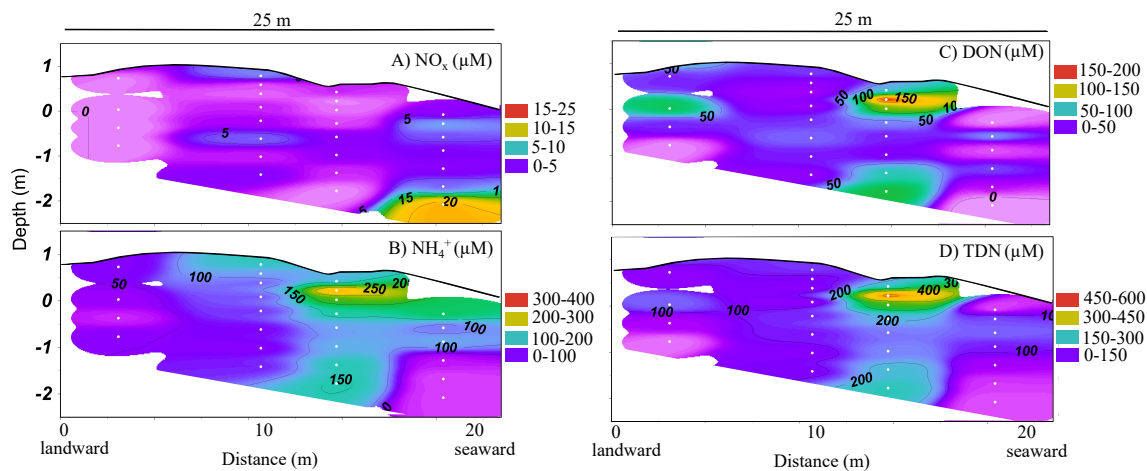


Figure 21: Cross-sections of the transect (see Fig.19C) showing the topography and distributions of (A) nitrate + nitrite (NO_x), (B) ammonium, (C) DON and (D) TDN in μM L^{-1} in 2012. Depths are relative to mean sea level (i.e., 0 m is mean sea level). Contour lines were derived by linear interpolation (kriging method) of data points; the interpolation model reproduced the empirical data set with a 97% confidence level. White dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers.

circulation cell and the associated mixing zone, where oxygen-depleted conditions prevailed ($[\text{DO}] < 20\%$). Nevertheless, the coexistence of NH_4^+ and NO_x was observed in 15% of samples. In contrast to the behavior of NO_x and NH_4^+ , TDN and DON exhibited two distinct trends along the salinity gradient: (i) they fell below the theoretical mixing line in fresh and brackish waters (salinity 0 - 10) and this removal occurred in suboxic–anoxic conditions, and (ii) their concentrations increased above the theoretical mixing line in saline waters (> 10).

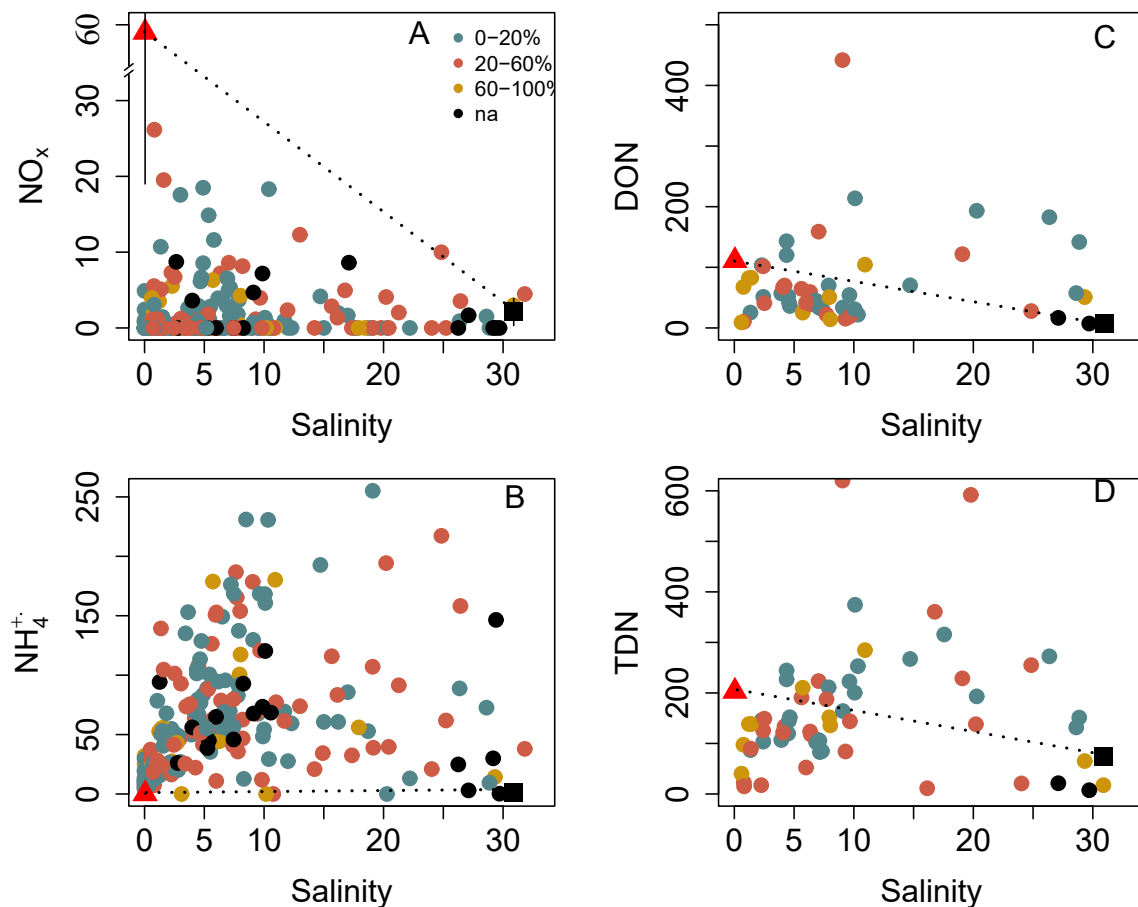


Figure 22: Mixing plot of NO_x and NH_4^+ groundwater concentration in $\mu\text{mol L}^{-1}$ collected in 2011, 2012, 2013, and 2015 (A, B) and DON and TDN in 2012 (C, D) within the STE relative to the salinity grouped for different DO saturation from 0-20%, 20-60% and 60-100%. Black dots were used when no data on DO saturation were available. Red triangles are mean groundwater end-member values and black squares are mean seawater end-member values. Standard deviation are black lines associated with end-members. Dashed lines represent the theoretical mixing line between groundwater and seawater end-members.

2.4 Discussion

2.4.1 Steady or unsteady biogeochemical conditions?

Throughout the study period, the saline circulation cell was small both in length (<10 m) and depth (<60 cm below the beach surface), while fresh groundwater was present in the landward part of the STE and below the saline circulation cell. After the snow melt, the water table is high in the Permian sandstone aquifer (Madelin'Eau, 2004) and in the adjacent beach aquifer (Chaillou et al., 2016). Under these hydrologic conditions, the saline recirculation cell and its associated mixing zone are spatially limited, and the inland hydraulic gradient is the main control of total SGD (Heiss and Michael, 2014; Robinson et al., 2007a). Despite this apparent hydrogeological stability, one cannot consider flows and biogeochemical conditions to be at steady state in the STE. Tidal cycles and waves induce variability in the groundwater inflow while changing discharge fluxes alter the mixing between fresh and saline groundwater (Abarca et al., 2013). The redox oscillation induced by the input of oxygen-rich seawater advected by tides (and waves) in the swash zone impacts the transformations of chemical constituents including nitrogen (Charbonnier et al., 2013; Huettel et al., 2003).

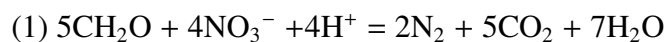
2.4.2 Biogeochemical controls of DIN concentrations along the groundwater flow path

The non-conservative behaviour of DIN along the groundwater flow path influences the nutrient concentration in discharging groundwater, while at the same time making it difficult to estimate the flux of groundwater-derived DIN to the coastal ocean (Johannes, 1980; Moore, 2010a; Valiela et al., 1990). The calculation of chemical fluxes using samples from inland wells may result in significant errors in estimated chemical

fluxes. Processes occurring in the STE must be elucidated to improve our understanding of the STE's role in altering groundwater-derived N. The DIN pool changes from NO_x -rich groundwater in the aquifer to NH_4^+ -rich groundwater in the STE : NO_x represented 99% of the DIN pool in the groundwater end-member and dropped to 37% in the seawater end-member. In the next section, the biogeochemical mechanisms controlling the N pool along the flow line are explored.

a) Nitrate loss along the STE

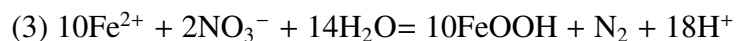
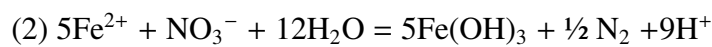
NO_x concentrations were low within the STE despite high inputs from fresh inland groundwater transport to the STE. There was a rapid and strong attenuation in NO_x levels, with mean concentrations of $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ in inland wells dropping to $1.90 \mu\text{mol L}^{-1}$ in the STE. Under oxygen-depleted conditions, denitrification may be the major process responsible for rapid NO_x loss. Electrons needed for denitrification originate from the microbial oxidation of organic carbon when the amount of organic carbon present as DOC in groundwater is not too low (Cannavo et al., 2004). DOC levels were high in Martinique Beach groundwater, with concentrations in the range of 0.14–4.68 mmol L^{-1} in the STE (mean 1.94 mmol L^{-1} , Couturier et al., 2016). The high DOC levels and the oxygen-depleted conditions may support heterotrophic denitrification. The stoichiometry of nitrate reduction and the oxidation of organic matter by denitrification, given by Jorgensen et al. (2004), is as follows:



According to this stoichiometry, the mean concentration of DOC observed in the STE (i.e., $1.94 \text{ mmol C L}^{-1}$; Couturier et al., 2016) could be used to reduce 1.55 mmol L^{-1} of nitrate to dinitrogen by denitrification. With concentrations around 0.19 mmol L^{-1} in inland wells, this means that all groundwater-borne NO_3^- may conceivably be

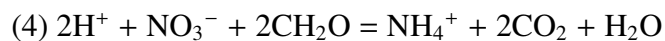
reduced by dénitrification. The use of DOC as an electron donor for denitrification depends on its bioavailability, but little is known about the role of OC composition on denitrification. Organic carbon in aquifers mainly comes from soil leaching, and its bioavailability is often described as limited (Korom, 1992). Couturier et al. (2016) showed that DOM had a strong terrestrial signature along the STE in Martinique Beach. This OC was characterized by a high molecular weight and was enriched in lignin-derived compounds. In an alluvial aquifer, Baker and Vervier (2004) confirmed that the rate of denitrification was best predicted by the concentration of low molecular weight organic acids compared to high molecular weight compounds. In an unconfined sandy aquifer, Postma et al. (1991) reported that nitrate reduction was minimal when OC was present as lignin and lignite fragments (i.e., as high molecular weight compounds). These findings suggest, the terrestrial DOC present in the Martinique Beach STE may not promote high rates of denitrification in the study site.

Whatever the reactivity of DOC in the Martinique Beach STE, numerous alternative autotrophic pathways can also induce the loss of nitrate along the flow path. In a reduced aquifer, for example, Fe^{2+} also reduces nitrate to dinitrogen as:



This autotrophic denitrification is most efficient in aquifers with low nitrate input (Postma et al., 1991) and in margin sediments (Anschutz et al., 2002; Chaillou et al., 2007; Hulth et al., 1999; Hyacinthe et al., 2001). The stoichiometry of reactions 2 and 3 shows that one mole of Fe^{2+} can reduce 0.2 moles of NO_3^- . Based on the range of Fe^{2+} concentrations along the transect (i.e., ~250 to 1250 $\mu\text{mol L}^{-1}$; Couturier et al., 2016), this process is also capable of completely reducing groundwater-born NO_x . Although denitrification via heterotrophic and autotrophic processes could explain the complete depletion of NO_x along the flow path, the occurrence of high NH_4^+ concentrations also

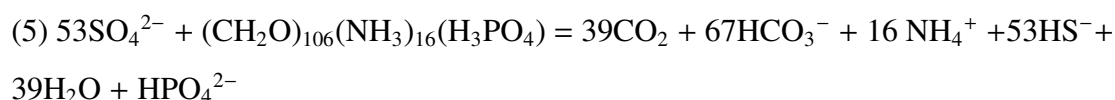
suggests the development of dissimilatory nitrate reduction to ammonium. DNRA occurs under strictly anaerobic conditions. The partitioning of nitrate between denitrification and DNRA is related to the availability of organic carbon and NO_x (i.e., $C_{org} : \text{NO}_x$ ratio) (Postma et al., 1991). DNRA is favoured when the electron acceptor (NO_x) becomes limiting (i.e., high $C_{org} : \text{NO}_x$ ratio) and under reducing conditions, while under high NO_x availability and electron donor limitation (i.e., low $C_{org} : \text{NO}_x$ ratio), denitrification is the thermodynamically favoured pathway (Kelso et al., 1997; Korom, 1992; Strohm et al., 2007). In coastal sediments, DNRA is a key process in the benthic N cycle and can be more important than denitrification (Gardner et al., 2006; Song et al., 2013). In the Martinique Beach STE, the high DOC level and low NO_x concentrations (i.e., $C_{org} : \text{NO}_x$ ratio > 400) suggest that DNRA could be a key pathway consuming groundwater-borne NO_x . Based on the following chemo-organoheterotrophic DNRA pathway (Megonigal et al., 2004):



The reduction of one mole of NO_3^- produces one mole of NH_4^+ . This indicates that the NO_x supplied by groundwater is not sufficient to explain the strong concentrations of NH_4^+ measured along the transect. The same is true for chemo-lithoautotrophic DNRA, which links the reduction of NO_x to the oxidation of inorganic electron donors like sulfide (An and Gardner, 2002; Brunet and Garcia-Gil, 1996; Sayama, 2001) and Fe^{2+} (Hou et al., 2012; Roberts et al., 2014; Weber et al., 2006), and is also thermodynamically favourable under the conditions encountered in the STE. Whatever the electron donor, NH_4^+ production by DNRA is limited by the NO_x supply to the STE. To produce such high concentrations of NH_4^+ , other sources of N must be invoked. Further studies should be performed in the STE of Martinique Beach to quantify the different pathways that control NO_x loss and NH_4^+ production.

b) Ammonium production along the STE

Mineralization of organic matter is likely the most important source of NH_4^+ in the Martinique Beach STE. DON measurements in 2012 were high ($0\text{--}1481.84 \mu\text{mol L}^{-1}$), with a mean value of $80.29 \mu\text{mol L}^{-1}$. DON is a complex mixture of primarily uncharacterized compounds, of which 10 to 70% are estimated to be bioavailable (Seitzinger et al., 2002). DON bioavailability is often reported to be dependent on the nature of compounds (Sipler and Bronk, 2014). In the beach groundwater, DON represented 39% of the TDN, so its mineralization by heterotrophic micro-organisms could be responsible for part of the NH_4^+ production in the STE (Kroeger et al., 2006). Because ammonification is highly dependent on the bioavailability of DON, it is difficult to estimate what fraction of NH_4^+ could be derived from DON mineralization. Based on the estimation that 10 to 70% of DON is bioavailable, mineralization of DON could lead to the production of 8 to $56 \mu\text{mol L}^{-1}$ of NH_4^+ , which represents between 2 and 10% of the NH_4^+ concentration observed in beach groundwater. In coastal sediments, where sulfate is not limiting, sulfate reduction may also produce NH_4^+ according to the following reaction:



This reaction is thought to be of minor importance in freshwater compared to fermentative mechanisms. However, because of the proximity of seawater, we cannot exclude the possibility of SO_4^{2-} traces far below the surface. NH_4^+ was observed in samples with salinity > 4 , with the highest concentrations ($\sim 1.25 \text{ mmol L}^{-1}$) at salinity around 15. Based on typical SO_4^{2-} concentration in seawater with a salinity 15, we estimate a SO_4^{2-} concentration of 12 mmol L^{-1} in beach surface groundwater, which is sufficient to produce 3.6 mmol L^{-1} NH_4^+ by sulfate reduction. This reaction could therefore explain all NH_4^+ production in the beach groundwater. The breakdown of macroalgal

deposits derived from wave and tidal action in sediments can also increase N input to beach groundwater (Kelaher and Levinton, 2003; Rossi et al., 2011) and can potentially add NH_4^+ . At Martinique Beach, algal deposits were not specifically measured but were often observed after storm events. In addition, external contamination from wastewater cannot be completely excluded even if anthropogenic pressure is weak : no trace of NH_4^+ contamination was observed in the landward part of the beach and in inland private wells.

c) Hot spots of nitrate production along the STE

Hot spots of NO_x concentrations (e.g., $7.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 50 cm depth with $[\text{DO}] < 10\%$ in 2013, $15.21 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 80 cm depth with $[\text{DO}] < 30\%$ in 2012) were likely the result of local and sporadic production rather than traces of groundwater-borne NO_x , which was depleted landward of the most inland sampler. The downward transport of oxygenated seawater over short temporal and spatial scales could be large enough to oxidize NH_4^+ and produce NO_3^- along the saline circulation cell. Alternative pathways that involve metal oxides and ammonium could also be invoked to support local (and probably sporadic) NO_x production. These pathways, which include both biotic and abiotic mechanisms, become important under non-steady-state conditions and are thermodynamically favourable at pH levels ($6.5 < \text{pH} < 8$, data not shown) encountered in the STE (Anschutz et al., 2005; Chaillou et al., 2007; Luther and Popp, 2002; Mortimer et al., 2004). For example, field and experimental studies have indicated that anaerobic oxidation of NH_4^+ to NO_3^- could be supported by Mn(III/IV) oxides (Hulth et al., 1999; Luther and Popp, 2002; Mortimer et al., 2004). The contribution of these processes to the nutrient load of SGD is largely unknown, although they may occur in the discharge zone (Kroeger and Charette, 2008). With a maximum groundwater flow rate of $2.41 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in beach sediments (Chaillou et al., 2016), the groundwater transit time

through the intertidal zone (~ 25 m) is about 82 days, which is long enough to support tidally driven redox oscillations and subsequent N transformations. The concentration of NO_3^- remained weak ($< 6 \mu\text{mol L}^{-1}$) in the STE probably because of the multiple electron donors that can be used to reduce NO_3^- to N_2 under anoxic conditions, i.e., DOC, Fe^{2+} , NH_4^+ , H_2S , and FeS.

2.4.3 Nutrients transport along the flow path

The non-conservative behaviour of nutrients within the STE makes it difficult to estimate the export of nutrients to the coastal ocean. As pointed out by the recent review of Moore (2010a), robust measurements of nutrient fluxes are needed on a site-specific scale to obtain accurate regional and global estimates. In non-conservative systems, however, the determination of appropriate nutrient end-member concentrations for flux calculations is not straightforward. Beck et al. (2007) previously highlighted the need to closely scrutinize the biogeochemical processes in the STE to refine nutrient export to coastal areas. Here, inorganic and organic N inventories (in μmol) were explored along the groundwater flow path to the beach face. Based on these inventories, the nitrogen fluxes out of the STE were estimated and compared to the fresh groundwater-borne nutrient fluxes. Fluxes and inventories of the different N species along the groundwater flow path are summarized in Figure 23.

a) Nitrogen inventories

Nutrient inventories were calculated by integrating nutrient concentrations at three distinct sampling locations along the transect and multiplying by the sediment porosity (i.e., 0.25; Chaillou et al., 2012). Nitrogen inventories were calculated onshore of the STE, and at both the high and low tide marks (Fig. 19C). Inorganic and organic nitro-

gen inventories are presented in Table 6. In the inland groundwater, fresh groundwater was rich in DON (Table 5). DIN represented only 33% of the TDN, with NO_x making up 95% of the inorganic pool (Table 5). In the onshore sample, DON was still the main N species with an inventory of $32.05 \mu\text{mol}$ (Table 6). However, a shift from NO_x to NH_4^+ occurred from the inland groundwater to the onshore sampler. NO_x became a negligible fraction (NO_x inventory = $0.029 \mu\text{mol}$) whereas NH_4^+ was the main inorganic fraction (NH_4^+ inventory = $28.08 \mu\text{mol}$). The inland groundwater clearly acted as a source of nitrogen to the beach groundwater, as has been observed in other STEs, such as in Dor Bay (Mediterranean coast; [Weinstein et al., 2011](#)), Cockburn Sound (western Australia; [Loveless and Oldham, 2010](#), and Waquoit Bay (Cape Cod, MA; [Talbot et al., 2003](#); [Gonneea and Charette, 2014](#)). However, the groundwater-borne N load was low in comparison to the above-mentioned sites, where fresh groundwater NO_x concentrations as high as $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ were reported. NH_4^+ is clearly produced along the groundwater flow path from the aquifer to the STE. The TDN pool did not change significantly between fresh inland groundwater and beach groundwater (based on the addition of TDN inventories). At the high tide mark, a strong production of TDN is observed: DIN, NH_4^+ , and DON increased by 169, 167, and 158%, respectively (Figure 23). Nitrate hotspots were also observed, as shown in Figure 21A. NH_4^+ production is larger than the groundwater-borne NO_x depletion, and thus could not be supported only by nitrate reduction. The high DON concentrations and the tidal input of oxygen in this zone favored the establishment of oxic / anoxic reactions of mineralization that concomitantly produced high NH_4^+ and, to a lesser extent, NO_x . Based on the previous work of [Couturier et al. \(2016\)](#), the nitrogen source was probably the mineralization of terrestrial organic matter rather than marine organic matter. This zone of strong in situ TDN production, at the high tide mark, altered the groundwater-borne N pool which is discharged to the coastal ocean, by enhancing both DIN and DON. At the low tide mark, less than 15 m further, the N pool decreased to reach similar inven-

tories observed at the onshore sampler. The intertidal zone therefore acts as a filter for *in situ* N production, whereby beach groundwater undergoes ammonification, nitrification, nitrate reduction, and dilution with low nutrient seawater that is tidally advected into the beach face, and loss by SGD to Martinique Bay. The low nutrient load and rapid recirculation of seawater in this zone limit the establishment of conditions favorable for denitrification, and could favor the export of TDN produced in the STE to the coastal ocean. Our findings show that groundwater-borne TDN, in the form of NO_3^- and DON, is mostly attenuated along the groundwater flow path, but a "new" N pool is produced within the STE. Nevertheless, if the TDN produced in the STE is released to coastal waters, it can be expected to exacerbate coastal eutrophication.

Table 6: Nutrient inventories estimated along the STE. Inventories were calculated at 3 distinct sampling sites as presented in Figure 19C. For dissolved inorganic nitrogen (NH_4^+ , NO_x), the 2013 data set was used. For dissolved organic nitrogen, concentrations measured in 2012 were used.

Samplers location	Inventories [μmol]				
	NH_4^+	NO_x	DIN	DON ^a	TDN ^a
Onshore	28.03	0.02	28.08	32.05	46.66
High Tide Mark	46.85	1.19	47.62	47.44	135.21
Low Tide Mark	21.66	0.04	21.77	14.64	37.20

^a Calculated from 2012 sampling

b) Nitrogen fluxes delivery to coastal water

At Martinique Beach, fresh inland groundwater is a pathway for DON and DIN produced along the flow path to reach the coastal ocean. Integrating this *in situ* production is critical to accurately estimate the impact that coastal boreal systems have on regional and global nutrient budgets. The fresh groundwater-borne N fluxes have been

calculated as the product of the DON, NO_x and NH₄⁺ concentrations of the fresh inland groundwater end-member and the rate of fresh groundwater discharge ($Q_{inland} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) estimated by Chaillou et al. (2016) at the same site. Based on mean concentrations values (Table 5), the flux of fresh groundwater-derived N was 0.07 mol NH₄⁺ m⁻¹ y⁻¹, 37.54 mol NO_x m⁻¹ y⁻¹, a corresponding DIN flux of 37.64 mol m⁻¹ y⁻¹, and 63.57 mol DON m⁻¹ y⁻¹ (Table 7). The estimated groundwater-borne TDN flux is around 102 mol m⁻¹ y⁻¹, corresponding to an annual N input of ~1700 kg along the 1200 m of the Martinique Beach shoreline. This flux was dominated by DON, and NO_x was the dominant inorganic N species. Figure 23 presents a summary of N fluxes along the flow path.

Table 7: N fluxes delivery to STE and exported to coastal ocean in mol m⁻¹ y⁻¹. Fresh inland groundwater –borne fluxes was computed as the product of average concentrations of N in groundwater end-member and the volume of fresh groundwater discharge (Q_{inland}). The exported N fluxes were the product of N inventory at the high tide mark and the flow measured in the beach (Q_{beach}). Inorganic N fluxes were estimated on 2013 sampling and DON fluxes were based on 2012 sampling.

Fluxes mol m ⁻¹ y ⁻¹	NH ₄ ⁺	NO _x	DIN	DON ^a
$Q_{inland} = 1.75 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$				
Fresh inland groundwater	0.07	37.54	37.61	63.57
$Q_{beach} = 2.41 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$				
Exported N	42.80	1.10	43.90	43.38

^a Calculated on 2012 sampling with hydrologic flow determined in 2013

Using the N inventory at the high tide mark as the potential beach groundwater end-member, and assuming that all the *in situ* production is flushed out of the system by the continental hydraulic gradient and tidal pumping, a maximal beach groundwater N flux has been estimated. Based on the mean Darcy flow measured in the beach ($Q_{beach} = 2.41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Chaillou et al., 2016), the exported N load thus calculated is 42.8, 1.1 and 43.38 mol m⁻¹ y⁻¹ for NH₄⁺, NO_x, and DON respectively (Table 7).

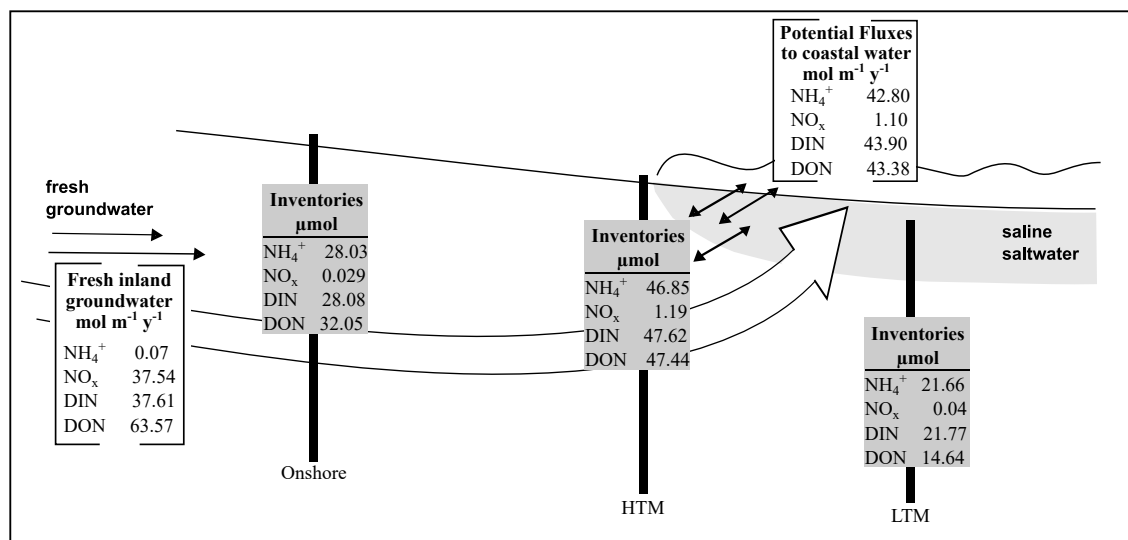


Figure 23: Schematic representation of N inventories at the onshore, high tide mark (HTM) and low tide mark (LTM) samplers; fresh inland groundwater fluxes and exported fluxes to coastal water.

DIN exported to the coastal ocean ($43.9 \text{ mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$) is in the lower range of previous measurements at other sites, such as the Mediterranean coast (France; $530 \text{ mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$; Weinstein et al., 2011), the Gulf of Mexico (FL, USA; $414 \text{ mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$; Santos et al., 2009), and the Atlantic Coast (Aquitania Coast, France; $150 \text{ mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$; Anschutz et al., 2016). It is noteworthy that fewer studies report NH_4^+ as the main N species exported to the coastal ocean compared to NO_x , probably due to anthropogenic pressure. Kroeger et al. (2007) showed high proportions of NH_4^+ and DON in SGD fluxes to Tampa Bay (FL, USA) and concluded that anthropogenic N could also be exported under these forms. Nevertheless, measurements of DON flux to the coastal ocean are scarce. Kim et al. (2013) reported conservative mixing of DON, with export fluxes of $1.31 \times 10^5 \text{ mol d}^{-1}$ in Hwasun Bay (Jeju Island, South Korea) and in the Gulf of Mexico, Santos et al. (2009) estimated that land-derived DON makes up $\sim 52\%$ of the total SGD discharge. Whatever N species is delivered to the coastal water, the maximum TDN flux at the discharge face of the beach was about $88 \text{ mol m}^{-1} \text{y}^{-1}$ ($\sim 1500 \text{ kg N y}^{-1}$), an

input slightly lower than the fresh groundwater-borne N flux. Whereas the speciation of inorganic N changed during transit, from NO_x-rich to NO_x-poor groundwater, the production of NH₄⁺ did not compensate for the loss of DON (probably due to mineralization). The net effect of N transformations was to decrease the N load en route to the sea, which means that at Martinique Beach the STE is a sink for terrestrially-derived N as seen in other temperate and Mediterranean sites (Gonneea and Charette, 2014; Loveless and Oldham, 2010; Weinstein et al., 2011).

This input of fresh groundwater N is in the range of fluxes measured by Paytan et al. (2004) in various coastal areas in world (i.e., 400-100 000 kg N y⁻¹) and in agreement with the calculations recently proposed by Beusen et al. (2013) along boreal and sub-arctic coasts (i.e., 1000 - 10000 kg N y⁻¹). However, the calculated N flux is negligible in comparison to the estimated 18.9 Tg of DIN delivered by world rivers to coastal seas (Seitzinger et al., 2005), and, in particular, by the St. Lawrence River (i.e., 0.4 Tg y⁻¹; Savenkoff et al., 1996; Thibodeau et al., 2010). This calculation gives a good estimate of the impact of fresh groundwater N input in pristine regions without much anthropogenic pressure. At a local scale, however, because rivers are absent in the archipelago, this fresh groundwater N input probably plays a key role in the nutrient budget of Martinique Bay.

2.5 Conclusion

This study highlights the role of the STE in processing groundwater-derived N. In the boreal microtidal STE of Martinique Beach, chemical pathways and sources of N species were studied. N is mobilized within the STE and we observed a shift in the relative proportions of NO₃⁻ and NH₄⁺ in coastal groundwater due to the removal of NO₃⁻ and the addition of NH₄⁺ within the STE. Nitrate loss along the flow path could be attributed to the mineralization of OC, since DOC concentrations were elevated in

the STE or to alternative reduction pathways due the transient system with temporal variations in redox conditions (i.e., oxygen input). While the input of NO_3^- represents 32% ($37.54 \text{ mol m}^{-1} \text{ y}^{-1}$) of the fresh groundwater input of TDN to the STE, NO_3^- fluxes exported to the coastal environment only represent 1% of the total TDN export flux. Thus NH_4^+ dominated the TDN load to Martinique Bay. Even if in situ NH_4^+ production was important in the Martinique Beach STE, these coastal aquifer sediments represent a sink for N in spring when aquifer recharge is maximal. This study shows the export of N in groundwater discharge to the coastal ocean from a system without anthropogenic pressure. The export of NH_4^+ and DON from the STE at Martinique Beach to the coastal bay remains uncertain, since the subsequent nitrification and denitrification of regenerated NH_4^+ at the sediment-water interface may attenuate groundwater-derived N loads to coastal waters. Moreover, strong variability in N flux was observed within this highly dynamic system and reflects the challenge of accurately estimating groundwater nutrient fluxes to the coastal ocean.

Acknowledgement

The authors wish to thank Laurent Gosselin, Frédérique Lemay-Borduas and Florent Malo for their assistance in the field, Claude and Katia Bourque for access to the beach and Laure Devine for editing. This research was supported by the Canada Research Chair Program, grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada to G. Chaillou, and the Université du Québec à Rimouski. Partial funding was provided by Quebec-Ocean to M. Couturier. All the data resulting from this study are available from the authors upon request (Mathilde.Couturier@uqar.ca).

ARTICLE 3

ÉCOLOGIE DES MICRO-ORGANISMES EN RELATION AVEC LES PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX : UNE APPROCHE MULTIVARIÉE

Mathilde Couturier^{1,2}, Christian Nozais², Gwénaëlle Chaillou^{1,2}

¹ Canada Research Chair on the Geochemistry of Coastal Hydrogeosystems, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec, G5L3A1

² Département de Biologie, Chimie et Géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L3A1

Ce chapitre fera l'objet d'un article scientifique soumis à la revue *Marine Chemistry* dans le cadre de l'issue spécial IEBS¹⁷

Contribution des auteurs

En tant que premier auteur ma contribution à ce travail fut l'essentiel de la recherche sur l'état de l'art, les prélèvements et l'analyse des échantillons (avec Gwénaëlle Chaillou), l'analyse de données ainsi que la production de figures. J'ai écrit la première version et tous les auteurs ont contribué à la version finale.

Communications

M. Couturier, G. Tommi-Morin, C.Nozais, G.Chaillou (2013) Microbial dynamics of groundwaters in northern sandy sediment. *ASLO, Aquatic Science Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA. Présentation orale

Résumé

Les bactéries dans les eaux souterraines jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques et sur la composition chimique des décharges d'eaux souterraines. L'hydrodynamisme induit dans les estuaires souterrains et les conditions transitoires qui en découlent, fournissent un environnement unique pour certaines espèces bactériennes adaptées à un mélange eau douce-eau salée. Or la hausse du niveau marin menace directement les processus biogéochimiques de ces systèmes et l'écologie des communautés bactériennes. Dans cette étude, la distribution de l'abondance et de la diversité bactérienne ont été étudiées en relation avec les paramètres environnementaux le long d'un estuaire souterrain boréal (Îles de la Madeleine, Québec, Canada). La distribution des paramètres biogéochimiques a été documentée pendant trois années à la période printanière. Le compartiment bactérien a été évalué par des mesures d'abondance des bactéries libres et attachées ainsi que par l'abondance en acide nucléique dans les cellules bactériennes [bactéries avec un fort contenu en acide nucléique (HNA) et un faible contenu (LNA) qui permet la distinction entre deux groupes bactériens]. Les sédiments des Îles de la Madeleine sont notamment caractérisés par la présence d'anciens sols forestiers enfouis qui fournissent de la matière organique terrigène. Le compartiment bactérien est ainsi principalement corrélé à la disponibilité en carbone organique dissous et aux conditions géochimiques *via* les concentrations en fer. Les bactéries HNA sont dominantes dans la zone intertidale contrairement aux bactéries LNA et apparaissent favorisées par les gradients de salinité et la diversité des sources (i.e., chl *a* et matière organique dissoute (MOD) terrigène). Nos résultats confirment que le type et la qualité de la matière organique ont une influence sur la structure et l'abondance des communautés bactériennes dans les estuaires souterrains.

3.1 Introduction

A l'interface entre le continent et l'océan, les sédiments perméables des zones côtières servent de connexion entre les eaux douces souterraines des aquifères côtiers et les eaux de recirculation salée. Décrits comme des « estuaires souterrains », ces environnements sont caractérisés par des gradients de salinité et de nutriments induits par une advection et une activité biogéochimique importante (Moore, 1999). Les décharges d'eaux souterraines (SGD) sont reconnues comme une voie de transport pour les nutriments, les micro-organismes et les contaminants vers les écosystèmes côtiers (Burnett et al., 2006; Hwang et al., 2005; Santos et al., 2008). Les transformations biogéochimiques induites durant le transport à travers les estuaires souterrains modifient la composition chimique des eaux souterraines et donc les apports aux écosystèmes côtiers. Ainsi l'influence des SGD sur l'écosystème côtier est aujourd'hui reconnue, notamment à l'échelle locale où l'apport de nutriments favorise l'eutrophisation des eaux côtières (Diaz and Rosenberg, 2008; Slomp and Van Cappellen, 2004). Les micro-organismes jouent un rôle essentiel dans les cycles biogéochimiques des sédiments (Boehm et al., 2004; Paytan et al., 2004). Parmi eux, les bactéries hétérotrophes sont les principaux organismes responsables des réactions biogéochimiques dans les eaux souterraines (Fuss and Smock, 1996). L'une des fonctions de ces bactéries est de dégrader la matière organique (MO) et de recycler les éléments inorganiques par des voies métaboliques telles que la sulfato-réduction ou la dénitrification. L'hydrodynamisme engendré dans les sédiments perméables des estuaires souterrains par les forçages physiques terrestres (i.e., gradient hydraulique, niveau de nappe) et marins (i.e., pompe tidale, vagues, événements extrêmes) favorise l'installation de conditions transitoires (e.g., variation de la salinité, oxygène, concentrations en nutriments, carbone, diversité des sources de carbone) (Fuhrman et al., 2006; Santos et al., 2009). Ces conditions transitoires vont influencer la structure des communautés bactériennes. Il a ainsi été montré que les

paramètres environnementaux comme la concentration en carbone organique et chlorophylle *a* (Polymenakou et al., 2005), la présence de contaminants, les concentrations en nutriments et le type de carbone (Eiler et al., 2003) entraînaient des modifications dans l'abondance et la structure des communautés bactériennes (Lee et al., 2016). L'étude de la relation entre la structure des communautés microbiennes et le fonctionnement de l'écosystème est essentielle pour comprendre la réponse de ces communautés aux paramètres environnementaux. Dans les aquifères, la composition des communautés bactériennes est également dépendante des concentrations en nutriments organiques et inorganiques (Besemer et al., 2005). Harry et al. (2016) ont par ailleurs montré dans un aquifère que deux groupes de communautés bactériennes différents (i.e., des bactéries avec un contenu élevé en acides nucléiques (HNA) et des bactéries avec un contenu faible en acides nucléiques (LNA)) répondaient différemment à l'ajout de polluants : les bactéries HNA deviennent dominantes sur les bactéries LNA après ajout de polluants.

Le contenu en acide nucléique des bactéries (i.e., high nucleic acid (HNA) vs low nucleic acid (LNA)) peut être utilisé pour distinguer deux groupes bactériens et ainsi étudier les modifications des communautés bactériennes. L'interprétation du contenu en HNA et LNA des bactéries a longtemps été soumise à controverse. Plusieurs études ont fait le lien entre contenu en acide nucléique et métabolisme ainsi, les HNA étaient considérées comme des bactéries actives contrairement aux LNA qui étaient considérées comme étant inactives ou moins actives (Lebaron et al., 2001; Sherr et al., 2006). Néanmoins, avec l'avancée des techniques analytiques, cette vision a été contredite par des études qui ont montré des activités métaboliques importantes pour des bactéries LNA (Longnecker et al., 2005; Zubkov et al., 2001). Dans une expérience en conditions contrôlées, Wang et al. (2009) ont montré qu'en conditions oligotrophes, la croissance des bactéries HNA était limitée alors que les bactéries LNA avaient un taux de croissance important au détriment des bactéries HNA. Il est aujourd'hui reconnu

que les bactéries HNA et LNA sont phylogénétiquement distinctes (Mary et al., 2006; Schattenhofer et al., 2011). Les différents clades des groupes bactéries HNA et LNA sont également associés à une taille de génome différente. Les bactéries LNA tendent vers une taille d'environ 2 mégabases (Mb), alors que les HNA ont une taille de génome autour de 3-6 Mb (Schattenhofer et al., 2011). Les différents clades et quantités d'ADN dans les 2 groupes reflètent des stratégies de vie différente. Les LNA sont composées par un faible nombre de clades, le clade SAR 11 représentant 60 à 70% de l'ensemble des bactéries LNA (Fuchs et al., 2005; Schattenhofer et al., 2011). Les SAR 11 sont un clade ubiquiste retrouvés dans l'ensemble des océans et milieux aquatiques et représentent environ 25% de toutes les cellules (Morris et al., 2002). Ils jouent un rôle essentiel dans le cycle des nutriments en milieu pélagique et sont spécialisés dans l'absorption de molécules organiques en milieu oligotrophe (Giovannoni et al., 2005). A l'inverse, une dizaine de clades différents ont été observés au sein des bactéries HNA (Schattenhofer et al., 2011). La diversité de ces clades et une taille de génome plus importante permettent en théorie aux bactéries HNA d'être mieux adaptées à une variété de conditions environnementales alors que les populations LNA avec un plus petit génome ont une capacité d'adaptation plus limitée et occupent des niches écologiques plus spécifiques. Schattenhofer et al. (2011) ont étendu ces conclusions aux précédentes études sur l'activité bactérienne des bactéries HNA et LNA : les plus grosses cellules bactériennes et les populations les plus diversifiées, en l'occurrence les HNA auraient une activité métabolique plus élevée et plus rapide que les bactéries LNA.

Les SGD fournissent un environnement unique pour certaines espèces bactériennes adaptées à un mélange eau douce - eau salée ainsi qu'à des conditions transitoires dans les cycles biogéochimiques (Lee et al., 2016). Ye et al. (2016) et Olapade (2012) ont montré que les groupes taxonomiques bactériens ont un rôle écologique important dans les flux de matière à l'océan côtier selon les paramètres environnementaux.

Les aquifères côtiers et les systèmes littoraux seront très vulnérables à l'augmentation du niveau marin moyen des océans (IPCC, 2014) au cours du prochain siècle. Les sources d'apports de matière organique dissoute (MOD) et de nutriments ainsi que les processus de transformations vont être modifiés. L'altération de ces environnements terrestres par le milieu marin va donc influencer les processus biogéochimiques et la structure des communautés microbiennes (Beck et al., 2011). Aux Îles de la Madeleine situées dans le Golfe Saint-Laurent, l'augmentation du niveau marin est amplifiée dû à un processus de subsidence (Juneau, 2012). Bernatchez and Dubois (2008) estiment ainsi que 70% du littoral actuel des Îles de la Madeleine est à risque de submersion. Or à la suite d'une précédente transgression marine, des souches d'arbres et de tourbes terrestres sont aujourd'hui retrouvées enfouies sous les sédiments des zones littorales ainsi que sous le niveau actuel de la mer à plusieurs endroits des Îles de la Madeleine (Dubois, 1992). La submersion de ces systèmes a altéré les apports de matière continentale aux océans (Couturier et al., 2016). Les environnements littoraux actuels des Îles de la Madeleine présentent ainsi une signature terrigène due à leur histoire géologique (cf. chapitre 1) et constituent un laboratoire naturel idéal pour déterminer l'influence des environnements terrestres sur la biogéochimie et la structure des communautés bactériennes en milieu marin.

L'objectif de cette recherche est d'étudier la dynamique biogéochimique et microbienne dans l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique située aux Îles de la Madeleine. Des suivis réalisés pendant trois années à la période printanière ont permis de documenter la distribution des composés biogéochimiques ainsi que l'abondance bactérienne dans les eaux souterraines. La distinction entre les communautés bactériennes est réalisée entre les deux groupes de bactéries HNA et LNA. Une combinaison d'analyses multivariées a été utilisée pour évaluer dans un premier temps l'influence des paramètres physico-chimiques sur la distribution du compartiment bactérien, et dans un deuxième temps, l'influence de l'origine et de la composition de la MOD terrigène présente dans

les sédiments de la plage de la Martinique.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Site d'étude

Les Îles-de-la-Madeleine, dans le Golfe du Saint-Laurent sont un groupe de 15 îles, dont sept sont reliées par des tombolos et appartiennent à la province géologique des Appalaches (Brisebois, 1981). L'île principale, Cap aux Meules, repose sur un noyau de roches volcaniques entrecoupées de grès de l'âge du Permo-Carbonifère. La plage de la Martinique, située sur l'île principale de Cap aux Meules résulte d'une ancienne séquence de transgression marine. Des anciens sols forestiers et tourbes terrestres sont ainsi retrouvés dans les sédiments intertidaux (Juneau, 2012). Daté à ~900 cal BP (datation C¹⁴, Juneau, 2012), cette matière organique terrestre est riche en carbone (carbone organique total = 20% ; Couturier et al., 2016). Or ces systèmes étant très vulnérable à l'érosion côtière, les anciens sols forestiers et tourbes terrestres se retrouvent ainsi fragmentés, hydrolysés et transportés à l'océan. La couche supérieure de la plage est constituée de sable marin issu de la sédimentation moderne (Holocène) avec une granulométrie moyenne de 0,30 mm composés essentiellement de quartz (95%). L'aquifère de grès sous-jacent datant du Permien est composé de sables fins (~ 0,1 mm) de silicate et d'alumino-silicate avec certains grains encrustés de fer (Chaillou et al., 2014). La plage de la Martinique est une plage de faible énergie, l'effet des vagues et marées y est limité. La plage agit comme un aquifère en nappe libre avec des écoulements d'eaux douces souterraines en direction de l'océan qui se produisent à travers la plage (Chaillou et al., 2016). Une cellule de recirculation est présente dans les sédiments intertidaux générée par les marées et les vagues. Le mélange entre les eaux douces souterraines et les eaux de recirculation salée en amont de la cellule de recirculation salée résulte en

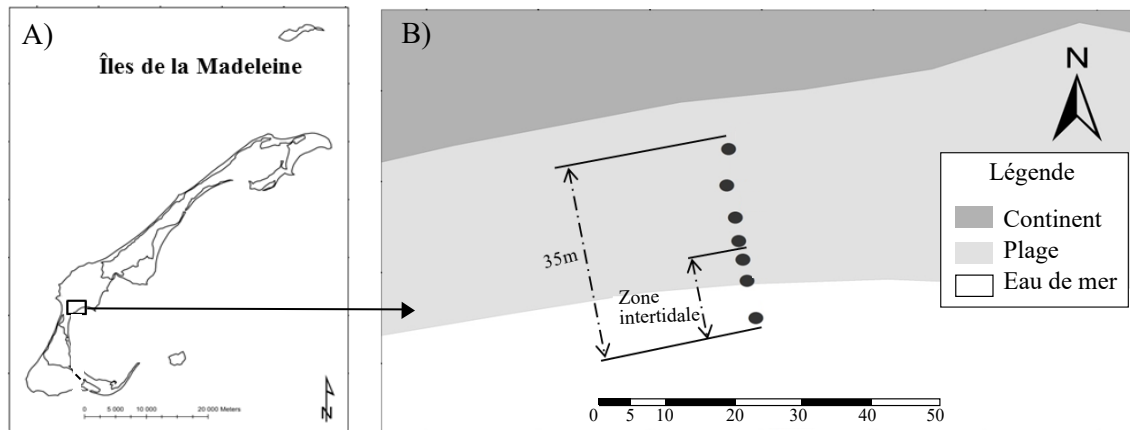


Figure 24: A) Localisation des Îles de la Madeleine dans le Golfe Saint Laurent, B) Transect d'étude réalisé sur la plage de la Martinique.

une zone biogéochimique active (cf. chapitre 1 et 2).

3.2.2 Échantillonnage des eaux souterraines

Les eaux souterraines de la plage de la Martinique ont été échantillonnées en juin 2012, 2013 et 2015 le long d'un transect de 50 m de long, installé perpendiculairement à la ligne de rivage (Fig.24). En 2012, l'étude s'est intéressée à la partie supérieure de la plage tandis que les prélèvements des années 2013 et 2015 ont été concentrés dans la zone intertidale. Les prélèvements des nutriments et bactéries libres ont été réalisés à partir de préleveurs multi-profondeurs (Martin et al., 2003). Ces préleveurs d'une hauteur de 2,30 m permettent d'échantillonner sur 8 profondeurs distinctes en fonction du niveau piézométrique. Les eaux souterraines ont été collectées à l'aide d'une pompe péristaltique à 10, 30, 50, 80, 110, 150, 190 et 230 cm sous la surface de la plage. Les prélèvements ont été effectués 2 jours après l'insertion des préleveurs afin de permettre une stabilisation des sédiments. Les positions des préleveurs sont présentées à la figure 23.

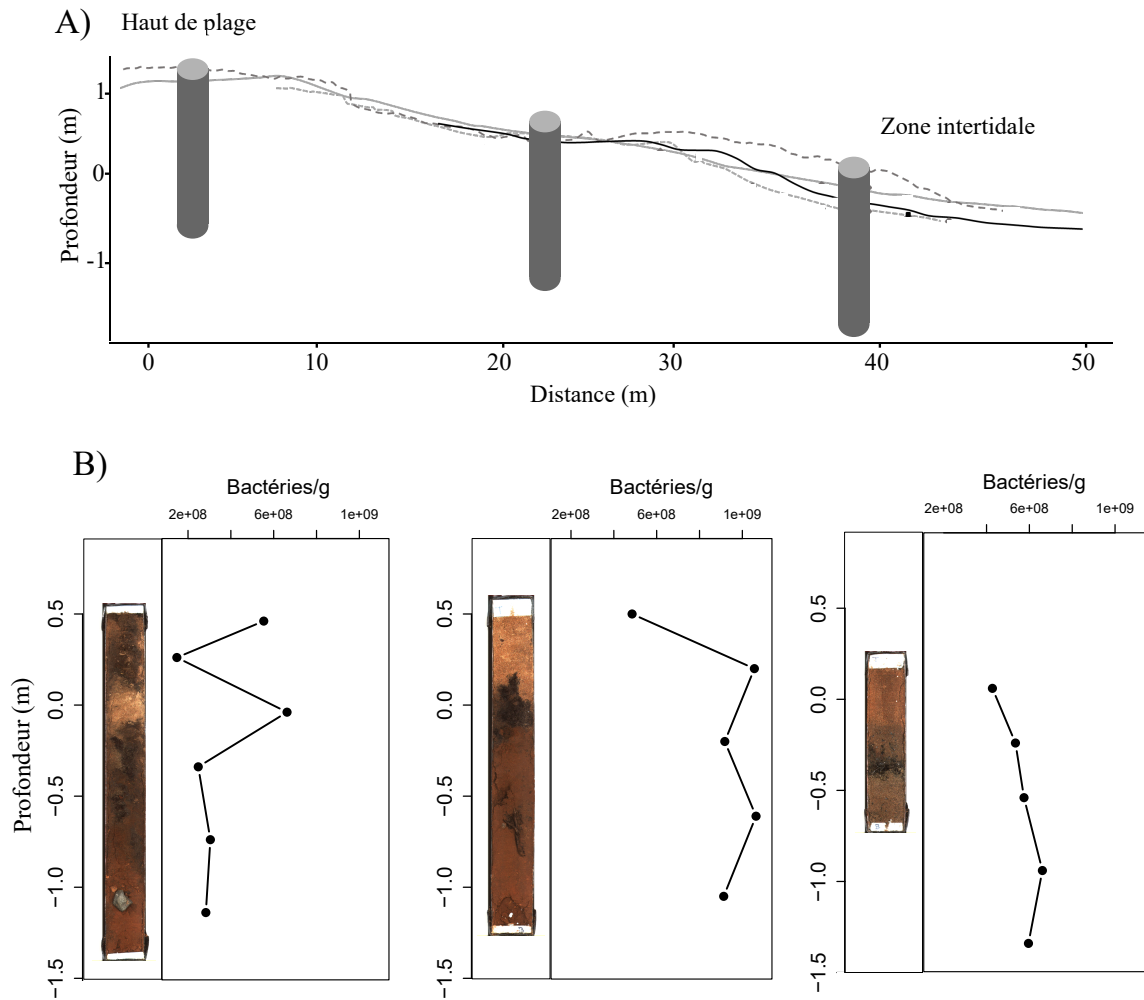


Figure 25: A) Localisation des carottes de sédiments prélevées en 2013 et B) Profil de l'abondance des bactéries attachées extractibles dans les carottes de sédiments

Les paramètres physico-chimiques (température, pH, oxygène dissous et salinité) ont été directement mesurés à la sortie des préleveurs en utilisant une cellule de flux munie d'une sonde multiparamétrique (600QS, YSI) (cf. chapitre 1 et 2). Une fois les paramètres stabilisés, les eaux souterraines ont été collectées pour des mesures d'ammonium, nitrates, nitrites, fer, manganèse, chlorophylle *a*, carbone organique dissous (COD), matière organique dissoute colorée (CMOD) et de micro-organismes. Tous les paramètres ont été mesurés chaque année d'échantillonnage, à l'exception du CMOD qui a uniquement été mesuré en 2013. L'abondance bactérienne des eaux souterraines a été quantifiée à partir d'échantillons non filtrés, fixée avec une solution de glutaraldéhyde à 1% puis rapidement congelés à -190 °C dans de l'azote liquide (en 2012-2013) ou à -80°C (en 2015). Trois carottes de sédiment prélevées en haut de plage, au centre (avant la zone intertidale) et dans la zone intertidale ont permis de prélever des échantillons pour la mesure de l'abondance totale des bactéries (Fig.25). A l'aide de seringues tronquées et calibrées, ~5g de sédiments ont été prélevés à des profondeurs distinctes (5, 10, 15, 20, 30, 70, 90, 100 et 130 cm). Les échantillons, transférés dans des vials à scintillation pré-pesés, ont été fixés avec 5ml de glutaraldéhyde à 1% puis rapidement congelés. L'échantillonnage des eaux porales a été décrit dans les chapitres 1 et 2. Brièvement, les échantillons d'eau ont été filtrés à travers une capsule de filtration de 0,2 μm (Whatman Polycap) pour la mesure des composés inorganiques (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Fe^{2+} , Mn) et à travers des filtres GF/F de 0,7 μm préalablement brûlés pour les mesures de COD et CMOD. Les échantillons pour la mesure du COD ont été conservés à 4°C dans des tubes en verre, préalablement brûlés à 500°C puis acidifiés avec de l'HCl à 10% à pureté élevée. Les échantillons pour la mesure du CMOD ont été conservés à 4°C et à l'obscurité dans des tubes en verre, préalablement brûlés à 500°C. Les échantillons de chl *a* et phaeopigments ont été filtrés sur des filtres GF/F 0,7 μm , qui ont ensuite été congelés. Les échantillons pour les analyses de nutriments (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) ont été conservés dans

des tubes polyéthylène puis congelés. Les échantillons pour les mesures de phosphate ont été préalablement acidifiés à l'acide nitrique avant conservation. Les échantillons pour la mesure du fer et du manganèse ont été préalablement acidifiés à l'acide nitrique puis conservés à 4°C.

3.2.3 Analyses

a) Analyses géochimiques

Le COD a été mesuré par combustion à haute température (HTC) avec un analyseur Shimadzu TOC-Vcpn (Wurl and Tsai, 2009) avec une marge d'erreur inférieure à 2% pour des concentrations supérieures à 1 mg L⁻¹. Les pigments chlorophylliens (chl *a* et phaeopigments) ont été extraits pendant 24h dans 90% d'acétone à 5°C dans le noir et mesurés sur un fluoromètre Turner Designs (10-005R) selon la méthode de Welschmeyer (1994). Le pourcentage de dégradation de la chl *a* a été calculé par la proportion de phaeopigments divisée par la somme des pigments chlorophylliens (i.e., chl *a* et phaeopigments). Le CMOD a été mesuré par spectrométrie et fluorométrie afin de déterminer des indices optiques, dérivés de l'absorbance et de la fluorescence, représentatifs de la composition de la MOD (Couturier et al., 2016 ; Chapitre 1). Trois indices optiques dérivés des mesures d'absorbance sont utilisés dans cette étude : i) le coefficient d'absorption a_{375} exprimé en m⁻¹, indicateur de la concentration en CMOD (Blough and Del Vecchio, 2002), ii) le rapport de pente, S_R représentatif du poids moléculaire de la MOD (Helms et al., 2008), iii) le SUVA₂₅₄ en L mgC⁻¹ m⁻¹, indicateur de l'aromaticité de la MOD (Weishaar et al., 2003). Deux indices issus des mesures de fluorescence ont également été utilisés : i) l'indice de fluorescence, FI, indicateur de la MOD d'origine terrestre (McKnight et al., 2001) et ii) l'indice biologique BIX, marqueur de la MOD d'origine bactérienne (Huguet et al., 2010).

L'azote inorganique dissous (NID) a été calculé en additionnant les valeurs d'ammonium, de nitrates et de nitrites. L'ammonium a été mesuré par injection en flux continu au travers d'une cellule d'échange gazeuse avec détection par conductivité (Hall and Aller, 1992) permettant une limite de détection de $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et une précision de $\pm 5\%$. Les nitrates et nitrites ont été mesurés simultanément à partir de la méthode colorimétrique en microplaque de Schnetger and Lehnert (2014). La précision est de 2% avec une limite de détection à $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$. Les phosphates ont été analysés par la méthode colorimétrique de Murphy and Riley (1962). La précision est $<5\%$. Le fer et le manganèse ont été mesurés par spectrophotométrie à flamme d'absorption atomique, avec une précision $<5\%$.

b) Mesure de l'abondance bactérienne des bactéries libres et attachées

L'abondance totale des cellules bactériennes a été obtenue par extraction des bactéries dans les sédiments selon un protocole adapté de Glud and Mathias (2004). L'extraction des bactéries a été réalisée à partir d'une solution de sodium pyrophosphate à 5mM suivie de trois cycles de sonication de 10mn à l'aide d'une sonde à sonication (Piot et al., 2014). Quatre extractions successives par échantillon ont ainsi été réalisées pour obtenir un pourcentage d'extraction totale de 90% . Les bactéries extraites des sédiments et des eaux souterraines ont ensuite été dénombrées par cytométrie en flux (Cytomètre Beckman Coulter) après marquage des acides nucléiques avec du SYBR Green I. Cette technique permet de différencier les bactéries HNA des bactéries LNA sur la base de leur contenu en acides nucléiques. La distinction entre HNA et LNA n'a cependant pu être réalisée dans les sédiments en raison de la forte coloration des échantillons due à la présence de matière organique dans les extractions.

3.2.4 Analyses statistiques

Les relations entre les variables bactériennes et les variables environnementales ont dans un premier temps été analysées à l'aide de régressions multiples sur les années 2012, 2013 et 2015. La température, la salinité, l'oxygène dissous, le pH, la concentration en PO_4^{3-} , NID, COD, Fe^{2+} et Mn ont été utilisés comme variables explicatives. L'abondance bactérienne totale, en HNA et LNA et la proportion de HNA ont été testées individuellement comme variable réponse. Avant les analyses de régressions multiples, la normalité des données a été testée à partir du test de Shapiro-Wilk et une transformation logarithmique (\log_{10}) a été appliquée sur l'ensemble des variables. La distribution normale des résidus des régressions a été également vérifiée par le test de Shapiro-Wilk et l'homogénéité des variances a été testée par une méthode graphique (Quinn and Keough, 2002). Des analyses de redondance (RDA) ont ensuite été utilisées afin de déterminer les effets combinés de ces variables sur la variabilité du compartiment bactérien. La RDA est utilisée afin de réduire le jeu de données à un ensemble de composantes (axes) qui représentent au maximum la variabilité des données originales (Ramette, 2007). La RDA renseigne également sur la corrélation entre chaque variable environnementale. Les composantes principales dans la RDA représentent les combinaisons linéaires contraintes des variables environnementales. Les variables explicatives utilisées comprennent l'ensemble des variables physico-chimiques utilisées dans les régressions multiples soit la température, salinité, oxygène dissous, pH, PO_4^{3-} , NID, COD, Fe^{2+} et Mn. Dans une deuxième analyse, les effets des variables organiques déterminées à partir du CMOD ont été testés soit : la chl *a*, le COD et les indices optiques (chl *a*, S_R , SUVA_{254} , FI, BIX, a_{375}). Ces derniers indices sont utilisés comme indicateurs de la qualité de la MOD. L'abondance bactérienne totale, en HNA et LNA, et la proportion de HNA ont été utilisées comme variables réponses.

Les RDAs ont été effectuées sur les données de 2013. La base de données initiale de

2013 comprend 101 échantillons et 19 variables indépendantes. Cependant, de nombreuses données sont manquantes (i.e., perte d'échantillons, problèmes analytiques, etc.). Les données manquantes étant réparties aléatoirement, la base de données se trouve amputée de 35% de son information lors de l'analyse de RDA. Pour éviter cette perte d'informations une imputation multiple a été effectuée, basée sur un appariement moyen prédictif (Horton and Lipsitz, 2001). Les valeurs manquantes ont été complétées à l'aide de valeurs prédites par un modèle de régression. Un seuil de sécurité maximum de 5% pour chaque variable a été utilisé. Ainsi si la perte de données est supérieure à 5% pour une variable, l'imputation n'est pas réalisée. Toutes les variables ont montré une perte d'information <5%. La distribution des données originales et des données imputées a été comparée graphiquement pour valider l'imputation.

Une RDA partielle a ensuite été utilisée pour déterminer la contribution de chaque variable environnementale individuelle sur la variabilité du compartiment bactérien en prenant en compte l'effet des autres variables (Ramette, 2007). L'ensemble des variables (i.e., explicatives et réponses) ont été centrées-normées pour les analyse de RDA et RDA partielle. Finalement, la validité statistique des RDAs et des RDA partielles a été testée avec 1000 permutations (p.value < 0,01).

Toutes les analyses statistiques ont été réalisées à partir du logiciel R à l'aide des packages *vegan*, *shape* and *ape*.

3.3 Résultats

3.3.1 Caractéristiques physico-chimiques

La distribution des variables environnementales décrivant la zonation dans l'estuaire souterrain a été décrite dans les chapitres précédents. Brièvement, l'estuaire souterrain

se caractérise par un écoulement d'eau douce souterraine sub-oxique en profondeur et par une cellule de recirculation salée oxique d'environ 60 cm de hauteur dans la zone intertidale avec des salinités >15 . La salinité décroît ensuite rapidement sous la cellule de recirculation salée pour atteindre des valeurs <5 en une dizaine de centimètres. Une zone de mélange avec des eaux saumâtres ($5 < S < 15$) et des faibles concentrations en oxygène dissous ($[OD] < 25\%$) est observée en amont de la zone intertidale. Les concentrations en COD varient de 0 à 10 mmol L^{-1} et diminuent de l'amont jusqu'à la zone intertidale. Les concentrations en NID et PO_4^{3-} varient de 0 à $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ et de 0 à $30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivement. Les distributions du COD, NID et PO_4^{3-} le long de l'estuaire sont similaires, avec des maxima de concentrations retrouvés en amont de la cellule de recirculation salée, identifiée comme une zone de production (cf. chapitres précédents). A l'inverse, la cellule de recirculation salée est caractérisée par des concentrations plus faibles en COD, NID et PO_4^{3-} ($<2 \text{ mmol L}^{-1}$; $< 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ et $< 5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivement). Le pourcentage de dégradation de la chl *a* varie de 50 à 100%, avec une moyenne de 60% le long de l'estuaire souterrain. Les plus forts pourcentages de dégradation (i.e., 85%) sont retrouvés dans la cellule de recirculation salée. Les eaux douces souterraines en amont de la plage sont appauvries en fer et manganèse avec des concentrations entre $0\text{-}400 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ et $0\text{-}10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivement. De fortes concentrations sont retrouvées dans les profondeurs de l'estuaire souterrain et dans la zone de mélange avec des maxima à $1600 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ pour les concentrations en fer et à $40 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ pour les concentrations en manganèse. La cellule de circulation salée apparaît ensuite moins concentrée en métaux dissous.

3.3.2 Distribution des bactéries totales extractables et libres

Les bactéries totales extractables (i.e., bactéries extraites à partir des carottes de sédiment collectées dans la plage) mesurées dans l'estuaire souterrain pour l'année 2013 varient

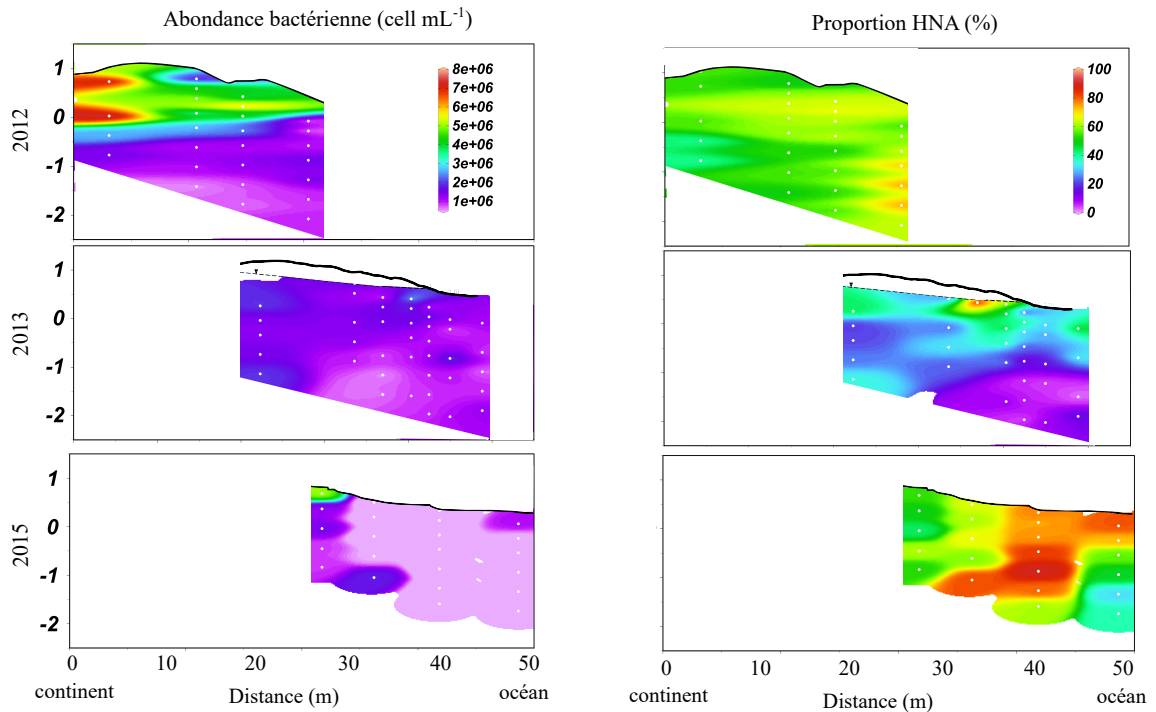


Figure 26: Coupe transversale du transect représentant la topographie et la distribution de l'abondance bactérienne et de la proportion de bactéries HNA en 2012, 2013 et 2015. Les profondeurs sont relatives au niveau marin moyen de la mer (0m). Les points blancs représentent les points de prélèvements à partir des préleveurs dans l'estuaire souterrain. Une interpolation linéaire (krigeage) a été utilisée à partir des points de prélèvements, le modèle d'interpolation reproduit les données empiriques avec un niveau de confiance de 97%. La ligne noire représente le profil de plage et la ligne en pointillée le niveau de nappe.

de $3,8 \times 10^7$ à $3,2 \times 10^9$ cellules.g⁻¹ (avec une valeur moyenne de $7,8 \times 10^8$ cellules.g⁻¹, Fig. 25). Dans la partie supérieure de la plage, une diminution brusque de l'abondance est observée à 50 cm sous la surface (Fig.25). En amont de la zone intertidale et dans la zone intertidale, l'abondance bactérienne augmente avec la profondeur (e.g., de $4,3 \times 10^8$ à $5,9 \times 10^8$ cellules.g⁻¹). Le maximum d'abondance bactérienne est atteint en amont de la zone intertidale avec une concentration maximale à $3,2 \times 10^9$ cellules.g⁻¹ à 50 cm de profondeur.

L'abondance des bactéries libres dans les eaux souterraines pour les années 2012, 2013 et 2015 varie de $1,2 \times 10^5$ à $1,9 \times 10^7$ cellules mL^{-1} (avec une valeur moyenne de $2,20 \times 10^6$ cellules mL^{-1}). Les bactéries libres représentent de 10 à 30% des bactéries totales extractables. Les plus fortes concentrations sont présentes dans la partie terrestre de l'estuaire souterrain et localisées principalement en surface (Fig.26). Une diminution de l'abondance est observée avec l'augmentation de la profondeur passant de $5,4 \times 10^6$ cellules mL^{-1} à 30 cm de profondeur à $1,2 \times 10^6$ cellules mL^{-1} à 150 cm de profondeur. Une diminution de l'abondance du haut de plage en direction de la zone intertidale est également observée. La zone intertidale se caractérise ainsi par une abondance plus faible en bactérie avec des valeurs inférieures à 1×10^6 cellules mL^{-1} . Aucune stratification verticale n'est observée dans la zone intertidale ; l'abondance bactérienne reste relativement constante de la surface jusqu'en profondeur. Un gradient dans la proportion de HNA est cependant observé du haut de la plage vers la zone intertidale, mais aussi de la surface vers le fond (Fig.26). Le pourcentage de HNA dans les eaux souterraines varie de 30 à 80%. Les proportions les plus faibles sont retrouvées dans le haut de l'estuaire dans la partie supérieure de la plage (e.g., 40% à 190 cm de profondeur). Une augmentation de la proportion en HNA est observée du haut de plage vers la zone intertidale. La proportion de HNA dans la zone intertidale, par exemple, est comprise entre 60 et 80%. La cellule de recirculation salée est la zone la plus riche en bactéries HNA. Une diminution de la proportion en HNA est observée sous la cellule de recirculation salée avec des pourcentages allant de 35 à 50%.

3.3.3 Relations entre variables environnementales et bactéries

Pour explorer les facteurs potentiels contrôlant les bactéries, des régressions multiples ont été testées en utilisant un ensemble de variables environnementales physiques (i.e., salinité, température), chimiques (i.e., NID, PO_4^{3-} , Fe, Mn, pH et DO) et biologique

(COD) utilisé comme variables explicatives sur la composante bactérienne (i.e., abondance bactérienne totale, abondance des HNA et LNA, proportion de HNA) utilisée comme variable réponse. Chaque variable réponse a été testée sur l'ensemble des variables environnementales. Les quatre régressions multiples sont significatives ($p < 0,001$) et expliquent entre 18% et 31% de la variabilité du compartiment bactérien (Tableau 8). Les variables bactériennes (abondance bactérienne totale, abondance des HNA et LNA, proportion de HNA) montrent une relation significative avec la concentration en COD (Fig.27). L'abondance bactérienne apparaît également corrélée à l'oxygène dissous et très fortement corrélée à la concentration en fer dissous ($p < 0,01$ et $p < 0,001$, respectivement). La relation entre la concentration en fer et le contenu en HNA et LNA est également significative ($p < 0,001$). La proportion de HNA est la seule variable ne montrant aucune relation significative avec le fer ; une relation positive et significative est néanmoins observée avec la salinité ($p < 0,001$). L'oxygène dissous et dans une moindre mesure la salinité sont également significativement corrélés avec le contenu en LNA ($p < 0,001$ et $p < 0,01$, respectivement). Le COD et le fer apparaissent ainsi comme les deux paramètres explicatifs les plus importants pour expliquer la variabilité du compartiment bactérien.

3.3.4 Effets combinés des variables environnementales sur le compartiment bactérien

a) Variables environnementales physico-chimiques

Comme plusieurs variables ont été observées pour expliquer la distribution du compartiment bactérien, des analyses de redondance (RDA) ont été utilisées pour identifier les variables principales explicatives et déterminer les effets combinés de ces variables sur le compartiment bactérien. Dans cette étude, la RDA est basée sur les variables environnementales utilisées dans les régressions multiples (Fig. 28A). Les variables

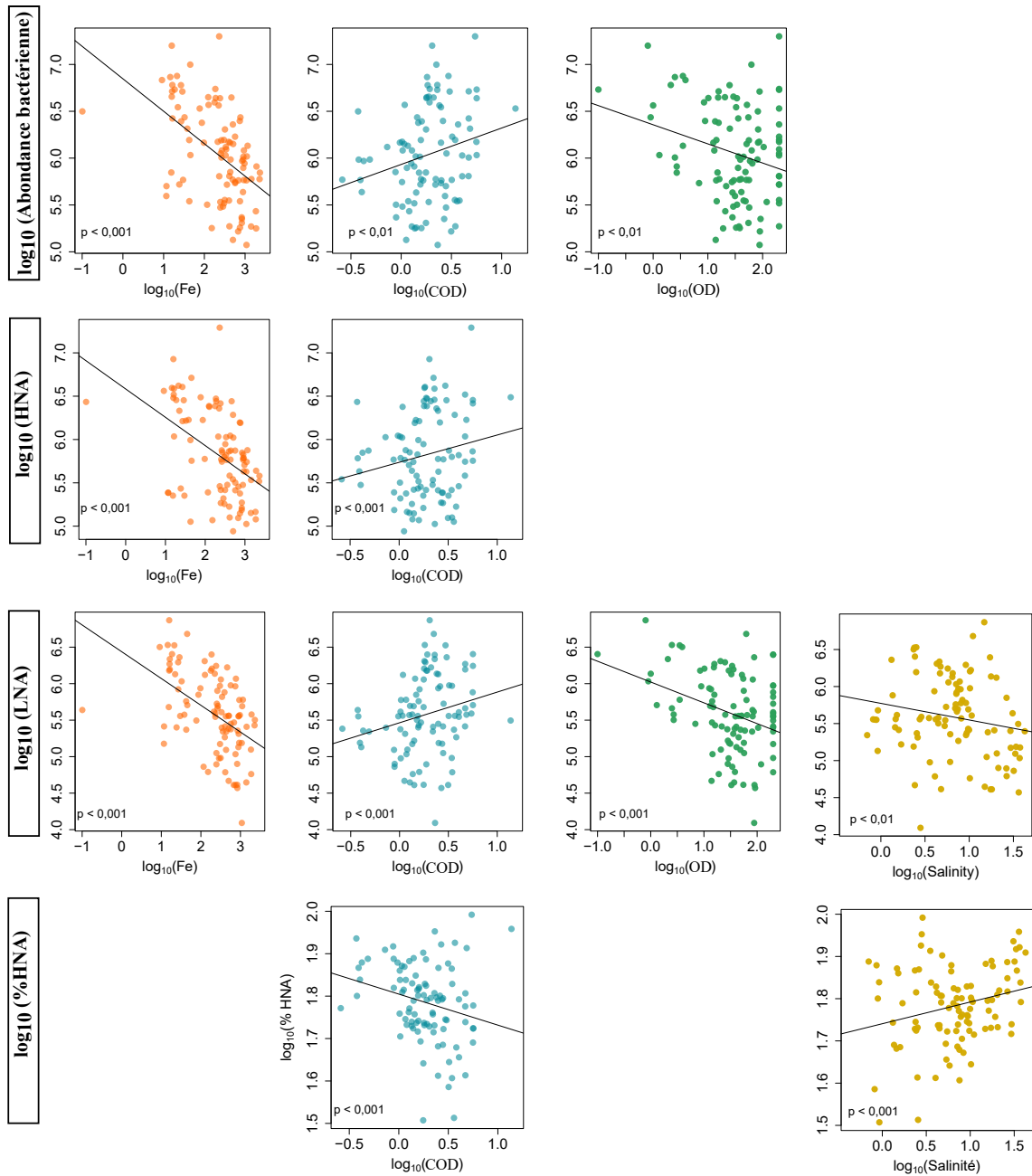


Figure 27: Représentation des régressions multiples les plus significatives ($p < 0,05$) entre les variables environnementales (Fe, COD, S, et OD) et les variables bactériennes (Abundance bactérienne, contenu en HNA et LNA, %HNA).

Table 8: Résultats des analyses de régressions multiples testant les effets des variables température, salinité, oxygène dissous, pH, NID, phosphate, fer et COD sur 1) l'abondance bactérienne, 2) contenu en HNA et 3) contenu en LNA et 4) la proportion de HNA des cellules bactériennes. Les variables explicatives les plus significatives apparaissent en gras et ont été représentées dans la Figure 26

	Bactéries	HNA	LNA	%HNA
F	11,72	11,18	7,543	6,521
p	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0011
R ₂ ajusté	32%	31%	20%	18%
<i>p.value</i>				
Température	0,4752	0,2891	0,07196	0,4161
Salinité	<0,05	0,1614	<0,01	< 0,001
OD	<0,01	<0,05	<0,001	0,3178
pH	0,0614	0,0587	0,0992	0,0524
PO ₄ ³⁻	0,9079	0,7012	0,7334	0,0620
Fe ²⁺	<0,001	<0,001	<0,001	0,0866
NID	0,5954	0,7338	0,8526	0,7711
COD	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001

environnementales ainsi que les trois premiers axes de la RDA sont significativement corrélés ($p < 0,001$) avec les variables bactériennes et expliquent 19% de la variance totale. L'axe 1 de la RDA (RDA1) explique 14% de la variabilité et reflète principalement les changements dans l'abondance bactérienne et le contenu en HNA et LNA. Cet axe est déterminé par la température, le pH ainsi que le fer et le manganèse. La température et le pH sont positivement corrélés avec les variables bactériennes alors que le fer et le manganèse montrent une corrélation négative. L'axe 2 (RDA 2) explique seulement 4% de la variabilité et est déterminé majoritairement par les concentrations en COD et par la salinité. La proportion en HNA, associée à l'axe 2, est négativement corrélée avec le COD et positivement corrélée avec la salinité, ce qui confirme les résultats des régressions linéaires. L'axe 3 (RDA 3, données non montrées) explique seulement 1%

de la variabilité totale, le NID en est le principal contributeur. Néanmoins, aucune variable réponse n'apparaît significativement corrélée avec l'axe 3. Le phosphate et la concentration en oxygène dissous sont les deux variables explicatives ayant le moins d'influence sur le compartiment bactérien et ne contribuant pas de manière significative aux composantes de la RDA.

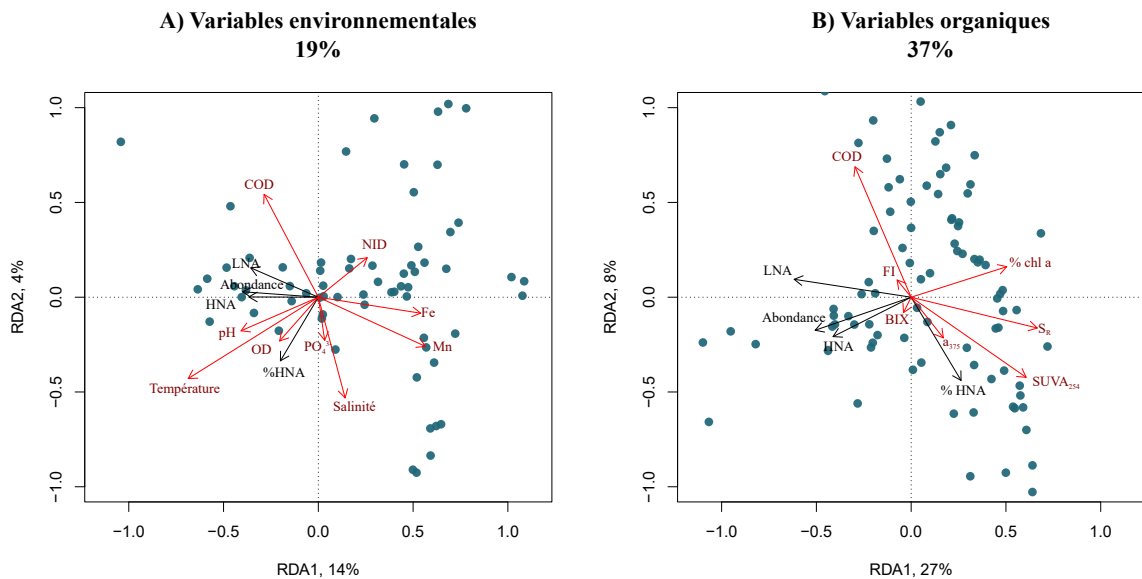


Figure 28: Analyse de redondance principale basée sur A) les variables environnementales et B) les variables organiques. Les flèches rouges représentent les variables explicatives et les flèches noires les variables réponses, les points représentent la position des points échantillons. Les flèches indiquent la direction de la variation maximale et la longueur des flèches la contribution pour chaque variable. L'angle entre chaque flèche est représentatif de la corrélation entre les variables.

b) Effet de la composition de la matière organique dissoute

Les résultats des régressions multiples et de la RDA basée sur les variables physico-chimiques ont mis en évidence l'influence significative de la concentration en COD sur la distribution du compartiment bactérien. L'effet de la composition de la MOD sur les variables bactériennes a donc été testé indépendamment des paramètres physico-

chimiques (Fig.28B). Pour cela les indices optiques calculés à partir du CMOD en 2013 (section 2.3.1 et chapitre 1) ont été utilisés comme traceur de l'origine et de la composition de la MOD. Une nouvelle RDA a donc été réalisée avec les indices optiques : a_{375} , S_R , $SUVA_{254}$, FI et BIX, ainsi que le % chl *a* et le COD. Les variables organiques ainsi que les trois premiers axes sont significativement corrélés aux variables bactériennes ($p < 0,001$). La RDA explique 37% de la variabilité du compartiment bactérien, ce qui représente le double de ce qu'expliquent les variables environnementales physico-chimiques. L'axe 1 (RDA1 ; 27% de la variabilité) est lié positivement aux indices optiques S_R et $SUVA_{254}$, marqueur de la composition moléculaire de la MOD (i.e., poids moléculaire et aromaticité) ainsi qu'au % chl *a*. L'abondance bactérienne, le contenu en HNA et LNA sont ainsi négativement corrélés à la composition de la MOD. L'axe 2 (RDA2 ; 8% de la variabilité) est positivement corrélé avec les changements de concentration en COD. L'axe 3 (RDA 3 : 2% de la variabilité) est principalement corrélé aux indices optiques a_{375} , marqueur de la concentration en CMOD et aux indices FI et BIX, indicateurs de l'origine de la MOD.

c) Effets combinés des variables organiques et physico-chimiques

Des RDAs partielles ont été utilisées pour tester l'effet individuel de chaque paramètre sur la distribution du compartiment bactérien en prenant en compte l'ensemble des paramètres environnementaux (Tableau 8). Les résultats des RDAs partielles montrent que l'ensemble des variables environnementales et organiques ont une influence significative sur le compartiment bactérien ($p < 0,05$). Quelques variables montrent néanmoins une corrélation plus significative que d'autres avec une p.value $< 0,001$, c'est notamment le cas du COD, du pH et du fer. La température, le % chl *a* et le S_R sont les variables ayant le moins d'influence sur la variabilité de la composante bactérienne lorsque toutes les autres variables sont prises en compte.

Table 9: Effets des différentes variables organiques et physico-chimiques sur la distribution du compartiment bactérien dans les eaux souterraines de la plage. La RDA totale a été appliquée pour calculer l'effet combiné de toutes les variables puis l'effet de chaque variable a été calculé en prenant en compte l'effet des autres variables à partir de RDAs partielles.

Variables	F	p.value
RDA totale	6,0912	<0,001
COD	5,6470	<0,001
Fe	5,7151	<0,001
pH	5,2941	<0,001
Salinité	5,5560	0,02
Oxygène dissous	5,7198	0,02
NID	4,6739	0,02
SUVA ₂₅₄	5,2509	0,02
a ₃₇₅	5,4440	0,02
BIX	5,4404	0,02
Mn	5,7725	0,03
PO ₄ ³⁻	5,7165	0,03
FI	5,4098	0,03
Température	4,4432	0,08
% chl <i>a</i>	4,7942	0,08
S _R	3,4572	0,1

3.4 Discussion

3.4.1 Portrait des abondances bactériennes dans l'estuaire souterrain

L'abondance des bactéries libres (i.e., 10^5 à 10^7 cellules mL⁻¹) et attachées (10^8 à 10^9 cellules g⁻¹) prélevées dans les eaux souterraines et les sédiments de la plage de la Martinique correspondent aux abondances retrouvées dans les sédiments perméables (Llobet-Brossa et al., 1998; Rusch et al., 2003). Le transport par advection dans ce type de milieu induit un renouvellement rapide des conditions géochimiques tandis

que la taille des grains des sédiments perméables limite les surfaces d'attaches pour les bactéries. Les bactéries libres représentent en moyenne 0,01 à 30% des bactéries totales dans les sédiments perméables (Griebler et al., 2002). Dans l'estuaire souterrain de la plage la Martinique, les bactéries libres représentent en moyenne 16% des bactéries attachées. Ce pourcentage varie le long de l'estuaire souterrain. Le pourcentage de bactéries libres est plus élevé en haut de plage (20%) et diminue du continent vers la zone intertidale pour atteindre 14%. L'hydrodynamisme induit dans la zone intertidale par les marées et les vagues peut être en partie responsable de la diminution de l'abondance des bactéries libres et attachées dans cette zone. Kara and Shade (2009) ont montré que l'hydrodynamisme engendré par les marées était un des principaux facteurs responsables de la composition des communautés bactériennes dans la zone de décharge en relation avec l'oxygène et la concentration en carbone.

Associée aux conditions hydrodynamiques, la disponibilité en nutriments et MOD ainsi que les paramètres physico-chimiques vont influencer la distribution de l'abondance et des communautés bactériennes dans l'estuaire souterrain. Dans les aquifères, le rapport bactéries libres/bactéries totales peut être utilisé comme un indicateur de la disponibilité en nutriments (Griebler et al., 2002). Ainsi, le rapport bactéries libres/bactéries attachées augmente avec la concentration en nutriments (Bengtsson, 1989; Griebler et al., 2002). En milieu oligotrophe, le rapport bactéries libres/ bactéries attachées est considéré comme faible, la croissance sur la surface du sédiment étant un avantage sélectif due à un meilleur accès aux nutriments qui tendent à s'accumuler sur les surfaces (Bachofen et al., 1998). Ainsi dans l'estuaire souterrain une modification de la disponibilité en ressources dans les eaux douces souterraines par rapport à la zone intertidale pourrait expliquer la diminution du pourcentage de bactéries libres ainsi que l'augmentation du pourcentage de bactéries HNA. Néanmoins, une limitation des ressources comme paramètre explicatif de la distribution de l'abondance et des communautés bactérienne est peu envisageable dans les eaux souterraines. En effet,

les concentrations en nutriments et MOD sont élevées dans les eaux souterraines de la plage ($1,15 \text{ mmol COD L}^{-1}$ et $200 \mu\text{mol NID L}^{-1}$, respectivement ; cf. chapitre 1 et 2). Basée sur les analyses de régressions, les concentrations en COD et fer sont les deux principaux paramètres corrélés au compartiment bactérien présents dans les eaux souterraines (Tableau 8). La concentration en COD est le seul paramètre corrélé individuellement à l'abondance et aux communautés bactériennes, la concentration en fer étant uniquement corrélée à l'abondance bactérienne totale, à l'abondance en HNA et LNA (Fig.27). De plus, la salinité, positivement corrélée à la proportion de bactéries HNA pourrait expliquer la dominance des bactéries HNA sur les bactéries LNA dans la zone intertidale comparé aux eaux douces souterraines du haut de plage. Le compartiment bactérien apparaît ainsi d'une part lié à la disponibilité en ressource et d'autre part déterminé par la capacité des communautés bactériennes à croître selon les conditions géochimiques ou selon les conditions hydrodynamiques (Balsler et al., 2006).

3.4.2 Effet des variables environnementales

Basé sur la RDA, l'abondance bactérienne dans les eaux souterraines est principalement affectée par les variations de température, de pH et par la concentration en fer et manganèse (Fig.28A). Ces paramètres ont un effet direct sur la croissance bactérienne dans les environnements marins : la température et le pH vont influencer l'activité métabolique des bactéries. Morán et al. (2011) montrent une corrélation positive entre la production bactérienne et la température. La concentration en fer, inversement corrélée à l'abondance bactérienne traduit la présence de processus liés au fer. L'estuaire souterrain de la plage Martinique est caractérisé par de fortes concentrations en fer (concentration moyenne à $500 \mu\text{mol L}^{-1}$), celui-ci jouant probablement un rôle prépondérant dans les processus de piégeage de la MOD et dans la dénitrification (cf. chapitre 1 et 2). On peut ainsi supposer que plusieurs communautés bactériennes sont dépendantes

de cette ressource (Fe réducteurs) permettant notamment l'oxydation du fer. Cependant, l'oxygène étant l'oxydant libérant le plus d'énergie lors des processus de respiration microbienne, il est étonnant d'observer que l'oxygène ne soit pas un paramètre significatif pour l'abondance et les communautés bactériennes. Les nutriments inorganiques, comme le NID et les phosphates ne sont également pas des variables significatives pour le compartiment bactérien que ce soit individuellement ou en combinaison des autres variables (Tableau 9). Or en milieu côtier, l'azote, considéré comme limitant, conditionne l'activité métabolique des micro-organismes. De nombreuses études ont ainsi mis en évidence les relations entre apports d'azote et phosphate en milieu côtier et les communautés bactériennes, les rapports azote/phosphate étant tout aussi déterminant pour les activités bactériennes (Landa et al., 2013; Olapade, 2012; Schwab et al., 2016). Dans les eaux souterraines de la plage de la Martinique, on peut estimer que les ressources en NID et phosphate ne sont pas limitante pour la croissance bactérienne dans le milieu, la ressource en carbone dominant les besoins énergétiques des communautés bactériennes.

Alors que les paramètres physico-chimiques influencent l'abondance bactérienne, les conditions de salinité et la ressource en COD modifient principalement la structure des communautés bactériennes. La salinité et le COD sont inversement corrélés dans les eaux souterraines confirmant le mélange non-conservatif et la production du COD dans les eaux souterraines (Couturier et al., 2016). Positivement reliées à la salinité, les bactéries HNA sont favorisé dans la zone intertidale et par le mélange entre eaux douces et eaux salées contrairement aux bactéries LNA dépendante de la ressource en COD. Ainsi la salinité est probablement un facteur sélectif des communautés bactériennes comme montré par Santos (2008). Ces auteurs ont mis en évidence une inversion des communautés (β -proteobactéria vs Archaea) le long d'un gradient de salinité d'un estuaire souterrain (Huntington Beach, CA, USA). Les variations d'oxygène et de salinité induites dans cette zone sont des facteurs primordiaux pour les communautés

bactériennes. Selon [Loreau et al. \(2003\)](#), une plus grande diversité de clades est synonyme d'une plus grande stabilité et d'une plus grande résilience aux changements. Les bactéries HNA, regroupant une dizaine de clades, semblent ainsi plus compétitrices que les bactéries LNA (i.e., trois clades) dans la zone intertidale ([Schattenhofer et al., 2011](#)). Les bactéries HNA semblent ainsi favorisées par les gradients de salinité contrairement aux bactéries LNA. Il est cependant difficile d'estimer qui, de la salinité ou des concentrations en COD, déterminent les abondances relatives en HNA et LNA dû au mélange non-conservatif du COD dans l'estuaire souterrain. Les analyses de RDA partielles montrent que la concentration en COD est le paramètre le plus explicatif de la variabilité du compartiment bactérien quand tous les autres paramètres sont pris en compte contrairement à la salinité (Tableau 9). Ainsi, bien que les paramètres physico-chimiques influencent le compartiment bactérien, le COD est déterminant pour la diversité des communautés bactériennes.

3.4.3 Influence de la qualité de la MO sur le compartiment bactérien

La concentration en MO est depuis longtemps proposée comme un paramètre clé de l'activité microbienne hétérotrophique dans les sédiments ([Findlay and Sinsabaugh, 2003](#); [Fuss and Smock, 1996](#)). Or, la dégradation de la MO par les communautés hétérotrophes est dépendante de plusieurs facteurs, notamment la qualité nutritionnelle de la MO qui va influencer l'activité bactérienne ([Enríquez et al., 1993](#); [Fischer et al., 2002](#)). Les résultats obtenus dans les eaux souterraines de la plage de la Martinique concordent avec cette idée: la concentration et la composition de la MOD expliquent jusqu'à 37% de la variabilité de l'abondance bactérienne et des bactéries HNA et LNA (contre 19% pour les variables environnementales ; Fig. 28B). Il est difficile de déterminer si la corrélation négative entre le COD et les bactéries HNA est dû à l'origine du carbone organique (i.e., terrestre vs marin) ou si les bactéries HNA sont

plus adaptées à croître rapidement en conditions salées que les bactéries LNA. La concentration et la composition moléculaire de la MOD apparaissent ici comme des facteurs essentiels à la distribution des communautés bactériennes. Les concentrations en COD sont corrélées avec la structure des communautés bactériennes, l'abondance des bactéries HNA diminuant avec l'augmentation de la ressource en COD. La ressource en COD semble ainsi favoriser les bactéries LNA. Or les bactéries LNA sont généralement associées aux eaux pauvres en MOD tandis que les bactéries HNA sont associées aux milieux riches en MOD (Li et al., 1999; Stenuite et al., 2009). Le type de COD disponible dans ces eaux souterraines pourrait expliquer la relation négative entre les bactéries HNA et le COD. Ainsi, des études ont mis en évidence la dépendance des bactéries HNA aux substrats phyto-planctoniques (i.e., produits dérivés de la production primaire, lyse cellulaire du phytoplancton) pour leur croissance et leur activité métabolique (Belzile et al., 2008; Scharek and Latasa, 2007; Wetz and Wheeler, 2004). Morán et al. (2011), montrent ainsi que, contrairement aux bactéries LNA, les bactéries HNA sont fortement corrélées au carbone organique dérivé du phytoplancton dans l'estuaire souterrain de Waquoit Bay (MA, USA). Bien que la teneur en chl *a* ne soit pas une variable significative (Fig.28B, Tableau 9), la dominance des bactéries HNA dans la zone intertidale peut être liée à la MO dérivée du phytoplancton ainsi qu'à la diversité des sources disponibles (i.e., matière d'origine marine et terrigène). Les bactéries HNA seraient ainsi meilleures compétitrices que les bactéries LNA, plus compétitrices pour lorsque le nombre de ressource est limité.

Quel que soit le groupe bactérien dominant dans les eaux souterraines de la plage de la Martinique, l'origine de la MOD, caractérisée par les indices FI et BIX (respectivement, marqueur de la matière d'origine terrigène et de l'origine microbienne ; cf. chapitre 1), n'influence peu ou pas l'abondance et la structure des communautés bactériennes (Fig.28). Ainsi plus que l'origine, c'est la composition moléculaire de la MOD qui influence l'abondance bactérienne : le poids moléculaire (S_R) et l'aromaticité ($SUVA_{254}$).

La MOD de forte aromaticité à faible poids moléculaire entraîne une faible abondance bactérienne. Au contraire, la MOD de haut poids moléculaire et de faible aromaticité est associée à une augmentation de l'abondance bactérienne. [Couturier et al. \(2016\)](#) ont suggéré que la MOD de haut poids moléculaire et de faible aromaticité était issue de l'hydrolyse des anciens sols forestiers présents dans les sédiments de la plage de la Martinique et responsable de la signature terrigène de la MOD. Bien que l'abondance ne soit pas synonyme d'activité bactérienne, la corrélation significative entre la composition moléculaire de la MOD et l'abondance bactérienne indique néanmoins que la MOD d'origine terrigène a une influence sur la croissance bactérienne. Dans leur étude, [Ruiz-González et al. \(2015\)](#) montrent qu'à travers les écosystèmes aquatiques boréaux les traits fonctionnels des bactéries sont fortement influencés par le type de la MOD et particulièrement la MOD terrigène. Nos résultats confirment que le type et la qualité de la matière organique ont aussi une influence sur la structure et l'abondance des communautés bactériennes dans les estuaires souterrains. On peut supposer que la réponse de l'activité bactérienne à la MOD terrigène va dépendre des différences métaboliques entre les différents taxons ([Berggren et al., 2010](#); [Olapade and Leff, 2006](#)).

3.4.4 Interdépendance des variables

La distinction entre l'influence de la qualité de la MO et les paramètres physico-chimiques est complexe, montrant l'interdépendance des paramètres pour le compartiment bactérien. En conditions expérimentales, [Martínez-García et al. \(2010\)](#) ont montré que la proportion des bactéries HNA augmentait après une addition de nutriments organiques et une addition combinée de composés organiques et inorganiques dans des eaux côtières ; mais l'apport de nutriments inorganiques seuls n'a montré aucune influence (péninsule ibérique du Nord-Ouest, Espagne). La disponibilité en ressource est ainsi le facteur clé pour la croissance bactérienne, prenant de ce fait le pas sur les processus fonction-

nels. Les RDAs partielles menées sur toute la base de données (155 échantillons et 15 variables) confirment, avec des p .value $< 0,05$ obtenues, l'interaction des conditions environnementales et organiques sur l'abondance et les communautés bactériennes (Tableau 9). Le COD, le fer et le pH sont les trois paramètres les plus significatifs pour la distribution du compartiment bactérien, révélant de ce fait l'implication de la ressource en COD et des conditions environnementales nécessaires à l'activité métabolique du compartiment bactérien. Les changements dans la composition moléculaire de la MOD (i.e., de composés à haut poids moléculaire avec une faible aromaticité vers des composés à faible poids moléculaire avec une forte aromaticité) à travers l'estuaire souterrain ont été associés aux interactions avec les oxydes métalliques (i.e., Fe et Mn) présents dans le milieu (Couturier et al., 2016). La biodisponibilité et la composition de la MOD se trouvent ainsi altérées par les oxydes de fer qui ont la capacité de piéger la MOD dans les sédiments de façon temporaire ou permanente (Lalonde et al., 2012; Barber et al., 2014). En altérant la disponibilité de la ressource, ces processus ont la capacité de modifier les structures des communautés bactériennes (Balsler et al., 2006). L'abondance et la composition des communautés bactériennes sont ainsi fortement liées à la signature terrigène de la MOD et la diversité des sources disponibles présente dans le système. Le changement de communautés LNA et HNA le long de l'estuaire souterrain peut-être relié à une modification de la ressource en MOD (i.e., terrestre vs marine) et aux conditions géochimiques (i.e., pH, fer). Beck et al. (2011) ont démontré que l'abondance et l'activité bactérienne dans les sédiments de la baie de Janssand (Allemagne) étaient liées aux conditions paléo-environnementales. Ils concluent que les processus biogéochimiques et les communautés microbiennes reflètent l'histoire géologique des sédiments. Ainsi dans l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique on peut supposer que si l'on s'éloigne de la zone intertidale vers le haut de plage, une modification de structure des communautés bactériennes apparaît, probablement due à l'augmentation de la signature terrigène de l'environnement.

3.5 Conclusions

Cette étude a permis de dresser un premier portrait de la distribution de l'abondance et des communautés bactériennes dans un estuaire souterrain boréal. La diversité des sources de MOD présente dans ce système est un facteur important régulant l'abondance et les communautés bactériennes. Une modification de la structure des communautés bactériennes est ainsi observée le long de l'estuaire. Les bactéries HNA sont dominantes dans la zone intertidale, dû à la diversité des sources alors que les bactéries LNA sont liées aux conditions géochimiques et à la MOD produite dans l'estuaire souterrain. Néanmoins, révélée par les indices optiques du CDOM, la composition moléculaire de la MOD joue un rôle dans la distribution des communautés. Ces modifications de la composition moléculaire de la MOD sont le résultat des processus biogéochimiques se produisant le long de l'estuaire. Ainsi les interactions entre la MOD et les métaux dissous sont probablement des facteurs clés dans la capacité des communautés bactériennes à dégrader la MOD à travers l'estuaire souterrain. La présence des anciens sols forestiers dans les sédiments de la plage de la Martinique joue également un rôle dans la distribution de l'abondance et la structure des communautés bactériennes. Des analyses génomiques portant sur les taxons bactériens permettront de compléter ces résultats. La dégradation de la MOD terrigène en milieu marin est depuis longtemps un enjeu de recherche. En effet de toutes les fonctions bactériennes, l'utilisation du COD est celle qui a le plus d'implications sur les écosystèmes. Dans les zones humides, les champignons ont développé un rôle prépondérant dans les voies de dégradation de la MOD terrigène. Ainsi de nombreuses voies de recherche sont à explorer pour pouvoir estimer l'influence de la MOD terrigène sur l'environnement marin lors de la submersion des écosystèmes littoraux.

Remerciements

Les auteurs remercient particulièrement Claude Belzile pour les analyses d'abondance bactérien-ne ainsi que Gwendoline Tommi-Morin, Maude Sirois et Antoine Biehler pour leur aide sur le terrain, Claude et Katia Bourque pour l'accès à leur plage.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les décharges d'eaux souterraines en milieu côtier représentent une voie d'échange majeure entre le continent et l'océan. Les processus biogéochimiques, biologiques et physiques de ces systèmes modifient les apports de composés dissous à l'océan côtier. L'étude des décharges d'eaux souterraines est complexe, de nombreux facteurs étant impliqués dans le contrôle de ces décharges que ce soit sur le plan physique ou sur le plan biogéochimique. A l'échelle du globe, les flux biogéochimiques mesurés des décharges d'eaux souterraines reflètent l'hétérogénéité de ces systèmes, d'où la complexité de calculer des bilans nutritifs généralisés à l'ensemble des systèmes côtiers (Beusen et al., 2013; Burnett et al., 2006). Les études à l'échelle locale sont ainsi indispensables pour améliorer ces bilans. Dans ce contexte, ce travail de thèse avait pour objectif principal de dresser un portrait exhaustif de la dynamique biogéochimique au sein d'un estuaire souterrain en milieu nordique en répondant à trois objectifs spécifiques : 1) déterminer l'origine et les transformations biogéochimiques de la MOD, 2) identifier les voies de transformations de l'azote et l'impact de ces processus de transformations sur les flux des espèces azotées à l'océan côtier, 3) établir les relations entre les paramètres biogéochimiques et le compartiment microbien.

Pour réaliser ces objectifs, l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique (Îles de la Madeleine, Canada) a été suivi pendant quatre années. La plage se décrit comme un environnement de faible énergie avec une faible amplitude de marée. A la saison printanière, durant les périodes d'échantillonnage, la recharge de l'aquifère principal est importante en raison de la fonte des neiges. L'estuaire souterrain se caractérise ainsi par un écoulement important d'eau douce le long de la plage et une cellule de recirculation salée limitée dans l'espace à cette saison. La particularité de ce système nordique repose sur la présence d'anciens sols forestiers datés de ~900 cal BP enfouis dans les sédiments perméables de la plage. L'ensemble des données physiques, chimiques

et biologiques récoltées représente une importante base de données (30 variables mesurées sur plus de 250 échantillons) permettant l'étude de la dynamique des processus biogéochimiques et donnant une base de référence pour l'étude de ces systèmes souterrains en milieu nordique.

Objectif 1 : Ces résultats montrent que les modifications de concentration de la MOD et des nutriments lors de leur transport à travers l'estuaire souterrain résultent de transformations biogéochimiques et non d'une dilution entre les eaux douces souterraines et les eaux salées. Ainsi, le temps de résidence et les conditions sub-oxiques créent un environnement favorable pour les processus de transformations des composés de la MOD. La transformation de la MOD à travers l'estuaire souterrain est ainsi le fait de l'hydrolyse de la MO particulaire, de la dégradation microbienne et des processus de sorption/désorption avec les oxydes métalliques. La minéralisation des anciens sols forestiers enfouis dans les sédiments de la plage entraîne la production de MOD à haut poids moléculaire, caractéristique de la MOD terrigène. La signature importante de la MOD terrigène et le renouvellement rapide des composés microbiens nouvellement produits expliquent les faibles indices de production microbienne observés. **L'estuaire souterrain est ainsi une zone de production de MOD et une source potentielle de MOD terrigène à l'océan côtier.**

Objectif 2 : La dynamique des espèces azotées confirme que l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique est une zone biogéochimique active. Les eaux souterraines issues de l'aquifère transportent de fortes quantités de nitrates qui sont complètement atténuées dans les eaux souterraines probablement en raison de la dénitrification hétérotrophique. Associée à la dénitrification des nitrates, la minéralisation de l'azote organique dissous mène à la production de fortes concentrations en ammonium. L'azote est ainsi principalement exporté à l'océan côtier sous la forme d'ammonium et d'azote organique dissous par les décharges d'eaux souterraines. Cependant, bien que la pro-

duction d'ammonium soit importante dans l'estuaire souterrain, cette production ne contrebalance pas la perte d'azote totale observée le long de l'estuaire souterrain. **Les voies de transformation modifient les concentrations des espèces azotées le long de l'estuaire souterrain, entraînant une perte d'azote total et l'exportation d'ammonium et d'azote organique dissous à l'océan côtier.**

Objectif 3 : Les analyses statistiques montrent que l'abondance bactérienne ainsi que la diversité des communautés bactériennes sont reliées aux paramètres environnementaux et à la ressource en carbone organique dissous dans l'estuaire souterrain. L'abondance bactérienne et la structure des communautés bactériennes sont de ce fait principalement dépendantes de la disponibilité en carbone et contrôlées par la capacité des communautés bactériennes à utiliser les ressources (e.g., les concentrations en fer). La composition moléculaire de la MOD dissoute, produite dans les eaux souterraines, influence l'abondance et la structure des communautés bactériennes, le groupe des bactéries LNA étant favorisé par la disponibilité en MOD terrigène contrairement aux groupes des bactéries HNA. Présente dans la zone intertidale, les bactéries HNA semblent favorisées par la diversité des sources de MOD et la salinité. Une modification des communautés se produit ainsi du haut de la plage vers la zone intertidale. La concentration et la composition en MOD sont des paramètres essentiels influençant le compartiment bactérien. **La signature terrestre de la MOD engendrée par la présence d'anciens sols forestiers peut ainsi entraîner une modification de la structure et des fonctions des communautés bactériennes.**

Ce travail de thèse montre que la plage de la Martinique en milieu nordique est un réacteur biogéochimique actif à l'interface continent-océan où d'importantes transformations altèrent la composition des décharges d'eaux souterraines à l'océan côtier (Fig.29). L'estuaire souterrain est ainsi 1) une zone de production et une source de MOD terrigène à l'océan côtier, 2) une zone de transformation

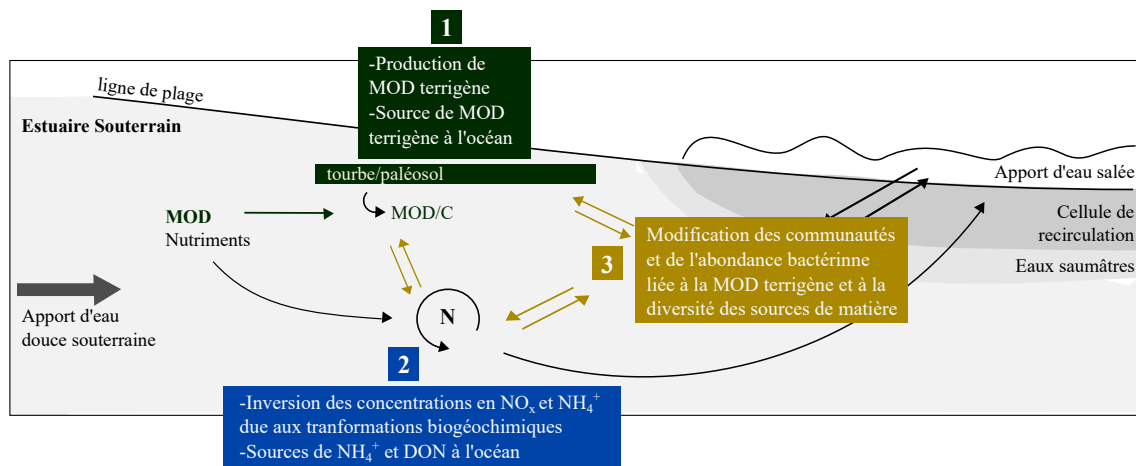


Figure 29: Modèle conceptuel délimitant un estuaire souterrain, les chapitres de cette thèse ainsi que les principaux résultats obtenus par chapitre.

et un puits d'azote, 3) une zone influencée par la ressource en MOD terrigène présente dans l'estuaire souterrain

Portée de l'étude

Mes travaux ont permis de mettre en avant la dynamique biogéochimique complexe des estuaires souterrains en milieu nordique. Alors que dans ces environnements, ces systèmes sont encore peu ou pas étudiés, ces travaux montrent la nécessité de s'y intéresser à l'échelle locale.

Dans un premier temps, les travaux sur la MOD ont notamment mis en avant pour la première fois l'utilisation des indices optiques du CMOD comme marqueur de la composition et de l'origine de la MOD dans les estuaires souterrains. Largement utilisé dans les zones côtières et principalement les estuaires de surface, les indices optiques sont encore peu utilisés dans les systèmes souterrains (Baker and Lamont-Black, 2001; Birdwell and Engel, 2010; Couturier et al., 2016; Kim et al., 2013). Le chapitre 1 montre

comment les informations obtenues par la signature optique du CMOD complètent notre compréhension biogéochimique de ces systèmes. Cette technique, à faibles coûts, offre un large panel d'informations sur la MOD sans recourir à de coûteuses analyses moléculaires et gagnerait à être plus utilisée dans ces systèmes. L'utilisation des indices optiques présentés dans ces travaux peut être complétée par la méthode PARAFAC (Parallel Factor Analysis). Ce traitement statistique permet, à partir des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (EEM) et en se basant sur des bases de données générales, d'identifier de nombreux composés moléculaires de la MOD.

Sur le plan fondamental, ces travaux de recherche contribuent à améliorer nos connaissances sur le rôle et les flux biogéochimiques des plages de sable en milieu nordique, où les données sont encore rares. Les résultats obtenus permettent ainsi de compléter les banques de données des flux biogéochimiques mesurés dans les décharges d'eaux souterraines et d'ajouter un point de comparaison (Tableau 10). Les décharges d'eaux souterraines étant très hétérogènes en fonction des types d'environnements, de la latitude, ces résultats soulèvent la question de ce que représentent les flux biogéochimiques des Îles de la Madeleine dans les bilans globaux, tant la diversité des systèmes côtiers est importante. Par exemple, les flux d'azote mesurés exportés à l'océan côtier sont comparables aux flux moyens des décharges d'eaux souterraines en écosystèmes côtiers (i.e., 400 – 100 000 Kg N par an; [Paytan et al., 2004](#)).

Tableau 10: Exemples de flux de carbone et d'azote en mmol j^{-1} par mètre linéaire de côte mesurés dans des décharges d'eaux souterraines à l'océan complétés par les résultats obtenus dans ces travaux. Les volumes des décharges d'eaux souterraines sont donnés à titre indicatif

Régions	Volumes d'eaux	Carbone $\text{mmol C m}^{-1}\text{j}^{-1}$	Azote $\text{mmol N m}^{-1}\text{j}^{-1}$	Références
North Inlet, SC, (USA)	11,5 ($\text{m}^3 \text{m}^2 \text{an}^{-1}$)		2,4	Krest et al., 2000
Côte méditerranéenne (Israël)	10 (cm j^{-1})		1450	Weinstein et al., 2011
Baie de Yeoja (Corée)	87 ($\text{m}^3 \text{m}^2 \text{an}^{-1}$)		26	Hwang et al., 2005
South Carolina (USA)	–	4-17		Andrea et al., 2002
Jeju Island (Corée)	$4,5 \times 10^7$ ($\text{m}^3 \text{j}^{-1}$)	1147		Kim et al., 2013
North Carolina (USA)	$1,6 \times 10^6$ (m^3)	13		Avery et al., 2012
Waquoit Bay (USA)	$4,7$ ($\text{m}^3 \text{m}^1 \text{an}^{-1}$)		52-210	Gonneea and Charette, 2014
Turkey Point (USA)	31 -34($\text{m}^3 \text{m}^1 \text{an}^{-1}$)	3783 – 5382	1130	Santos et al., 2009
Côte Atlantique (France)	$2,25$ ($\text{m}^3 \text{m}^1 \text{an}^{-1}$)		1020-4100	Anschutz et al., 2016
Golfe de l'Alaska	$0,125$ ($\text{m}^3 \text{m}^{-1} \text{j}^{-1}$)		4300	Lecher et al., 2016
Îles de la Madeleine (Qc)	$2,41$ ($\text{m}^3 \text{m}^1 \text{an}^{-1}$)	10118	1200	Couturier et al., 2016; Chaillou et al., 2014, 2016

Néanmoins, comparés aux apports des rivières, les flux biogéochimiques engendrés par l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique et estimé à l'ensemble du littoral des Îles de la Madeleine sont négligeables (i.e., fleuves = $\sim 18,9$ Tg DIN; [Seitzinger et al. \(2005\)](#) - Fleuve St Laurent = $\sim 0,4$ Tg par an; [Savenkoff et al. \(1996\)](#); [Thibodeau et al. \(2010\)](#)). Cependant à l'échelle locale, les décharges d'eaux souterraines à l'océan peuvent avoir un effet significatif ([Moore, 2010b](#)). Aux Îles de la Madeleine, en l'absence de rivières, les décharges d'eaux souterraines constituent l'unique apport de nutriments et MOD à l'océan côtier; et les Îles de la Madeleine étant un milieu peu anthropisé, les apports à l'océan côtier *via* les décharges d'eaux souterraines sont donc supposés naturelles. De ce fait les apports d'ammonium et d'azote organique dissous, qui sont des espèces azotées facilement assimilables par les organismes marins favorisent la production primaire des zones côtières. En l'absence de contamination par les nitrates, ces milieux montrent leur capacité de filtration des espèces azotées pour l'océan côtier.

Les anciens sols forestiers présents dans les sédiments perméables de la plage de la Martinique sont communs sur la façade des provinces maritimes du Canada et Nord-Est des Etats-Unis ([Dionne, 2001](#); [Juneau, 2012](#)). L'ensemble de ces systèmes littoraux sont des sources potentielles de MOD terrigène à l'océan côtier. La majorité des études portant sur les décharges d'eaux souterraines en zone perméable montrent que la MOD exportée aux océans provient de la zone de recirculation salée des estuaires souterrains et est principalement d'origine marine ([Anschutz et al., 2009](#); [Avery et al., 2012](#); [Kim et al., 2012](#)). L'exportation de MOD terrigène en milieu marin pose la question du devenir et de l'effet de cette MOD terrigène, considérée comme réfractaire, sur l'écosystème côtier. L'exportation de carbone organique terrestre peut avoir de fortes incidences sur le fonctionnement de l'écosystème côtier : une modification de la biodisponibilité de la MOD, une modification des communautés bactériennes, etc. Avec l'augmentation des températures et une élévation moyenne du niveau marin moyen de 0,18 à 0,59 m au

cours du prochain siècle (IPCC, 2014), les flux de MOD et nutriments *via* les décharges d'eaux souterraines vont être modifiés. La subsidence de la côte Nord-Est américaine amplifie l'augmentation du niveau moyen marin, augmentant la vulnérabilité de ces systèmes côtiers (Juneau, 2012). Les stratégies de dégradation de la MOD terrigène par les micro-organismes mise en place dans ces milieux submergés vont être primordiales pour les apports de MOD et nutriments aux océans côtiers.

Ce travail de thèse sert ainsi de point de départ pour l'étude de la vulnérabilité et l'anticipation des modifications des fonctions chimiques des plages de sable en milieu nordique face aux pressions anthropiques et aux changements climatiques.

Perspective générale

Si à l'heure actuelle, l'influence des décharges d'eaux souterraines sur les bilans globaux est moindre comparée aux apports des rivières, la forte vulnérabilité de ces zones littorales aux changements climatiques nécessite de comprendre leur rôle biogéochimique. En effet, l'influence de ces systèmes sur les environnements côtiers va probablement grandir en réponse à l'augmentation des apports anthropiques et à la hausse du niveau marin qui va entraîner une augmentation des apports terrigènes. Actuellement, nos connaissances sur les décharges d'eaux souterraines en Arctique sont très limitées. La première étude en Arctique, dans le Golfe de l'Alaska, montre que les décharges d'eaux souterraines sont une source d'azote et de fer qui rivalise avec les apports des rivières (Lecher et al., 2016). Or, les auteurs prévoient que ces flux vont augmenter en réponse à la diminution de la couverture de glace combinée à la fonte du pergélisol. Les conséquences de l'érosion côtière et de la fonte du pergélisol sur les flux biogéochimiques sont actuellement des questions de recherche fondamentale (Schuur et al., 2015). Outre les importantes réserves de gaz libérées par la fonte du pergélisol, les apports de MOD terrigène aux milieux aquatiques et marins vont bouleverser les

processus biogéochimiques de ces écosystèmes.

Les problématiques de recherche sur les décharges d'eaux souterraines sont ainsi essentielles pour notre compréhension des cycles biogéochimiques dans les écosystèmes côtiers et notamment sur les conséquences que vont engendrer les modifications des flux de matière.

Le défi dans l'étude des décharges d'eaux souterraines tient désormais dans notre capacité à régionaliser et globaliser les effets de ces décharges d'eaux souterraines sur l'océan. L'utilisation des modèles pour quantifier les changements dans les apports est une voie de solution. Aujourd'hui, ces modèles permettent d'inclure une partie de l'hétérogénéité des systèmes à l'échelle du globe due à l'hydrogéologie, l'influence du climat et la capacité de rétention des systèmes à certaines espèces chimiques (i.e., azote et phosphate; [Beusen et al., 2016](#)). Néanmoins, l'intégration des processus de transformations au sein de ces modèles constitue la prochaine étape et permettrait d'affiner notre compréhension des impacts des décharges d'eaux souterraines à l'océan. L'acquisition de données *in situ* et à l'échelle locale demeure ainsi indispensable tant pour permettre le développement des modèles que pour valider leurs prévisions.

Limitations de l'étude

Comme la plupart des études portant sur les décharges d'eaux souterraines, la difficulté de prélèvement des eaux souterraines limite le nombre de transect d'étude réalisés. Ainsi, cette étude se base sur un seul transect perpendiculaire à la ligne de rivage. De ce fait l'hétérogénéité spatiale sur la plage de la Martinique n'est pas prise en compte. L'hétérogénéité de ces systèmes induit également des biais pour la généralisation du fonctionnement de ces systèmes à l'échelle régionale et globale.

Une des limites concerne la quantification des exportations *via* les décharges d'eaux

souterraines aux océans côtiers. Les flux de composés dissous sont calculés en multipliant les concentrations en nutriments par les débits d'eaux souterraines. A ce stade, le problème résulte dans le choix de la concentration en nutriments à utiliser. Généralement, les concentrations mesurées dans les eaux douces souterraines (i.e., aquifères) sont utilisées, cependant cette méthode occulte les transformations biogéochimiques se produisant lors du transport. D'autres techniques consistent à réaliser un inventaire des concentrations dans les zones de décharges des eaux souterraines (Gonneea and Charette, 2014; Chapitre 2) ou à estimer des concentrations « effectives » dans la zone de décharge selon un gradient de salinité (Beck et al., 2007). Chaque méthode induit un biais dans les mesures. De plus, quel que soit ces méthodes, les transformations à l'interface eau-sédiment ne sont pas prises en compte.

Malgré ces limites, les données obtenues à l'échelle locale sur ces systèmes sont indispensables pour comprendre les cycles biogéochimiques dans les systèmes côtiers.

Perspectives

Ce travail de thèse a contribué à améliorer nos connaissances sur la dynamique biogéochimique des eaux souterraines d'une plage de sable nordique. Toutefois plusieurs voies de recherche sont à explorer pour compléter le portrait de ces systèmes souterrains en général que ce soit à court ou long terme.

Dans un premier temps, à court terme, les travaux de maîtrise de Maude Sirois (UQAR) doivent permettre d'éclaircir le rôle du fer sur le piégeage de la MOD. Le piégeage de la MOD par les oxydes de fer dans les sédiments entraîne sa préservation et altère sa biodisponibilité (Lalonde et al., 2012). Bien que non définitif, cet état modifie les concentrations et la composition de la MOD et peut limiter les exportations à l'océan. Ces résultats renseigneront sur la mobilité de la MOD dans l'estuaire souterrain des

Îles de la Madeleine.

Dans un deuxième temps, un suivi à l'été et à l'automne de la dynamique biogéochimique de l'estuaire souterrain permettrait de dresser un bilan annuel complet des processus biogéochimiques et des exportations de carbone et d'azote à l'océan côtier. Plusieurs études montrent une variabilité saisonnière des apports de nutriments à l'océan côtier due aux changements de température et aux modifications des décharges d'eaux souterraines (Avery et al., 2012; Gonnee and Charette, 2014; Roy et al., 2013) La saison estivale aux Îles de la Madeleine est caractérisée par une forte affluence touristique, augmentant les pressions de pompage sur les aquifères. Bien que très surveillés, ces pompes ainsi que la période estivale plus sèche vont affecter les niveaux piézométriques, modifiant les flux d'eaux souterraines et ainsi les exportations de MOD, carbone et nutriments à l'océan côtier.

Sur le long terme, plusieurs questions reposant sur les résultats présentés dans cette thèse ont été identifiées. Des problématiques générales découlent de ces questions et quelques-unes sont présentées ici :

- 1) Quelles sont les flux de décharges d'eaux souterraines à l'interface eau-sédiment ?**
- 2) Quels sont les effets et le devenir de la MOD terrigène dans les écosystèmes côtiers ?**
- 3) Quelles sont les voies d'adaptation des micro-organismes en milieu marin à la dégradation de la MOD terrestre ?**

1) Alors que de nombreuses transformations se produisent lors des écoulements d'eaux souterraines jusqu'à l'océan côtier, des études ont également montré l'efficacité des processus biogéochimiques sur une échelle de 10 cm dans les sédiments perméables. Cependant, très peu d'études se sont attelées à mesurer les flux des décharges d'eaux souterraines à l'interface eau-sédiment. Rao and Charette (2012) ont montré par des

mesures *ex situ* que les sédiments perméables des zones de décharges des eaux souterraines étaient caractérisés par un taux important de fixation du N₂, altérant ainsi les flux d'azote estimés dans les eaux souterraines. Des études concentrées à l'interface eau-sédiment permettraient alors d'appréhender les transformations des composés et d'améliorer notre quantification des exportations. Des mesures *in situ* permettraient de prendre en compte l'advection, mais nécessitent le déploiement de matériel adapté aux conditions dynamiques.

2) La dégradation de la MOD terrigène en milieu marin souffre d'un paradigme important (Bianchi, 2011). La MOD terrigène est majoritairement considérée comme réfractaire, et donc difficilement minéralisable. Or, il a été estimé que seulement 30% du carbone organique terrestre provenant des rivières est enfoui dans les sédiments côtiers (Burdige, 2005). Ces études suggèrent ainsi que le carbone organique terrestre « absent » est soit minéralisé beaucoup plus rapidement que ce qui est attendu, soit transporté au large. La notion de « priming effect » se définit par une modification des taux de dégradation de la MOD réfractaire lors d'apports de MOD labile. Relativement bien documenté en milieu terrestre, le « priming effect » en milieu marin est encore très mal compris. Le « priming effect » permettrait ainsi une minéralisation rapide de la MOD terrigène en milieu marin. Améliorer nos connaissances sur les conditions de réalisation du « priming effect » permettrait d'anticiper les conséquences d'une augmentation des apports de MOD terrigène à l'océan côtier.

3) Cette notion de « priming effect » nous ramène aux rôles des communautés microbiennes et aux stratégies développées pour l'assimilation de la MOD terrigène en milieu marin. Récemment, Blanchet et al. (2016) ont montré un changement dans l'activité bactérienne ainsi que dans la composition des communautés bactériennes dans les eaux côtières en réponse à des décharges de rivière. Ces changements de l'activité et des communautés ont été attribués à différents types de MOD. La réponse

des communautés bactériennes à l'apport de MOD terrigène est essentielle pour le devenir de la MOD terrigène en milieu marin. Alors que les voies de transformations biogéochimiques en milieu terrestre permettent une dégradation de la MOD terrestre, une meilleure compréhension entre les voies de transformation terrestre et marine est nécessaire pour mieux appréhender le rôle des communautés bactériennes.

Une étude combinant des analyses génomiques bactériennes et des analyses moléculaires de MOD permettrait d'améliorer nos connaissances sur les voies de transformations de la MOD terrigène en milieu marin. Afin d'identifier ces processus, un parallèle entre l'évolution des voies de dégradation de la MOD réfractaire en milieu terrestre avec les voies de dégradation en milieu marin est indispensable.

Mot de la fin

Ce travail s'inscrit dans une compréhension globale du fonctionnement des interfaces côtières et de leurs implications dans les cycles biogéochimiques globaux. Ce champ de recherche doit continuer à être développé car de nombreuses inconnues demeurent. Ces travaux montrent néanmoins la difficulté d'appréhender la complexité de ces écosystèmes. Comme je l'ai précisé dans cette thèse, l'hétérogénéité du milieu, la diversité des paramètres physiques, chimiques et biologiques complexifient fortement la compréhension que nous avons de ces systèmes. Notre vision nous pousse à compartimenter l'étude des écosystèmes pour une meilleure compréhension. Mais cette compartimentation ainsi que l'angle par lequel on aborde le système ont également des limites. Par exemple, lors de l'étude des décharges d'eaux souterraines, un hydrogéologue va considérer les écoulements d'eau douce et les relier aux réserves d'eaux douces des aquifères et aux risques de salinisation *via* les intrusions d'eaux salées. Les océanographes vont eux aussi considérer les écoulements d'eaux douces mais comme des sources d'apports aux océans. Si je suis biogéochimiste je vais me concentrer sur les processus,

en tant que géologue je vais m'intéresser à l'histoire de ces milieux et en tant que biologiste à l'écologie des organismes, en tant que vacancier je vais m'inquiéter de la température de l'eau. Or toutes ces visions et compréhension du système sont valides, mais il est nécessaire de les accorder pour arriver à se comprendre et communiquer. Des recherches interdisciplinaires sont à mon sens indispensables pour améliorer nos connaissances mais également pour mieux communiquer à l'ensemble des disciplines y compris du grand public. Un travail de vulgarisation devrait ainsi être effectué en tout temps.

ANNEXE I

**TOTAL ALKALINITY AND DISSOLVED INORGANIC CARBON
PRODUCTION IN GROUNDWATERS DISCHARGING THROUGH A SANDY
BEACH**

Geochemistry of the Earth's Surface meeting, GES-10

Total alkalinity and dissolved inorganic carbon production in groundwaters discharging through a sandy beach

Gwénaëlle Chaillou ^{a*}, Mathilde Couturier ^a, Gwendoline Tommi-Morin ^a,
Alexandra MF Rao ^b

^aCanadian Research Chair on geochemistry of coastal hydrogeosystems, Université du Québec à Rimouski, 300 Allée des Ursulines, G5L 3A1 Rimouski (QC) Canada

^bInstitut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, 310 Allée des Ursulines, G5L 3A1 Rimouski (QC) Canada

Abstract

The paper presents evidence of the complexity of describing carbon transport from submarine groundwater discharge and chemical reactions in the subterranean estuary. Vertical and horizontal profiles of total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations were analyzed in a cross-shore transect of a sandy beach and an evaluation of DIC and TA fluxes to coastal waters is proposed based on groundwater discharge velocities and beach hydrogeology. The study was conducted in the Magdalen Islands in the Gulf of St. Lawrence (QC, Canada) where an unconfined sandstone aquifer rapidly discharges to the coastal ocean with a rate of $\sim 3000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Increases in DIC and TA observed along the discharge pathway exceed the expected conservative mixing between inland groundwaters and seawater. This local production is attributed to anaerobic respiration. Slow groundwater velocity ($1 \text{ to } 9 \text{ cm d}^{-1}$), low oxygen conditions ($\sim 20\%$) and redox oscillations probably induced by tidal pumping present a suitable environment for bacterially-mediated carbon oxidation and anaerobic respiration. Depleted $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (from -14% to -28%) and the characteristic odour of H_2S during sample collection support the idea that sulphate reduction may generate high alkalinity and DIC concentrations at the seepage face, leading to potentially high discharge to the coastal ocean at this beach ($2.0 \text{ to } 8.2 \text{ mol DIC/day}$ and $1.9 \text{ to } 7.9 \text{ mmol TA/day}$). To our knowledge, this study is the first attempt to estimate the transport and transformations of dissolved inorganic carbon by biogeochemical processes in the subterranean estuary of a northern sandy beach.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of GES-10

* Corresponding author. Tel.: +1-418-723-1986 (1950); fax: +1-418-724-1849.
E-mail address: gwenaelle_chaillou@uqar.ca

Keywords: groundwater-derived inorganic carbon; alkalinity; beach hydrogeology; submarine groundwater discharge.

146

1. Introduction

The land-ocean link is an important component of the global carbon cycle, which is still poorly constrained. Simplified depictions of the global carbon cycle have generally consisted of three boxes (ocean, land, and atmosphere) connected through neutral passive pipes. This paradigm defines the terrestrial carbon export as the passive transport of carbon from land to sea via surficial waters. However, submarine groundwater discharge (or SGD; defined as groundwater injected directly to the sea without entering surficial inland waters) may deliver substantial quantities of carbon to the ocean^{1,2}. SGD occurs in many environments along the world's continental margins³ usually as seeps at or below the water surface. These unseen inputs are a significant contributor to nearshore seawater chemistry and may locally enhance eutrophication and acidification in embayments and coastal waters^{4,5}.

Permeable sandy beaches are directly exposed to land and coastal driving forces that overlap to create a complex web of groundwater (or porewater) flow dynamics (ref. [6] for a complete review). Carbon dynamics in these coastal systems are still not well understood and the fluxes released are not yet integrated into global and regional biogeochemical budgets. However, decades of research have shown that permeable sediments, and particularly tidal sands, act as a very "active pipe" where important transformation and mineralization take place⁷⁻¹². These transformations can directly modify the carbonate chemistry of groundwaters that transit to the sea, leading to changes in alkalinity, pCO₂, and pH in overlying seawater¹³. While the role of coastal waters as a "sink" or a "source" for inorganic carbon is not well defined, studying the transport and transformations of SGD-derived carbon through coastal permeable sediment is warranted. As unconfined groundwaters of sandy beaches represent a combination of meteoric groundwater and re-circulated seawater, the sources of carbon could be diverse and may also include limestone dissolution, sediment diagenesis and exchanges with the atmosphere. It is clear that all of these processes may have a great influence on dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) exported to the coastal water. Our understanding of the transport and transformation of carbon as it transits through sandy beaches suffers from a lack of data, particularly from northern regions. Biogeochemical dynamics in northern sandy beaches is largely unknown, while these regions are experiencing, and are expected to continue to experience, important climatic and hydroclimatic changes^{14,15}.

In this study, we sampled the vertical and horizontal profile of groundwater discharging through a sandy beach in the Magdalen Islands (in the Gulf of St. Lawrence, QC, Canada) to provide a snapshot of TA and DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in spring (May/June 2012 -2013) when the unconfined aquifer had been recharged after a few weeks of snow melt. Specifically, we aimed to determine the origin and fate of TA and DIC in the pre-discharge beach groundwaters and to evaluate the flux of DIC and TA to coastal waters based on groundwater discharge velocity. To our knowledge, this study represents the first attempt to understand the transport and transformation of dissolved inorganic carbon by biogeochemical processes in a subterranean estuary of a northern sandy beach.

2. Material and Methods

2.1. Site description

The Magdalen Islands in the Gulf of St. Lawrence comprise a group of some 15 islands of which seven are joined as tombolos. The main islands have a core of volcanic rocks that are interbedded with Windsor-age sediments (Late Viséan) and flanked by sandstones of Permo-Carboniferous age¹⁶. These geologic formations composed of fine sands (mean grain size ~100 μm) are excellent aquifers and the major source of freshwater in the archipelago. Most of the Holocene sediments originate from the last glacial maximum and were reworked by waves and currents during the marine transgression that accompanied deglaciation. The region is under a cold temperate climate and annually receives ~1200 mm of precipitation as snow and rain, of which 30% recharges the aquifer¹⁷. Groundwater flows from the central volcanic recharge zone into the ocean through the sandstone formation. The discharge zone is not well characterised but, in the absence of surficial streams, hydrological models assume that ~96% of the fresh groundwater volume seeps annually to the coastal ocean via submarine and surficial groundwater discharge leading to discharges

around $3000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (the rest - ~4% - undergoes domestic consumption)^{18,19}. Discharge from the sandstone aquifer probably occurs through the sandy beach, through a narrow discharge zone (~100 m) that is not yet well defined.

2.2. Sample collection

Water samples were collected at low tide in May/June 2012 and 2013. This period corresponds to mid spring when the water table is high and the unconfined aquifer was recently recharged by thawing snow pack. We installed a 50 m transect of multi-level samplers and piezometers²⁰ perpendicular to the shoreline (M₁₋₉ and Pz₁₋₃, respectively in Fig. 1). Pressure loggers (HOBO models) were inserted into piezometers to monitor the water level fluctuations over the sampling period. Multi-level samplers were designed to collect water at different depths from 10 to 230 cm below the beach surface (10, 30, 50, 80, 110, 150, 190, 230 cm). In 2012, we collected groundwater in M₁ M₂, M₃ and M₆ (Figure 1). In 2013, we focused on the intertidal zone, where groundwater and re-circulated seawater discharge (M₄ to M₉, figure 1). Groundwater was pumped with a peristaltic pump into an in-line flow cell where temperature, specific conductivity and dissolved oxygen saturation were monitored using a calibrated YSI-600QS multiparametric sonde. After these parameters stabilised, groundwater samples were taken using 60 ml plastic syringes and brought back to lab to measure pH and TA. Samples for $\delta^{13}\text{C-DIC}$ were collected at the same time by filling 250 ml glass bottles with no head space, preserved using 0.5 ml of saturated HgCl_2 , and stored at 4°C. The $\delta^{13}\text{C-DIC}$ was measured to identify the origin of DIC in groundwater samples.

Inland groundwater end-member samples (IGW, Figure 1) were collected in a similar manner from individual wells located 50 to 100 m inshore of the multi-sampler transect. Seawater end-member samples (SW, figure 1) were collected ~50 cm above the sediment surface in the middle of the bay (~500 m offshore).

Three piezometers were installed with pressure probes at 5, 15, and 45 m (Pz₁ to Pz₃, Figure 1) from the shoreline to monitor the water level over the sampling periods in order to determine the mean hydraulic head gradient and estimate the groundwater discharge velocities and fluxes to the coastal ocean.

Sediment cores were collected in the beach face near the multi-level sampler M₂ using standard vibracoring techniques with clean plastic 1 m-liners inserted into aluminum pipe. The cores were opened a few months later and the different sedimentary units were subsampled to better understand the transition between the sandstone aquifer and overlying sandy sediments (Figure 2).

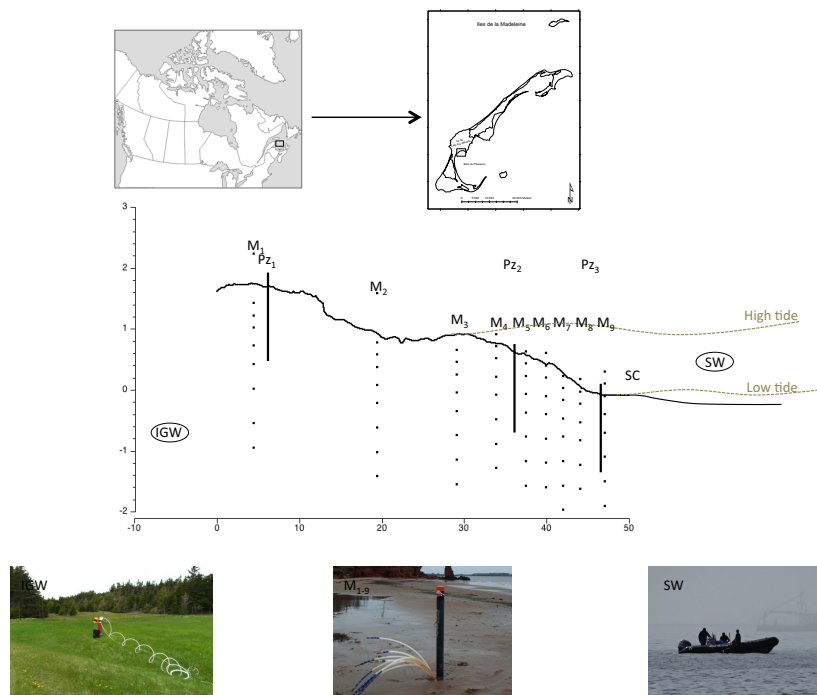


Fig. 1. Map of Canada showing the location of the Magdalen Islands and the cross-shore transect of the studied beach. The beach morphology profile was determined using a DGPS (altitude 0 referred to low tide level), and piezometers (Pz_{1,3}) and multi-level samplers (M_{1,9}) were inserted into the beach perpendicular to the shoreline. We collected samples from 10 to 230 cm below the beach surface (black dots) as well as two potential end-members: inland groundwaters (IGW) and seawater in the adjacent bay (SW).

2.3. Sample analyses

Dried sediment samples from the three different sedimentary units were analysed by scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS; INCA X-Stream, Oxford Scientific). The mean grain size and the relative composition of the sediment as detected by EDS are reported in Figure 2. Sample pH was determined immediately upon collection with an Orion ROSS glass electrode calibrated with NBS buffers and a seawater TRIS buffer according to ref. [21]. Total alkalinity (TA) was analysed on refrigerated, filtered (0.2 µm) samples by Gran titration. The analytical error was better than 0.2%. Dissolved inorganic carbon (DIC) was calculated from pH and TA at measured values of salinity and temperature with the R package AquaEnv²². Details on the methods are described in ref. [23]. The calculated DIC concentrations were used to estimate the flux of total DIC to coastal ocean. The δ¹³C-DIC samples were analysed in the Université du Québec à Montreal (UQAM) in GEOTOP using a GC-IRMS (GV Instruments). Results are reported in the δ notation relative to VPDB (1σ ±0.1‰) in ‰.

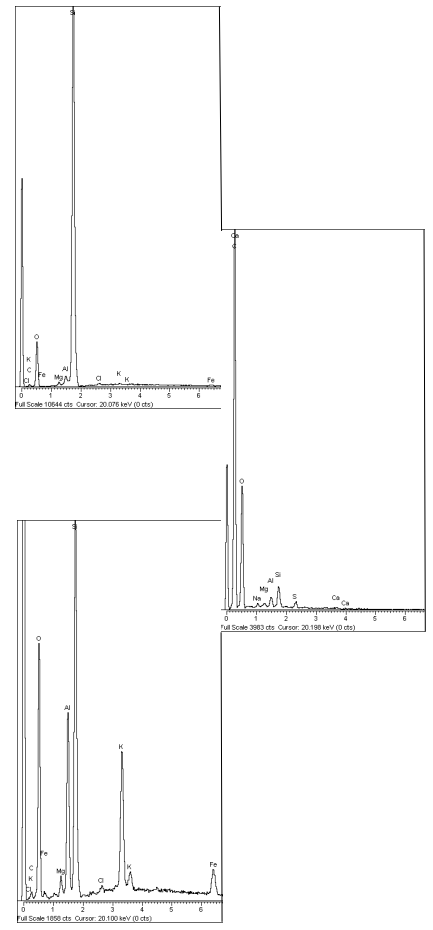
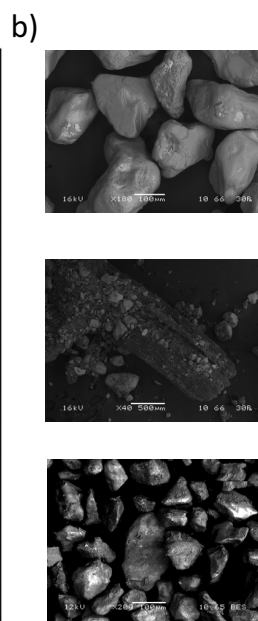
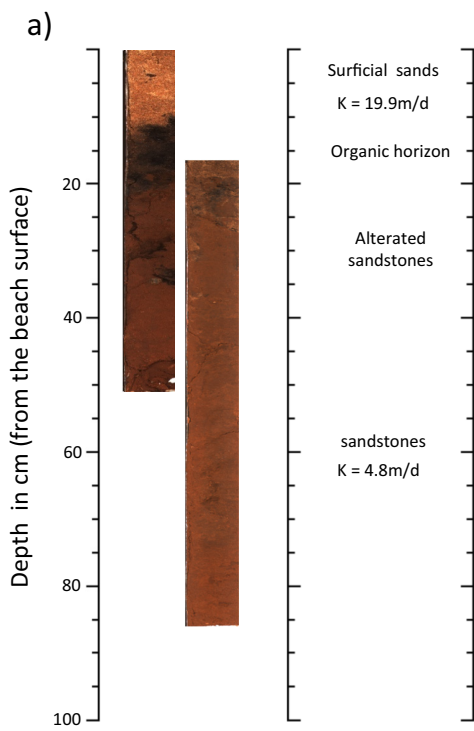


Fig. 2. a) Images of the sediment cores we collected in June 2013. Numeric photography was obtained by using Multi Sensor C150 Logger and a Geoscan IV linescan digital imaging system from Geotek at the Institut des Sciences de la Mer de Rimouski (ISMER/UQAR). The vibracoring technique used to obtain these sediments resulted in compaction of the sediment column. Compression factors were ~ 1.8 and the recovered length was 153 cm. Four different sedimentary units were observed (surficial sands, organic horizon, altered sandstones and sandstones). The permeability (K) of the sands and sandstones has been reported in ref. [17]. b) SEM images of surficial sands (top), organic horizon (middle) and sandstone unit (bottom) and their respective EDS results.

3. Results and discussions

3.1. Beach hydrogeology

The grain size of beach sediment was around 300 μm and sediments were mainly composed of silicate fragments (Figure 2). The underlying sandstone aquifer is composed of fine red-orange sands ($\sim 100 \mu\text{m}$) composed of silicate and aluminosilicate with Fe coated silicate grains as revealed by EDS analyses (Figure 2, panels on the right). We note the presence of an organic-rich horizon at the top of the sandstone aquifer composed of terrestrial plant detritus. Forest soils inundated by salt water are commonly found on the coast of Atlantic Canada and the east coast of the United States, at the base of salt marshes and on the seaward side of barrier beaches that are being emerged by erosion and rising sea level²⁴⁻²⁶. The rapid rates of sea-level rise along the coasts of Atlantic Canada over the middle-to-late Holocene buried terrestrial systems that are now covered by tidal sediments as sedimentation kept pace with rising tide. The modern coastal system was formed on top of these paleosols under the influence of a decelerating sea level rise²⁷⁻³¹.

Two-dimensional profiles of groundwater beach chemistry are presented in Figure 3. In these profiles the sample depths are relative to mean sealevel (i.e. 0 m depth) and the contour lines were derived by linear spatial interpolation (kriging method) of the data. The interpolation model reproduced the empirical data set very well (95% confidence level). The 2D-specific conductivity and temperature profiles revealed the presence of fresh and cold groundwater (conductivity $< 5 \text{ mS cm}^{-1}$; temperature $< 10^\circ\text{C}$) in the bottom of the profile. The fresh groundwater tapered towards the seaward discharge region below an intruding narrow saltwater lens (conductivity $> 20 \text{ mS cm}^{-1}$; temperature $> 10^\circ\text{C}$) in surface intertidal sediments. Vertical conductivity profiles revealed that there is some mixing between the fresh groundwater layer and the surficial saltwater lens characteristic of a subterranean estuary dominated by fresh groundwater discharge³². Groundwater was suboxic with dissolved oxygen around 20% saturation. The surficial saltwater lens is the most oxygenated layer with dissolved oxygen saturation higher than 60% indicating inputs of oxygen from seawater due to mixing. The vertical decline in oxygen concentration that we observed in the subterranean estuary below the saltwater lens confirms that this is a very active biogeochemical zone with bacterially mediated mineralisation of organic matter. The origin and the reactivity of this organic matter (marine or groundwater-derived organic carbon) can directly influence DIC production. Moreover, the biogeochemical reactions involved in mineralisation processes control TA production in the system.

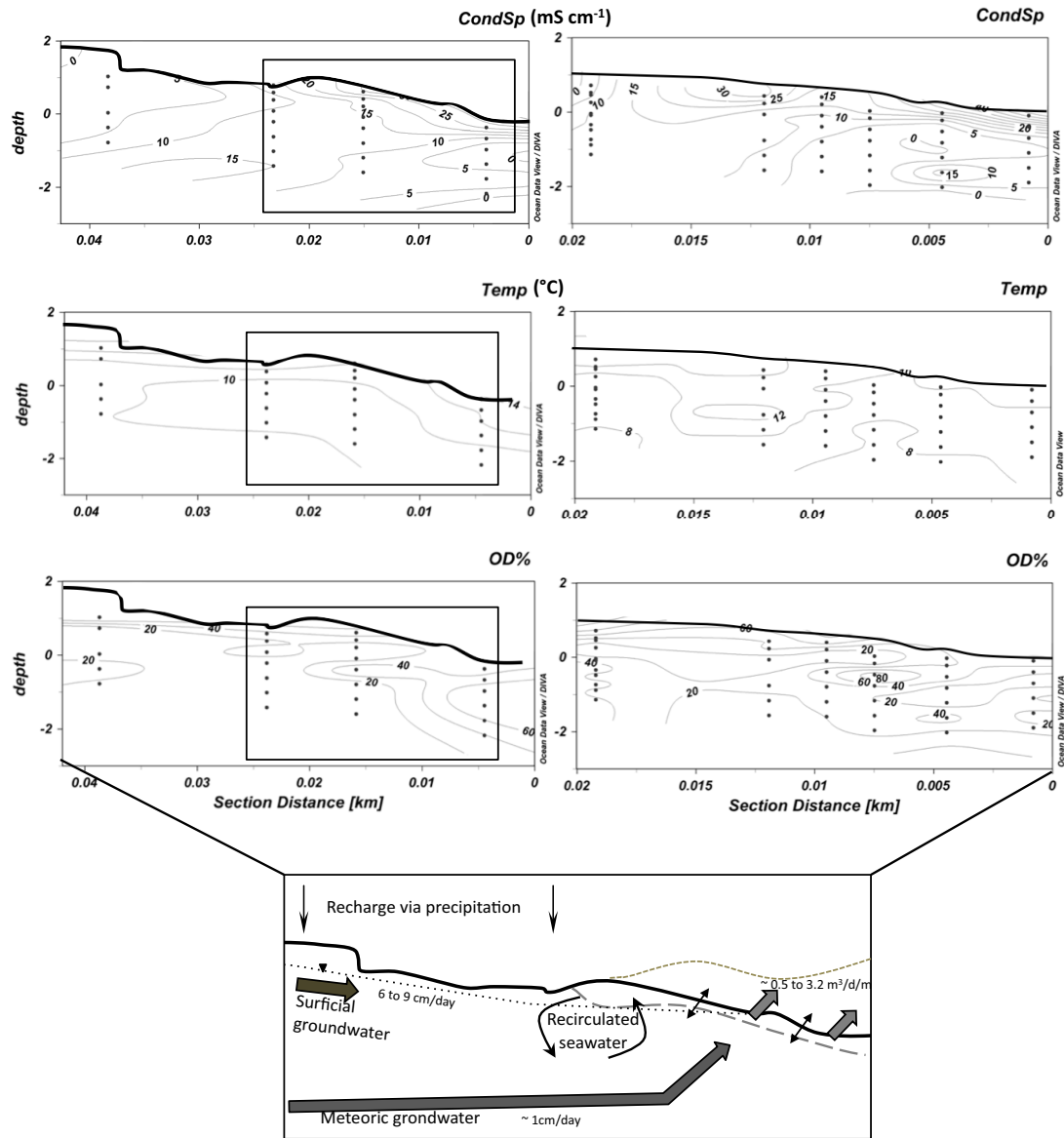


Fig. 3. Conductivity, temperature and dissolved oxygen saturation in the beach groundwater. Left panels present the data measured in 2012 through a 50 m transect of multi-level samplers and right panels are the data measured in 2013 in the intertidal zone (represented by the box). The 0 km-section distance represents the distance from the low tide level. In the bottom: schematic diagram of hydrologic flow showing the potential end-member contribution to groundwater discharge (from ref. [33]). Shaded line represents the interface between the subterranean estuary and the surficial saltwater lens. Groundwater velocities and flows have been calculated based on Darcy's Law and permeability values reported in ref. [17 and 33].

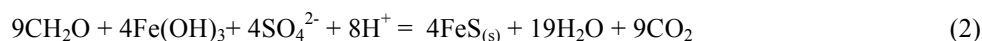
3.2. TA and DIC production

Figure 4 presents the vertical distributions of TA through the intertidal zone. TA concentrations were between 0 and 12 mEq/L with maxima close to the beach surface. A mixing diagram (Figure 5a) was constructed using the sample with a value of 45 mS cm⁻¹ as a seawater end-member, and a sample with a conductivity < 5 mS cm⁻¹ to represent the fresh groundwater end-member. The measured TA concentrations were independent of conductivity. This non-conservative behavior shows that the subterranean estuary may represent a local source of TA. Different processes are involved in the production of TA. These processes include biological (e.g., anaerobic metabolic

pathways such as denitrification, Fe-oxide reduction and sulphate reduction) and abiotic processes (e.g., carbonate and silicate dissolution). The slope of calculated DIC vs. TA may help to discern between these processes. In aquatic systems dominated by carbonate sediments, the TA/DIC ratio mainly responds to CaCO_3 precipitation/dissolution and ratios are close to 2:1. While aerobic respiration and photosynthesis have little influence on TA change, most of the anaerobic mineralization pathways significantly increase TA³⁴. Figure 5b shows a 1:1 ratio between TA and DIC. This suggests that TA production is dominated by the oxidation of organic matter during sulphate reduction. Sulphate reduction is known to be a major diagenetic pathway in coastal and nearshore sediments and is well known to increase TA concentrations³⁵ with a TA/DIC ratio of 1, according to the following equation (1):



where CH_2O refers to hydrolyzed marine organic matter with a Redfield stoichiometry $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Here, we assume that the production of minor amounts of ammonia and phosphoric acid are negligible and with a minor effect on CaCO_3 saturation. However, despite the persistence of the characteristic odour of H_2S that emanated during the sample collection, the significance of sulphate reduction in these permeable sandy sediments has not yet been quantified. Alternately, it is possible that DIC and alkalinity production may approach a 1:1 ratio due to sulphate reduction coupled with FeS formation according to the following reaction:



where solid FeS is generated from sulphate and iron-oxide reduction under O_2 -depleted conditions (see ref. [34 and 36]). In this case, the re-oxidation of FeS to SO_4^{2-} by the tidal input of oxygen in the top of the system does not consume alkalinity³⁴; hence, the net effect of these reactions is to produce DIC and TA with a 1/1 ratio. For the moment, we cannot determine the extent to which these reactions occur, but, in regards to the EDS results (Figure 2b) and to the high concentrations of dissolved Fe in the suboxic mixing zone (e.g. concentrations $> 1600 \mu\text{mol l}^{-1}$, data not shown), we assume the availability of Fe in the system is not a limiting factor. While Fe dynamics in this system are still not well defined, we feel that Fe may play a pivotal role in the redox and biogeochemical conditions in this system. Sulphate reduction and associated secondary reactions are probably not the only processes involved in the production of TA and DIC, with a potential role for carbonate mineral dissolution induced by the organic matter degradation.

The $\delta^{13}\text{C}$ of DIC is depleted in the groundwater (-14% to -28%) when compared to oceanic water ($\sim -6\%$, table 1). As carbonate minerals tend to have $\delta^{13}\text{C}$ values $\sim 2\%$ ^{37,38}, these depleted values likely indicate an organic carbon source and may support the idea that sulphate reduction is the main TA source. These results suggest that anaerobic respiration in the subterranean estuary may be the primary source of DIC and TA release from the discharging beach face.

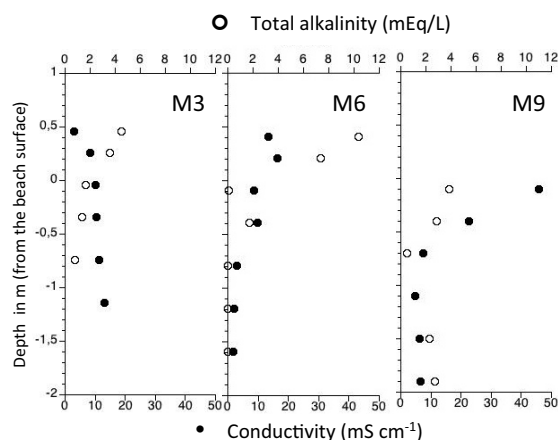


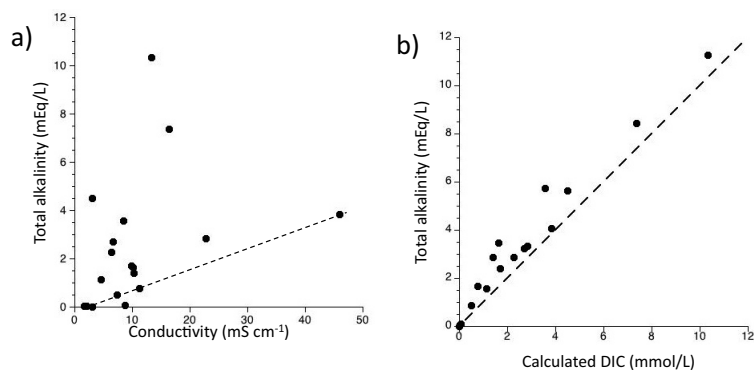
Fig. 4. Vertical distribution of total alkalinity and conductivity in M₃, M₆ and M₉ measured in 2013.

Table1. $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and specific conductivity measured in M8 at different depths below the beach surface. Seawater samples (SW) are reported.

Sample depth (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Conductivity (mS cm ⁻¹)
SW	-5.96 / -6.02	45.00
M8 - 10cm	-14.35	35.11
M8 - 30cm	-23.87	13.67
M8 - 60cm	-21.47	1.65
M8 - 90cm	-23.00	1.16
M8 - 130cm	-24.06	1.46
M8 - 170cm	-18.20	21.11
M8 - 210cm	-23.15	2.05

3.3. SGD-derived DIC and TA

The fluxes of TA and DIC associated with groundwater discharge can be calculated at the discharging beach face based on the groundwater discharge velocity (Q , m/day in the fresh layer) using Darcy's Law. Using the mean water table level monitored in Pz₁ and Pz₃, we calculate a mean head gradient of 0.01 through the 50 m-beach transect. We calculate fresh groundwater fluxes of 0.50 to 2.06 m³ m⁻¹ d⁻¹ (e.g., per unit length of beach face) using hydraulic conductivity estimates from surficial sands or sandstone ($K = 19.9$ and 4.8 m/day, respectively; Figure 3). These discharge values agree with a regional-scale estimate of discharge (~ 1.7 m³ m⁻¹ d⁻¹). As we don't know the width of the seepage face, it is presently difficult to propose fluxes in conventional units (\sim m³ m⁻² day). However, we can roughly estimate the potential fluxes of DIC and TA from the beach face by multiplying the fresh groundwater flux with DIC and TA concentrations we measured in the first sample located at 10 cm below the surface of M₉. In this calculation, we neglect any further biogeochemical effect on DIC and TA concentrations from this sampling depth to the discharge point. Both DIC and TA are likely to change in surface sediments as a result of organic matter remineralization and reoxidation reactions in oxic surface sediments. The reoxidation of sulphide to sulphate in the presence of oxygen would consume TA and limit its export. If Fe traps sulfide in the form of FeS, the TA produced in aquifer sediments may, however, be exported to the overlying water column. With these caveats, we estimated exported fluxes of 2.0 to 8.2 mol DIC/day and 1.9 to 7.9 mmol TA/day. These fluxes could be underestimated because the flow of tidally forced re-circulated seawater wasn't included in our water flux calculation. These fluxes will be soon be revisited by combining direct measurements of rates of SGD into the water column by seepage chambers and a ²²²Rn mass balance model. These preliminary results suggest that northern sandy beaches, with low carbonate content, have the potential to be sources of dissolved inorganic carbon and alkalinity to coastal ocean. A better quantification of biogeochemical transformations and fluxes in the seepage face of these unexplored high latitude systems is needed to better constrain the coastal ocean C budget. This is particularly important in northern high latitudes where climate is rapidly changing, thereby influencing terrestrial carbon storage and hydrologic regimes.



154

Fig. 5.a) Mixing diagram of groundwater TA relative to groundwater conductivity. The dashed line is the theoretical dilution line between the two potential end-members (IGW and SW). b) TA vs. DIC in groundwater. The dashed line is the 1:1 ratio between TA and DIC.

4. Conclusions

Our study presents evidence of the complexity of carbon transport and chemical reactions from submarine groundwater discharge. Slow groundwater flow (1 to 9 cm d⁻¹), low oxygen conditions (~20%) and redox oscillations induced by tidal pumping and re-circulated saltwater at the beach surface create an environment highly suitable for bacterial carbon oxidation and anaerobic respiration. High concentrations of dissolved Fe (13 - 1600 μmol l⁻¹), depleted δ¹³C-DIC (from -14‰ to -28‰) and the characteristic odour of H₂S during sample collection support the possibility that sulphate reduction may generate high alkalinity and DIC concentrations in the groundwater. TA and DIC fluxes, derived from discharge estimates and groundwater DIC and TA concentrations at 10 cm depth in the seepage face, were estimated at 2.0 to 8.2 mol DIC/day and 1.9 to 7.9 mmol TA/day). These preliminary results support the idea that northern sandy beaches could be sources of carbon and alkalinity to coastal ocean. However, these estimates are based only on a snapshot study and are site-specific. Furthermore, these estimates may vary greatly depending on biogeochemical transformations at the seepage face, between 10 cm and the sediment-water interface. Therefore, there is a need for comparison with direct flux measurements at the seepage face. Moreover, multiple hydrogeological conditions besides the hydraulic head gradient could alter DIC and TA release. Seasonal hydroclimatic conditions control groundwater discharges at large spatial and temporal scales, particularly in northern regions where ice pack covers the beach surface several months per year. Assessing seasonal changes in beach hydrogeology and on the production of DIC and TA is critical to determine the impact that northern sandy beach systems have on the coastal carbon cycle.

Acknowledgements

We thank Frédérique Lemay-Borduas, Laurent Gosselin and Florent Malo for help during the field campaigns, Tarik Toubal for DGPS measurements, and Claude and Kathia Bourque for providing beach access and welcoming us. This project was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Canada Research Chair Program and the Université du Québec à Rimouski.

References

1. Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, McDowell WH, Tranvik LJ, Striegl RG, et al. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*. 2007;10:171–84.
2. Cai W-J. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Ann Rev Mar Sci*. 2011;3(1):123–45.
3. Taniguchi M, Ishitobi T, Shimada J. Dynamics of submarine groundwater discharge and freshwater-seawater interface. *J Geophys Res*. 2006;111:C01008. DOI 10.1029/2005JC002924
4. Cyronak T, Santos IR, Epler D V., Eyre BD. Groundwater and porewater as major sources of alkalinity to a fringing coral reef lagoon (Muri Lagoon, Cook Islands). *Biogeosciences*. 2013;10(4):2467–80.

5. Moore WS. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Ann Rev Mar Sci.* 2010;2(1):59–88.
6. Santos I, Eyre BD, Huettel M. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuar Coast Shelf Sci.* 2012;98:1–15.
7. Anschutz P, Smith T, Mouret A, Deborde J, Bujan S, Poirier D, et al. Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuar Coast Shelf Sci.* 2009;84(1):84–90.
8. Beck M, Dellwig O, Liebezeit G, Schnetger B, Brumsack H-J. Spatial and seasonal variations of sulphate, dissolved organic carbon, and nutrients in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Estuar Coast Shelf Sci.* 2008;79(2):307–16.
9. Billerbeck M, Werner U, Polerecky L, Walpersdorf E, DeBeer D, Huettel M. Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrient recycling in intertidal sand flat sediment. *Mar Ecol Prog Ser.* 2006;326:61–76.
10. Billerbeck M, Røy H, Bosselmann K, Huettel M. Benthic photosynthesis in submerged Wadden Sea intertidal flats. *Estuar Coast Shelf Sci.* 2007;71:704–16.
11. Avery BG, Kieber RJ, Taylor KJ, Dixon JL. Dissolved organic carbon release from surface sand of a high energy beach along the Southeastern Coast of North Carolina, USA. *Mar Chem.* 2012;132-133:23–7.
12. Loveless AM, Oldham CE. Natural attenuation of nitrogen in groundwater discharging through a sandy beach. *Biogeochemistry.* 2010;98(1-3):75–87.
13. Cai W-J, Wang Y, Krest J, Moore WS. The geochemistry of dissolved inorganic carbon in a surficial groundwater aquifer in North Inlet, South Carolina, and the carbon fluxes to the coastal ocean. *Geochim Cosmochim Acta.* 2003;67(4):631–9.
14. Hinzman LD, Bettez ND, Bolton WR, Chapin FS, Dyrgerov MB, Fastie CL, et al. Evidence and Implications of Recent Climate Change in Northern Alaska and Other Arctic Regions. *Clim Change.* 2005;72(3):251–98.
15. Roulet N, Lafleur P, Richard P, Moore T, Humphreys E, Bubier J. Contemporary carbon balance and late Holocene carbon accumulation in a northern peatland. *Glob Chang Biol.* 2007;13:397–411.
16. Brisebois D. Lithostratigraphie des strates permo-carbonifères, de l'archipel des îles de la Madeleine. Ministère de l'énergie et des ressources du Québec, DPV-796. 1981.
17. Madelin'Eau. Gestion des eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine. Un défi de développement durable. Rapport final. 2004; 58p.
18. Madelin'Eau. Projet de réalisation d'un forage gazier vertical et conventionnel d'une profondeur de 2500 m, municipalité des îles de la Madeleine- Rapport d'étape 1, expertise hydrogéologique. 2011; 54p.
19. Chaillou G, Touchette M, Rémillard A., Buffin-Bélangier T, St-Louis R, Héту B, et al. Synthèse de l'état des connaissances sur les eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine - Impacts de l'exploration et de l'exploitation des ressources naturelles sur celles-ci. 2013; 201p.
20. Martin JB, Hartl KM, Corbett DR, Swarzenski PW, Cable JE. A Multi-Level Pore-Water Sampler for Permeable Sediments. *J Sediment Res.* 2003;73(1):128–32.
21. Dickson AG, Sabine CL, Christian J. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication 3. North Pacific Marine Science Organization; 2007; 191p.
22. Hofmann AF, Soetaert K, Middelburg JJ, Meysman FJR. AquaEnv : An aquatic acid–base modelling environment in R. *Aquat Geochemistry.* 2010;16(4):507–46.
23. Rao AMF, Malkin SY, Meysman FJR. Alkalinity production in intertidal sands intensified by lugworm bioirrigation. *Estuar Coast Shelf Sci* (accepted).
24. Gehrels WR, Milne GA, Kirby JR, Patterson RT, Belknap DF. Late Holocene sea-level changes and isostatic crustal movements in Atlantic Canada. *Quat Int.* 2004;120(1):79–89.
25. Grant DR. Recent coastal submergence of the Maritime Provinces, Canada. *Can J Earth Sci.* 1970;7:676–89.
26. Dredge LA, Mott RJ, Grant DR. Quaternary stratigraphy, paleoecology, and glacial geology, îles de la Madeleine , Quebec. *Can J Earth Sci.* 1992;29:1981–6.
27. Scott DB, Brown K, Collins ES, Medioli FS. A new sea-level curve from Nova Scotia: evidence for a rapid acceleration of sea-level rise in the late mid-Holocene. *Can J Earth Sci.* 1995; 32(12):2071–80.
28. Scott DB, Medioli FS, Miller AAL. Holocene sea levels, paleoceanography, and late glacial ice configuration near the Northumberland Strait, Maritime Provinces. *Can J Earth Sci.* 1987; 24(4):668–75.
29. Gehrels WR. Determining Relative Sea-level change from salt-marsh foraminifera and plant zones on the coast of Maine, USA. *J Coast Res.* 1994;10(4):990–1009.
30. Juneau M-N. Hausse récente du niveau marin relatif aux îles de la Madeleine: Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Rimouski; 2012;151 p.
31. Scott DB, Gayes PT, Collins ES. Mid-Holocene Precedent for a Future Rise in Sea-Level Along the Atlantic Coast of North America. *J Coast Res.* 1995;11(3):615–22.
32. Moore WS. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Mar Chem.* 1999;65(1–2):111–25.
33. Chaillou G., Lemay-Borduas F, Couturier M, Larocque M. Transport and transformations of carbon in groundwater discharging through a sandy beach. *Canadian Water Resources Journal.* under revision.
34. Krumins V, Gehlen M, Arndt A, Van Cappellen P, Regnier P. Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change. *Biogeosciences* 2013; 10: 371-398.
35. Wolf-Gladrow DA, Zeebe RE, Klaas C, Körtzinger A, Dickson AG. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Mar Chem.* 2007; 106(1-2):287–300.
36. Carignan R, Tessier A. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim Cosmochim Acta.* 1988; 52: 1179-1188.

37. Weber JN, Woodhead PM. Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments—II. Heron Island, Great Barrier Reef, Australia. *Geochim Cosmochim Acta*. 1969; 33(1):19–38.
38. Eadie BJ, Jeffrey LM. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of oceanic particulate organic matter. *Mar Chem*. 1973;1(3):199–209.

ANNEXE II

TRANSPORT AND TRANSFORMATIONS OF GROUNDWATER BORNE CARBON DISCHARGING THROUGH A SANDY BEACH TO A COASTAL OCEAN

Transport and transformations of groundwater-borne carbon discharging through a sandy beach to a coastal ocean

Gwénaëlle Chaillou^{a,b*}, Frédérique Lemay-Borduas^b and Mathilde Couturier^b

^aCanada Research Chair on the geochemistry of coastal hydrogeosystems, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Canada;

^bDépartement Biologie, Chimie, Géographie, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Canada

(Received 3 November 2014; accepted 20 October 2015)

Submarine groundwater discharge (SGD) is now recognized as an important coastal process affecting local and regional sources of solutes to coastal oceans. The objective of this study was to compare SGD estimates through Martinique Beach (Îles-de-la-Madeleine, QC, Canada) using different sampling techniques in order to quantify SGD fluxes of dissolved organic and inorganic carbon (DOC, DIC) exported to a coastal embayment. These fluxes were estimated using hydrogeological and geochemical methods, including direct measurement via seepage meters and hydrogeological estimation using Darcy's law. Darcy estimates led to a fresh SGD flow ranging from 0.020 m³/s at the shoreline to 0.030 m³/s at the beach face. Direct measurements by seepage meters revealed higher SGD flows, with a mean value of 0.090 m³/s. These SGD flows were mainly composed of recirculating seawater flushing by the falling tide. The unconfined aquifer of Martinique Beach is a biogeochemically reactive zone, where DOC and DIC are nonconservative. The groundwater residence time (~32 days), low oxygen conditions (~20%) and high DOC concentrations (~2 mmol/L) represent a suitable environment for biogeochemical reactions to occur, and subsequently alter groundwater-borne carbon concentrations. We calculated a fresh-groundwater carbon load of 147 kg/d of DIC and 27 kg/d of DOC at the beach face. Even though recirculating seawater dominated the volume of total SGD, fresh SGD was an important carbon pathway, accounting for 12 and 20% of total DIC and DOC, respectively. This site-specific study is the first attempt to estimate volumetric and chemical groundwater fluxes to a coastal Canadian ocean, and demonstrates the strong interaction between fresh groundwater and coastal systems.

Les décharges d'eau souterraine (SGD pour *submarine groundwater discharge*) sont courantes en milieu côtier et sont maintenant reconnues comme des sources locales et régionales de solutés à l'océan côtiers. L'objectif de cette étude était de comparer différentes techniques pour estimer les SGD à travers la plage de la Martinique (Îles-de-la-Madeleine, QC, Canada) et ainsi pouvoir évaluer les flux de carbone organique et inorganique dissous (DOC et DIC) exportés à la côte. Des données aussi bien hydrogéologiques que géochimiques ont été utilisées pour évaluer ces flux, en utilisant notamment des mesures directes avec des chambres d'exfiltration (*seepage meter*) et des mesures hydrogéologiques en se basant sur la loi des écoulements de Darcy. Les estimations faites à partir de Darcy donnent des flux d'eau douce entre 0,020 m³/s à la ligne de rivage et 0,030 m³/s dans la zone de décharge de la plage. Les mesures directes donnent des valeurs plus élevées, autour de 0,090 m³/s mais ces flux incluent l'eau de mer de recirculation advectée par la pompe tidale. L'aquifère non confiné de la plage est aussi une zone biogéochimiquement active où le DOC et DIC montrent un comportement non-conservatif. Le temps de résidence de l'eau douce (autour de 32 jours), les faibles concentrations en oxygène dissous (DO ~20% de saturation) et les fortes concentrations en DOC (~2 mmol/L) permettent le développement de conditions idéales aux processus de respiration et à la transformation du carbone apporté par les écoulements souterrains. Ces transformations mènent à des flux souterrains de 147 kg DOC/j et 27 kg DIC/j dans la zone de décharge. Et même si l'eau de mer de recirculation domine le volume total de SGD dans ce site, l'écoulement d'eau douce est une importante voie de transport de carbone à l'océan et représente respectivement 12 et 20% des apports en DIC et DOC. Bien que ces résultats soient spécifiques au site d'étude, ils représentent la première tentative d'estimation des flux, qu'ils soient volumétriques ou chimiques, dans l'océan côtier canadien et soulignent la forte interaction entre les eaux souterraines et les milieux côtiers.

Introduction

Coastal aquifers constitute the major source of potable water for many regions throughout the world (Bear et al. 1999). Their importance as a fresh water source for coastal populations as well as the impacts of their submarine discharges to coastal zones highlight the need to implement an integrated water resource management plan in coastal

zones. This is particularly important in island systems, where the connectivity between groundwater and seawater is strong. Submarine groundwater discharge (SGD) has been increasingly identified as an important process that coastal managers should consider in any water resources management plan (Moore 1996; Taniguchi et al. 2002; United Nations Educational, Scientific and Cultural

*Corresponding author. Email: gwenaelle_chaillou@uqar.ca

Organization (UNESCO) 2004; McCoy and Corbett 2009). This is particularly important where booming coastal populations induce numerous changes in landscapes and ecosystems as well as increase pressure on coastal resources. In locations around the world, deteriorations in coastal water quality (e.g. bacterial proliferation, harmful algal blooms, hypoxia, acidification, fish and shellfish mortality) have been attributed to the quality and volume of groundwater discharge to the ocean (Valiela et al. 1978, 1980; Johannes 1980; Laroche et al. 1997; Paerl 1997; Gobler and Boneillo 2003; Hwang et al. 2005; Y.W. Lee and Kim 2007; Y.W. Lee et al. 2009; G. Kim et al. 2011). These disturbances alter coastal ecosystems and endanger species that have ecological, cultural and economic importance.

Moore (2010, p. 60) defined SGD as “any and all flow of water on continental margins from the sea bed to the coastal ocean, with scale lengths of metres to kilometres, regardless of fluid composition or driving force.” SGD includes both fresh groundwater flowing directly to the sea and seawater recirculating through the seabed. SGD occurs in many environments along continental margins, usually as submarine springs or scattered seeps through permeable seafloor and beach sediments. This seeping occurs whenever the water table remains above sea level and coastal aquifer recharge is efficient (see Taniguchi et al. 2006 and references therein).

Sandy sediments make up more than 40% of the world’s coastlines (Riedl et al. 1972; Brown and McLachlan 2002) and are characterized by high to very high biogeochemical reaction rates despite their low particulate organic carbon content (Boudreau et al. 2001; Anschutz et al. 2009). Multiple physical forces that drive subsurface flow and residence times control the reaction rates and thus the transformations in this active biogeochemical zone (e.g. Boufadel 2000; Horn 2002, 2006; Michael et al. 2005, 2011; Charette et al. 2007; Robinson et al. 2007; Cable and Martin 2008). Santos et al. (2012) identified at least 12 independent drivers that include both terrestrial (e.g. hydraulic gradient, seasonal oscillation of the water table) and marine (e.g. wave and tidal pumping, ripple and bed form migration, bioirrigation) processes that interact in complex ways. All of these processes force flow across the water–sediment interface, albeit at different spatial and temporal scales, and consequently influence the export of groundwater-borne, recirculated and newly formed compounds to the sea. The chemistry of SGD changes during its passage through the aquifer and permeable coastal sediments, but how these transformations affect the concentrations and exported fluxes of groundwater-borne carbon is not yet well understood. In particular, carbon is a key element of coastal eutrophication, and the exported fluxes of dissolved inorganic and organic carbon (DIC and DOC, respectively) via SGD are still not well quantified (Cai et al. 2003; Goñi et al.

2003; Beck et al. 2007; Dorsett et al. 2011; Moore et al. 2011; Cyronak et al. 2013. Kim et al. 2013; Maher et al. 2013). Such quantifications are vital for managing coastal ecosystems, which include the groundwater–ocean continuum. This is particularly important in northern systems because these regions are experiencing – and are expected to continue to experience – important changes in hydroclimatic and terrestrial carbon storage (Hinzman et al. 2005; Roulet et al. 2007).

In the Îles-de-la-Madeleine archipelago, which is located in the southern Gulf of St. Lawrence (QC, Canada; Figure 1a, b), groundwater is the only source of fresh and drinking water. The absence of major streams limits the discharge of groundwater to continental surficial ecosystems, and groundwater rapidly flows to coastal ecosystems (residence time < 1 year; Madelin’Eau 2004). This is a typical coastal aquifer system where the quality of groundwater can affect the ecological health of adjacent embayments.

The objective of this study was to compare SGD estimates using two different sampling techniques in order to quantify SGD fluxes of DOC and DIC exported to the coastal zone through a sandy beach. More specifically, hydrogeological and geochemical data are used to estimate carbon fluxes. Data were collected by direct measurement via seepage meters, and hydrogeological estimations were made using Darcy’s law. This study combines knowledge of marine chemistry and hydrogeology, and proposes an integrated view of water resources in the groundwater–ocean continuum.

Material and methods

Study area

The Îles-de-la-Madeleine are part of the Maritimes Permo–Carboniferous Basin included in the Northeastern Appalachian Geological Province (Figure 1; Brisebois 1981). The archipelago comprises a group of 15 islands, seven of which are joined as tombolos. The main island is part of the Mississippian–Windsor group, which is an interbedded assemblage of volcanic and volcanoclastic rocks flanked by sandstones of the Permian Inferior period (the Cap-aux-Meules Formation; Brisebois 1981). This formation constitutes the main aquifer in the archipelago; the mean transmissivity ($\sim 4 \times 10^{-3}$ m²/s) and mean recharge (~ 230 mm/y, i.e. ~ 25 to 30% of the annual snow and rain precipitation; Leblanc 1994; Madelin’Eau 2004) support high pumping rates. Groundwater flows from the central volcanic core recharge through the unconfined Permian sandstone aquifer (Figure 2) and discharges to the sea, both directly and through overlying Quaternary deposits.

Most of the archipelago’s coasts are sandy barrier systems with fine-grained sands resulting from erosion of

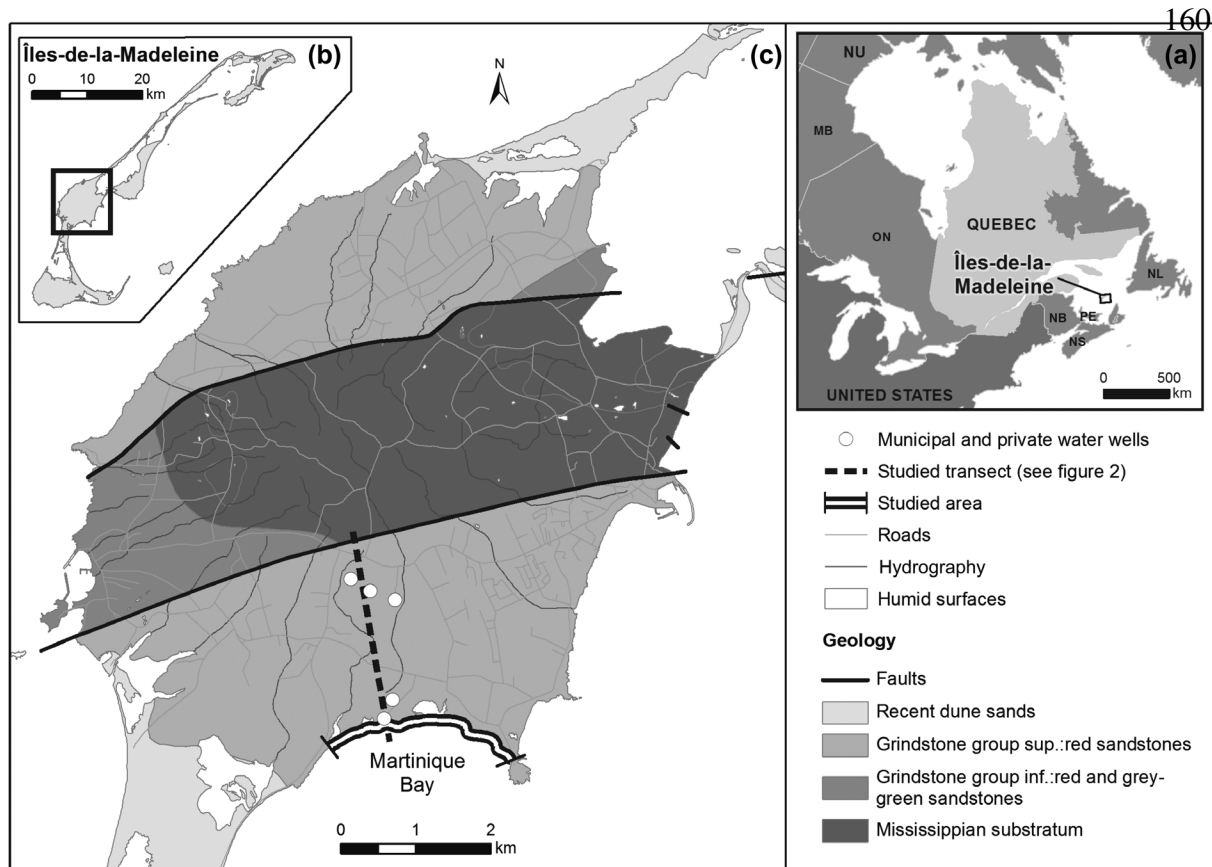


Figure 1. (a) Location of Quebec, (b) the Îles-de-la-Madeleine and (c) the archipelago's main island (Cap-aux-Meules). The study area (from le Chemin des Chalets to Gros-Cap) and Martinique Beach are shown. The dashed line corresponds to the cross section presented in Figure 2a. The simplified geology was adapted from Brisebois (1981) (data source ©Gouvernement du Québec).

Holocene deposits and eolian transport. Sand grain size is about 300 μm , and sediments are mainly composed of silicate fragments (Chaillou et al. 2014). The underlying sandstone aquifer consists of fine red-orange sands ($\sim 100 \mu\text{m}$) composed of silicate and aluminosilicate with iron (Fe)-coated silicate grains. The archipelago is located near an amphidromic point (mean and maximum tidal ranges are 0.7 m and 1.1 m, respectively), with mixed semi-diurnal and diurnal tides. The wave regime is characterized by locally generated waves with a mean height of 0.87 m (Owens and Frobel 1977).

Martinique Beach is a typical sandy barrier system on the southwest coast of the archipelago. It has been classified as a low-energy beach with a low relative tidal range, indicating wave control of beach morphology (Masselink and Short 1993; Jackson et al. 2002). A high-definition elevation profile resulting from differential global positioning system (DGPS) surveys revealed three morphologic zones (see beach morphology in Figure 2b). These zones include a vegetated beach terrace on the backshore (~ 10 m wide) composed of fine-grained sands, a beach face composed of fine-grained

sands with a mean slope of 6° (~ 15 m wide), and a large low-tide terrace (~ 50 m) composed of very fine sands with a lower gradient ($\sim 2^\circ$) and persistent micro-topographic features under non-storm wave conditions; all of these are characteristic of low-energy beaches (Jackson et al. 2002). The discharge zone is not well characterized, but a recent radon-222 (^{222}Rn) survey suggests a narrow discharge zone (~ 100 m) from the beach face (Lemay-Borduas et al. 2014). In the absence of surface streams, a recently developed groundwater flow model shows that $\sim 96\%$ of the fresh groundwater volume seeps to the coastal ocean via SGD each year, leading to discharges of around 4300 m^3/d in Martinique Bay (Madelin'Eau 2004; Chaillou et al. 2013).

Approach

Two approaches were used to investigate SGD through the sandy beach of Martinique Bay to quantify exported fluxes of DIC and DOC. These techniques included groundwater flow estimations using Darcy's law and direct measurements via seepage meters installed in the

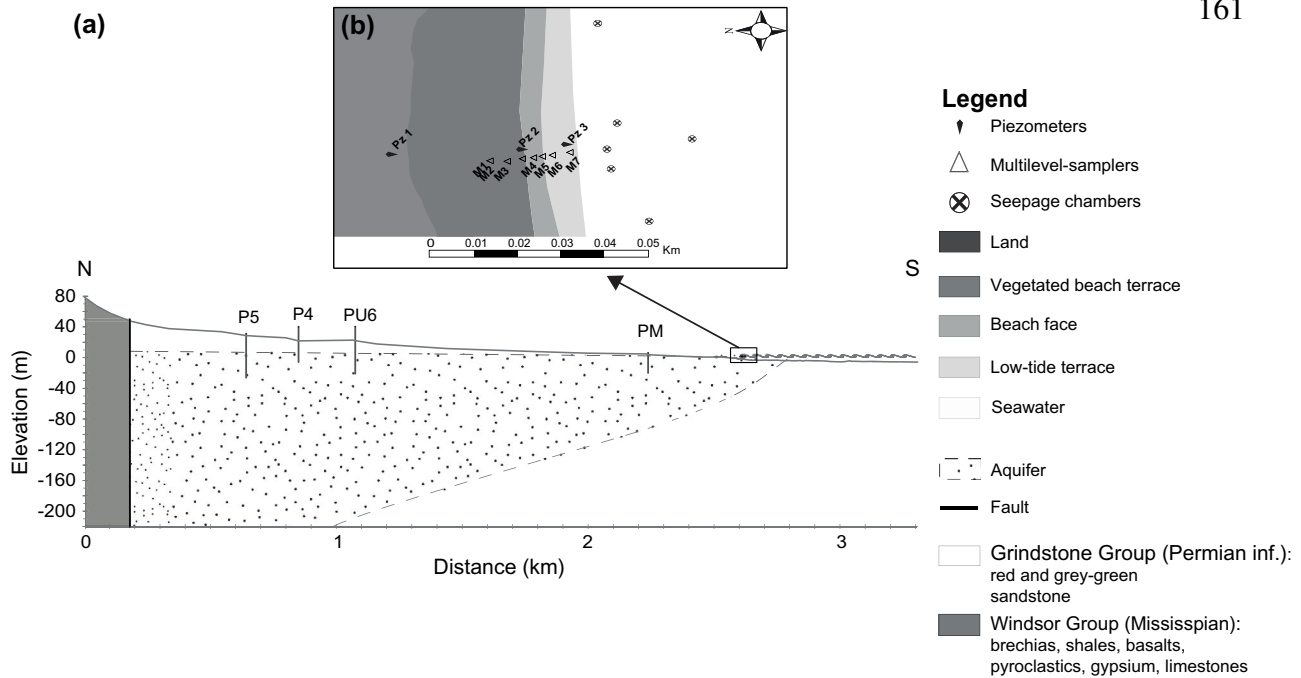


Figure 2. (a) Schematic cross section through the main geologic units of the main island (Cap-aux-Meules). The municipal (P4, P5, PU6) and private (PM) water wells are located along the geological transect. The position of the salt water/fresh water interface (shaded line) was estimated according to the Ghyben–Herzberg relation based on mean annual piezometric levels recorded in the municipal and private wells (corrected to mean sea level). (b) View of the sampling transect in Martinique Beach showing locations of piezometers (Pz_{1-3}), multi-level samplers (M_{1-7}), and seepage chamber deployments. The different morphology units of the beach also are reported.

low-tide terrace between 20 May and 7 June 2013. Hydrogeological data from municipal and private water wells were used to estimate the regional groundwater flow perpendicular to the shoreline (Figure 2a; Madelin'Eau 2004, 2007, 2011). Based on Darcy's law, and assuming the hydraulic gradient component parallel to the coastline is null, groundwater fluxes in the Permian aquifer (q_{inland} in cm/d) were calculated as:

$$q_{inland} = -K \times gradh \quad (1)$$

where K is the hydraulic conductivity of the Permian aquifer and $gradh$ is the component of the hydraulic gradient perpendicular to the shoreline. The fresh groundwater fluxes were also estimated by Darcy's law in the beach aquifer (q^{beach} in cm/d) using data from three monitoring piezometers placed perpendicular to the shoreline (Figure 2b). Seepage meter experiments were conducted in the low-tide terrace of the beach (see locations in Figure 2b) to measure the volume of water that seeps from the seabed. Despite criticisms concerning pressure-induced flow (see Shinn et al. 2002 and references therein), this technique provides a flux at a specific time and site from a limited seabed area (Corbett and Cable 2003; Burnett et al. 2006). The two techniques have advantages and disadvantages, but their combination provides valuable insight into the SGD regime,

which includes both fresh groundwater and recirculating seawater (see Burnett et al. 2006 and references therein).

Sample collection

Three piezometers were inserted, in the beach terrace (Pz_1), the beach face (Pz_2) and the low-tide terrace (Pz_3 ; Figure 2b). Piezometers were constructed of 2.5-cm polyvinyl chloride (PVC) pipes ($\varnothing = 5$ cm) and were installed to a depth of 2.2 m using a manual auger; a 10-cm solid PVC riser was used for the casing. Water levels were monitored manually and with automated level loggers (HOBO models). Tides and waves were recorded at Pz_3 and Pz_2 , and water table levels were corrected to obtain mean values of the water table over the sampling period and to estimate the component of the hydraulic gradient perpendicular to the shore. Guelph permeameter measurements ($N = 15$) were conducted to estimate local hydraulic conductivity of the beach's surficial sandy aquifer. Values are reported in Table 1.

The seepage meter design followed D.R. Lee (1977), using the top 30 cm of a standard 55-US gallon (208-L) plastic drum fitted with a sample port and a plastic collection bag. Seepage meters were carefully pushed to a depth of 15 cm into the seabed and allowed to equilibrate for ~4 hours. Seepage bags (2000 mL) were prefilled with

Table 1. Summary of hydrogeological values used to estimate groundwater fluxes and submarine groundwater discharge assuming a 1200-m sandy beach shoreline. K is the hydraulic conductivity (in m/d); $gradh$ is the change in head per unit length in the direction of flow considering an isotropic aquifer. The groundwater fluxes are reported in term of q (in cm/d) and Q (in m^3/s) based on Darcy's law. Mean values and standard deviations (mean \pm SD) are presented. Data from Madelin'Eau (2004) were used to estimate groundwater fluxes in Permian aquifer, in inland water wells.

Method	K (m/d)		$gradh$	q (cm/d)		Q (m^3/s)		
	Range	Mean		Range	Mean	Range	Mean	
Inland								
Well	Darcy	n.d.	1.8	0.003	0.7–3.6	2.1	0.007–0.036	0.021
Beach								
Beach face	Darcy	7–20	11.4 \pm 4.4	0.037	14–42	30.4 \pm 11.8	0.008–0.046	0.029 \pm 0.009
Low-tide terrace				0.012				
Seabed								
Seepage meter	Direct measurement				3–10	7.5 \pm 2.0	0.041–0.130	0.085 \pm 0.046

n.d.: no data.

100 mL of seawater and the air was removed; these bags were deployed for 1.5 to 4.0 hours and then carefully removed. Collected water volumes were measured to the nearest millilitre (using 1000-mL graduated cylinders) to determine the groundwater seepage fluxes (i.e. the collected volume divided by the time interval and the seepage meter area). Because seepage meters can be deployed only in calm wave and wind conditions, only seven experiments were performed (22, 24, 28, 31 May; 2, 3, 5 June 2013). Seepage meters were deployed at different locations in the low-tide terrace of the beach, a few metres from the shoreline (Figure 2b).

The flux of exported carbon associated with groundwater discharge was calculated based on DIC and DOC concentrations measured during the transit of groundwater to the ocean. Water samples were collected during the low spring tide period in May and June 2012 and 2013. A ~35-m transect of multi-level samplers (M_{1-7} ; Figure 2) was installed on the beach. The multi-level samplers consisted of 2.5-m PVC pipes with eight pores connected to flexible Tygon® tubing, as described in Martin et al. (2003). Multi-level samplers were designed to collect water at 10, 30, 50, 80, 110, 150, 190 and 230 cm below the beach surface. In 2012, beach groundwater samples were collected at M_1 , M_2 , M_3 and M_6 (Figure 2b). In 2013, the focus was the intertidal zone, where beach groundwater and recirculating seawater most likely discharge (M_3 to M_7 ; Figure 2b). Beach groundwater was pumped with a peristaltic pump into an on-line flow cell where specific conductivity (SpCond) and dissolved oxygen saturation (DO) were monitored using a calibrated multiparametric probe (600QS, YSI Inc.). After these parameters stabilized, groundwater samples were collected and preserved for DOC and DIC analysis. DOC samples were taken using 60-mL acid-clean syringes and rapidly filtered (Whatman GF/F 0.7- μ m filters), acidified to pH = 2, and preserved in acid-clean glass tubes. All filters and glass tubes had

been pre-combusted at 500°C for 4 h. Samples were kept in the dark at 4°C until analysis. Samples for $\delta^{13}C$ -DIC were collected by filling 250-mL glass bottles with no headspace, preserved with 0.5 mL of saturated $HgCl_2$ and stored at 4°C. $\delta^{13}C$ -DIC was analyzed for the 2012 and 2013 samples while DIC concentrations were measured only from samples collected at M_3 , M_4 and M_7 in 2013.

The fresh and marine end-member concentrations of DOC and DIC were systematically measured. Samples from the Permian sandstone aquifer were collected as described above from private and municipal water wells located 50 to 2000 m inshore from the multi-sampler transect (see PM, P5, P4 and PU6 wells in Figure 2a). Deep samples of bay water (~50 cm above the seabed) were collected 1 km offshore in Martinique Bay. The water samples were collected from a small boat using a submersible pump connected to an on-line flow cell.

DOC samples were analyzed by high temperature combustion (HTC) using a Total Organic Carbon (TOC) analyzer (TOC-V_{cpn}; Shimadzu) based on the method proposed by Wurl and Sin (2009). The detection limit is usually 0.05 mg/L and the analytical uncertainties were < 2% for concentrations higher than 1 mg/L. Dissolved inorganic carbon (DIC or $\Sigma CO_2 = CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$, also called total carbonate) were analyzed using the flow injection analysis (FIA) technique based on the method proposed by Hall and Aller (1992). A gas-permeable membrane is used to move CO_2 from acidic reagent streams to a basic receiving stream and conductivity detector. The calibration was done using a reagent-grade sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) solution, and the conductivity response was linear for samples over DIC concentrations from < 0.2 to 20 mmol/L with a precision of ~1%. The $\delta^{13}C$ -DIC samples were analyzed using a gas chromatography coupled to an isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS) (GV Instruments). An internal calibration was performed using two internal standards

to obtain a two-point calibration. Results are reported in parts per thousand in the δ notation relative to relative to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) (standardized to TS-Limestone [NEBS19] and lithium carbonate [LSVEC] International Atomic Energy Agency (IAEA) referenced materials) with a precision of $\pm 0.1\%$.

Results

Groundwater flux and SGD estimates

The survey of water table levels in the different transect piezometers revealed that the hydraulic head difference perpendicular to the shore is different in the inland part of the transect and in the beach. The multiannual average component of the hydraulic gradient from P5 to PU6 has been estimated at 0.0035 (Madelin'Eau 2004, 2007). During the survey in June 2013, the head gradient *gradh* (i.e. the change in head per unit length in the direction of flow considering an isotropic aquifer) is one order of magnitude higher in the beach aquifer, with values between 0.037 and 0.012. The mean conductivity value K of the unconfined Permian sandstone aquifer is 1.8 m/d (Madelin'Eau 2004, 2007). In surficial beach sand sediments, the K values measured with the Guelph permeameter varied between 7 and 20 m/d, with a mean value of 11.4 ± 4.4 m/d. The spatial variability of K in the beach sediments results from the heterogeneity of surficial sediment: Chaillou et al. (2014) reported the presence of an old forest soil layer on top of the sandstone aquifer caused by a recent sea-level rise. The range of values is consistent with those reported for similar lithology elsewhere on the Îles-de-la-Madeleine archipelago (5–9 m/d; Sylvestre 1979).

In the landward part of the studied transect, in the Permian aquifer, q_{inland} varied between 0.7 and 3.6 cm/d, with a mean value of 2.1 cm/d. As fresh water approaches the coastline, groundwater flux is expected to increase because the groundwater flows through a smaller area. Using hydraulic conductivity from the sandy beach, higher q_{beach} fluxes were calculated: values ranged from 14 to 42 cm/d, with an average of 30.4 ± 11.8 cm/d. Here residence time is defined as the time required for groundwater to transit horizontally through the system, in a manner similar to surficial estuaries. If the beach material is assumed to be homogeneous and isotropic (as is often assumed in flow modeling studies; see e.g. Raubenheimer et al. 1999 and Abarca et al. 2013), the maximum residence time in the surficial sediment is 32 days for a beach transect of 35 m (from M_1 to M_7 ; Figure 2b).

To convert these results to volumetric flux, which is the discharge per unit width of the aquifer (in m^3/s), the cross-sectional flow area was determined using global positioning system (GPS) measurements of 1200 m of shoreline, from the sandy beach east of Le Chemin de la Martinique to the rocky shore of Gros Cap (Figure 1c).

Furthermore, based on the Ghyben–Herzberg and Glover relationship (Cooper 1964), the fresh water/salt water interface is reached about 73 m below the water table of the aquifer at the PM well (the well nearest the coastline; Figure 2a). Hence, a flow depth of 73 m is used to estimate the freshwater flux at the coastline. The volumetric groundwater flux from the Permian aquifer to the shoreline (Q_{inland}) is estimated to be between 0.007 and 0.036 m^3/s , with a mean flux of 0.021 m^3/s . Also based on the Ghyben–Herzberg and Glover relationship (Cooper 1964), the top 3.2 m of the aquifer at the top of the intertidal zone (Pz_2) is fresh (except for the narrow surficial saltwater lens). Hence, we used a depth of 3.2 m to estimate the volumetric groundwater flux through the beach face in May 2013. This led to a beach flux (Q_{beach}) between 0.008 and 0.046 m^3/s , with a mean value of 0.029 ± 0.009 m^3/s .

Direct measurements revealed a mean seepage flux (q_{seep}) of 7.5 cm/d across the low-tide terrace seabed (Table 1). Seepage fluxes are not uniform over time: they tend to increase with the falling tide to values > 10 cm/d, and to decrease to ~ 3 cm/d at low and rising tides. However, given the limited number of measurements ($N = 7$), no clear relationship was observed between seepage fluxes and tidal levels. Assuming a 1200-m shoreline and a 100-m discharge area (Lemay-Borduas et al. 2014), SGD is estimated to be between 0.041 and 0.130 m^3/s , with an average value of about 0.085 ± 0.046 m^3/s . Table 1 summarizes these results.

Groundwater chemistry

End-members

Conductivity of the shoreline ocean water, i.e. the marine end-member, was measured at ~ 47 mS/cm, and the temperature was around 11°C (Chaillou et al. 2014). The dissolved oxygen (DO) saturation was $> 100\%$, indicating high saturation due to wave and wind activity. Dissolved carbon concentrations were low, with DOC between 0.13 and 0.16 mmol/L and DIC between 2.1 and 2.5 mmol/L. The $\delta^{13}C$ -DIC was slightly more variable, with values from -4.2 to -7.1% (mean -5.65%). Groundwater conductivity in municipal and private wells, i.e. the freshwater groundwater end-member, was around 0.3 mS/cm, and temperature was measured at 7°C (Chaillou et al. 2024). DOC measured in well water was low, 0.30 ± 0.08 mmol/L, and minimal values of DIC were between 0 and 0.4 mmol/L. The $\delta^{13}C$ -DIC was variable, with values from $+8.0$ to -1.9% (mean $+3.05\%$).

Beach groundwater

Two-dimensional profiles of beach groundwater chemistry are presented in Figure 3. The sample depths in these profiles are relative to mean sea level (i.e. 0 m depth), and

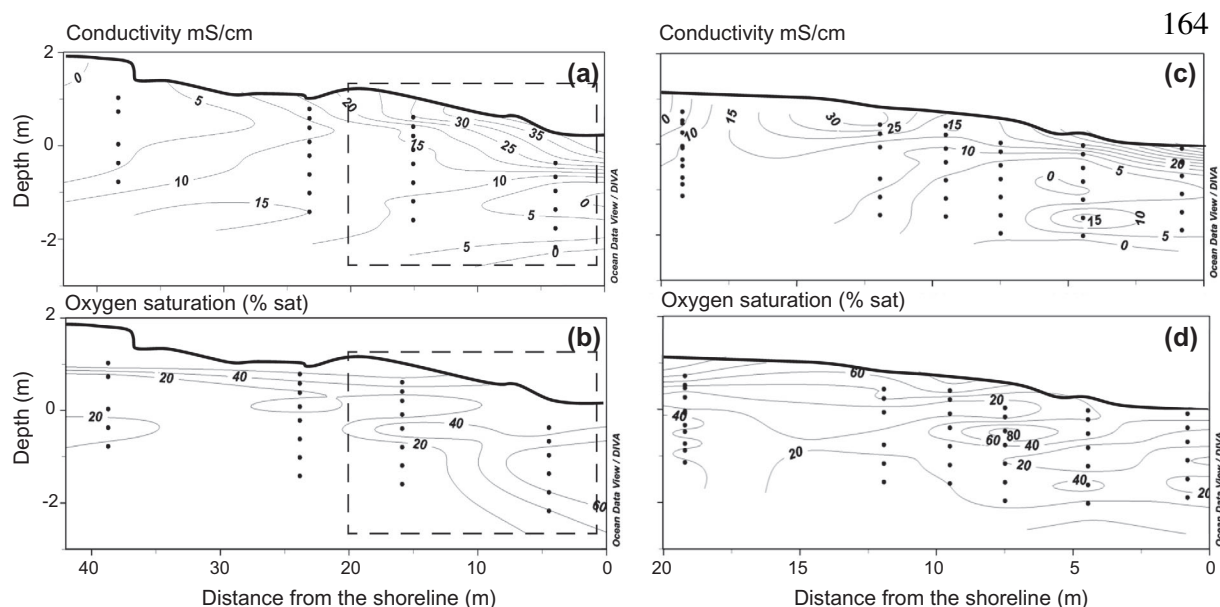


Figure 3. Conductivity (mS/cm; a, c), and dissolved oxygen saturation (%; b, d) in the beach groundwater. The left panels (a, b) present data measured in 2012 along a 35-m transect of multi-level samplers; the right panels (c, d) present data measured in 2013 in the intertidal zone (dashed rectangle in a and b panels). The beach morphology has been done by differential global positioning system (DGPS) measurements. The depth is relative to mean sea level (i.e., 0 m depth) and the contour lines were derived by linear spatial interpolation (kriging method) of the data. The interpolation model reproduced the empirical data set very well (95% confidence level). Data were modified from Chaillou et al. (2014).

contour lines were derived by the linear spatial interpolation (kriging method) of data points. The interpolation model adequately fits the empirical data set (95% confidence level). The two-dimensional conductivity profiles revealed the presence of fresh groundwater (conductivity < 5 mS/cm) in the landward part of the transect. The fresh groundwater lens diminished gradually towards the seaward discharge region below the intruding narrow saltwater lens (conductivity > 20 mS/cm) located high in the intertidal zone. Vertical conductivity profiles revealed limited mixing between the fresh groundwater layer and the surficial saltwater lens, which is characteristic of a microtidal system dominated by fresh groundwater discharge (Moore 1999; Robinson et al. 2007; Heiss and Michael 2014). While groundwater was suboxic, with DO around 20% saturation, the surficial saltwater lens was the most oxygenated layer, with DO saturation > 60%, indicating inputs of oxygen from seawater due to mixing.

The concentrations of DOC and, DIC, and the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, are plotted against conductivity (Figure 4a–c). As in surficial estuaries, carbon distribution in the beach transect can be examined considering the theoretical conservative mixing (or theoretical dilution line, TDL), where salinity (or conductivity) is used as the conservative property and the composition of the two mixing end-members is assumed to be constant (Boyle et al. 1974). At the inland end of the groundwater transect, i.e. samples collected at M_1 and M_2 , DOC was > 1.6 mmol/L (maximum 5.5

mmol/L; Figure 4a), which is an order of magnitude greater than the fresh groundwater end-member. DOC concentrations generally decreased toward the discharge, although the distribution was patchy with some hotspots. For example, high concentrations of DOC were measured in the mid-region of the transect between M_3 and M_4 at 1 m below surface (DOC ~1.6 to 2.5 mmol/L; Figure 4a). In the intertidal zone (i.e. M_3 to M_7), DOC concentrations (~0.2 to 1.2 mmol/L) were also elevated relative to the marine end-member. There was clearly no relationship between DOC concentration and measured conductivity, and most of the samples were higher than the linear mixing model would predict (i.e. the TDL between the two end-members; see Figure 5a). For DIC, most of the measured concentrations were higher than the end-member concentrations (Figure 4b), with peaks in the first 30 cm below the beach surface in the intertidal zone (DIC > 10 mmol/L, Figure 4b). This region corresponded to the position of the surficial saltwater lens. Farther below the surface, concentrations decreased drastically to minimal values (DIC ~0–0.9 mmol/L), which were similar to those of the fresh groundwater end-member. The beach groundwater $\delta^{13}\text{C}$ -DIC was greatly depleted relative to end-members, although values were highly variable through the transect (Figure 4c). $\delta^{13}\text{C}$ -DIC ranged from –34‰ in the upland end of the groundwater transect to values > –5‰ in the top of the intertidal zone. In the bottom part of the transect, at depths deeper than 80 cm below

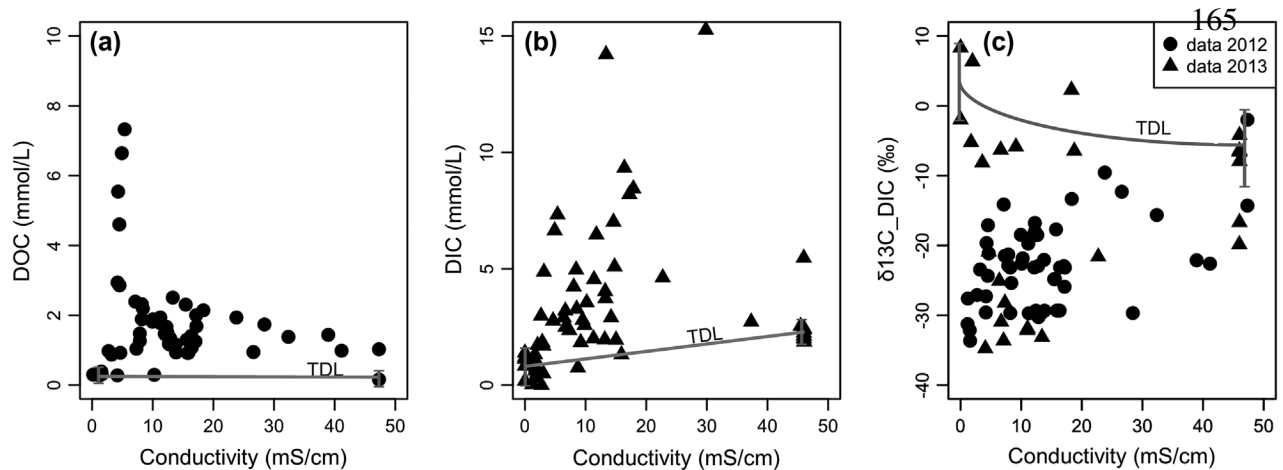


Figure 4. Mixing plot of beach groundwater dissolved organic carbon (DOC, a), dissolved inorganic carbon (DIC, b), and isotopic signature of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C-DIC}$, c) relative to beach groundwater conductivity for 2012 (dots) and 2013 (triangles). The value ranges for the two end-members (i.e., fresh groundwater and marine) and the theoretical dilution line (TDL; black line) are also reported. Concerning the isotopic signature of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C-DIC}$): because DIC concentrations of both end-members differ substantially, the conservative mixing between fresh groundwater and seawater is not linear. It follows a curvilinear mixing relationship based on the following equation:

$$\delta^{13}\text{C} - \text{DIC} = \frac{S(\text{DIC}_F \delta^{13}\text{C}_F - \text{DIC}_M \delta^{13}\text{C}_M) + S_F \text{DIC}_M \delta^{13}\text{C}_M - S_M \text{DIC}_F \delta^{13}\text{C}_F}{S(\text{DIC}_F - \text{DIC}_M) + S_F \text{DIC}_M - S_M \text{DIC}_F}$$

where S is the sample salinity, $\text{DIC}_F \delta^{13}\text{C}_F$ is the DIC concentration and stable isotope composition of the freshwater end-member, and $\text{DIC}_M \delta^{13}\text{C}_M$ is the DIC concentration and stable isotope composition for the marine end-member.

the surface, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ was around -25‰ . Data obtained in 2012 and 2013 are consistent, with similar values through the beach transect. Because the DIC concentrations of the two end-members differ substantially, the mixing line is curvilinear (details of the mixing equation are given in the caption of Figure 4). In this system, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ values are consistently more negative than would be expected with conservative mixing.

Discussion

A number of techniques have been developed for quantifying SGD (Burnett et al. 2006; Moore et al. 2006; Martin et al. 2007). Here, SGD fluxes have been calculated in two ways: (1) the hydrological approach based on Darcy's law, which accounts only for the freshwater discharge component in the Permian aquifer and in the unconfined shallow beach aquifer; and (2) using seepage meters, which measure total SGD fluxes at the discharge face of the beach. In general, direct measurements using seepage meters are higher than estimates based on water balance and Darcy's law calculations. Most of this difference has been attributed to the integration of recirculating seawater. Our hydrological analysis led to a freshwater SGD estimate, Q^{inland} , of $0.021 \text{ m}^3/\text{s}$ across the 1200 m of sandy beach shoreline of Martinique Bay. This rate assumes a uniform hydraulic conductivity (K) and an isotropic shallow aquifer. Based on the same approach, Q_{beach} was estimated at $0.029 \text{ m}^3/\text{s}$. These results agree quite well with the fresh groundwater flux

estimate based on the mass-balance approach in the same area (i.e. $0.020 \text{ m}^3/\text{s}$; Madelin'Eau 2004). The mass balance was based on an average recharge rate to the water table, assuming 36% of the annual average precipitation. Thus, using both Darcy's law and a mass-balance approach, the fresh groundwater fluxes to the shoreline are equivalent.

Groundwater flux was also estimated by direct measurements during the spring tide to capture maximum outflow from the beach. Because of the microtidal conditions, the effect of tide on SGD would be expected to be minor. The volumetric fluxes obtained by seepage meters at the Martinique Beach site are the highest fluxes measured over the sampling period (Table 1). High seepage rates have also been recorded in several other microtidal sites, including western Australia (Loveless and Odham 2010), the Mediterranean Sea (Weinstein et al. 2011), Cape Cod, Massachusetts (Mulligan and Charette 2006) and Turkey Point, Florida (Santos et al. 2009). At the Martinique Beach site, freshwater SGD estimated using Darcy's law represents ~ 25 to 35% of total volumetric additions, indicating that continental drivers (likely water table level) may control SGD at this site. During seepage meter measurements, conductivity was measured in water that had seeped through the seabed. In addition, ambient coastal seawater was collected at the start and end of the deployment. The goal was to capture freshening events and to estimate the volume of seeped fresh groundwater. Conductivity measurements of water collected within seepage bags showed essentially the same values as

those from ambient seawater samples. This is not surprising considering the time needed for the exchange of seawater in the seepage meter: with an average Q_{seep} of 7.5 cm/d and assuming a seepage volume of ~ 65 L ($0.24 \text{ m} \times 0.27 \text{ m}^2 = 0.065 \text{ m}^3$), it would take more than 3 days. This flushing time seems consistent with our observations and can explain why we observed no change in the salinity. Thus, discrimination of the fresh and marine end-members was not possible in these samples.

Figure 5 proposes a schematic diagram of the hydrogeologic flow at Martinique Beach, that includes fresh groundwater flows estimated using Darcy's law and marine SGD derived from tidal pumping and recirculating seawater through the 35-m transect. To compare our SGD estimates with other studies, the volumetric fluxes were divided by the length of shoreline (1200 m). This leads to shore-normal estimates ranging from $1.5 \text{ m}^3/\text{m}/\text{d}$ (Q_{inland}) to $2.1 \text{ m}^3/\text{m}/\text{d}$ (Q_{beach}) for fresh SGD and $6.1 \text{ m}^3/\text{m}/\text{d}$ (Q_{seep}) for total SGD. These shoreline fluxes show magnitudes similar to those at other sites, such as Waquoit Bay (Cape Cod, Massachusetts, 4–5.6 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Mulligan and Charette 2006), the Gulf of Thailand (3.7–7.8 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Burnett et al. 2007), western Australia (2–30 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Loveless and Oldham 2010; and 2.5–8 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Smith and Nield 2003), Shelter Island (Long Island, New York, 0.4–17 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Burnett et al. 2006) and Turkey Point (Florida, 0.7–22 $\text{m}^3/\text{m}/\text{d}$, Santos et al. 2009). At these locations, however, fresh groundwater discharges are a minor component, accounting for only $\sim 5\%$ of total SGD fluxes.

The site-specific evaluation of SGD provides an opportunity to better assess steep spatial gradients in biogeochemical reactions and the resulting impacts SGD may have on biogeochemical fluxes to the coastal embayment. SGD in the unconfined aquifer of Martinique Beach comprises a combination of fresh groundwater and recirculating seawater; thus, the sources of

carbon could be diverse. Carbon in the groundwater at Martinique Beach can be classified by its behaviour relative to theoretical conservative mixing between seawater carbon concentrations as one end-member and inland carbon concentrations from municipal and private wells to represent the other end-member. The measured concentrations of DOC and DIC (Figure 4a and b) revealed that the gradient in groundwater-borne carbon from land to ocean is not a simple dilution between the two end-members. In other words, both DOC and DIC showed clear nonconservative patterns in Martinique Beach, with significant internal inputs. These nonconservative behaviours along the groundwater flowpath are important in the interpretation of the ecological impact of SGD (Johannes 1980; Valiela et al. 1980), and the calculation of chemical fluxes using samples from the inland wells probably results in significant deviations from the true chemical flux. Local DOC production has been recorded at other sites, including Turkey Point Beach (Gulf of Mexico, Florida; Santos et al. 2009), Hampyeong Bay (Korea; T. Kim et al. 2012) and North Inlet (South Carolina; Gofri and Gardner 2003). Data on the transit of groundwater-borne DIC are scarce in the literature. Cai et al. (2003) demonstrated that a two end-members mixing model could not explain the high DIC values measured in North Inlet groundwater. More recently, Maher et al. (2013) also reported higher DIC along groundwater transit in an Australian mangrove tidal creek. Other studies have shown that tidal sands are important biogeochemical reactors within which organic matter is mineralized, producing metabolites and DIC (Boudreau et al. 2001; Anschutz et al. 2009; Moore et al. 2011; Charbonnier et al. 2013).

DOC was produced at the inland end of the transect, at the same location where organic-rich paleosol was found (Chaillou et al. 2014). Forest soils and the stumps of trees killed by seawater are commonly found on the

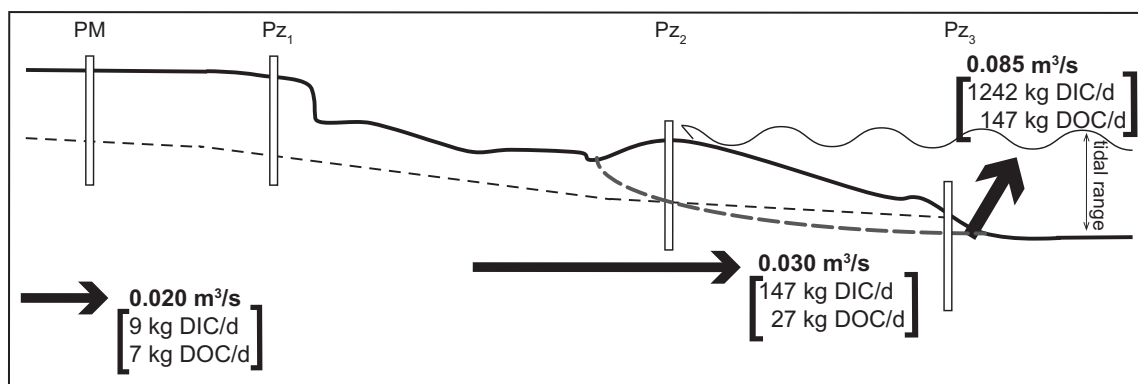


Figure 5. Schematic diagram of the hydrogeologic flow at the Martinique Beach site, indicating the potential end-member contribution to volumetric (in bold, unit: m^3/s) SGD. Chemical fluxes of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) are reported in kg/d. Diagram is not to scale. The tidal range is reported. The dashed line indicates the position of the fresh/saltwater lens. The dotted line is the position of the water table level. Weight of arrows is representative of relative flow strength.

US and Canadian Atlantic coast, on the shores of salt marshes, and on the seaward side of eroding barrier beaches (Grant 1970; Dredge et al. 1992; Dubois 1992; Gehrels 1994). The rapid rise in sea level along the coasts of Atlantic Canada during the middle-to-late Holocene buried terrestrial systems with tidal sediments, since sedimentation kept pace with the rising level of high tide. In Martinique Beach, this old enriched horizon of particulate organic carbon (POC) is characterized by a depleted ^{13}C signature ($\sim -33\%$; M. Couturier, unpub. data) and high carbon to nitrogen (C/N) ratio (> 25 ; M. Couturier, unpub. data). DOC is a key intermediate in the overall process of POC degradation (Kristensen and Hansen 1995; Robador et al. 2010; Komada et al. 2012), but little is known about the mechanism of porewater DOC accumulation in suboxic–anoxic sediment. Here, it is still unclear whether the DOC originated from hydrolysis of old POC from the soil horizon or if it was from other sources, such as marine particles or algal detritus. Isotopic investigations should provide further insight into the origin and reactivity of porewater DOC. Whatever its origin, DOC produced locally was transported seaward by groundwater flow. The vertical decline in oxygen saturation observed below the saltwater lens, the maximum residence time in the beach transect of ~ 32 days in the beach system and the high DOC concentrations were deemed suitable for biogeochemical reactions to occur. The high DIC concentrations measured in the discharge zone combined with high dissolved Fe concentrations (and other reduced compounds such as NH_4^+ and Mn^{2+} ; M. Couturier, unpub. data) as well as the characteristic H_2S odour during sample collection previously reported by Chaillou et al. (2014) support the idea that suboxic to anoxic mineralization processes are likely to occur along the flowpath.

Based on total alkalinity and pH measurements, Chaillou et al. (2014) discussed the different ways that DIC may be produced in Martinique Beach. The introduction of fresh meteoric groundwater and the subsequent dissolution of carbonate minerals in addition to the chemical and biological processes of respiration may lead to local DIC production, as observed in other beach systems (Cai et al. 2003; Charbonnier et al. 2013; Maher et al. 2013). $\delta^{13}\text{C}$ -DIC was depleted in the beach groundwater (-34 to -25%) when compared to the marine and fresh groundwater end-members (-5.65 and $+3.05\%$, respectively). Since carbonate minerals tend to have $\delta^{13}\text{C}$ values of $\sim 2\%$ (Weber and Woodhead 1969; Eadie and Jeffrey 1973), these depleted values may indicate an organic carbon source and may support the assumption that suboxic respiration, in the form of sulfate reduction, was the main DIC source. As seen in Figure 4c, the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC data at Martinique Beach largely confirm the nonconservative behaviour of DIC in this subterranean estuary. This pattern is consistent with

the earlier hypothesis that intense mineralization¹⁶⁷ in this system may increase DIC and explain DOC loss along the groundwater flow path. Given that the excess DIC should be isotopically similar to the organic matter from which it is derived (which could have various sources, including buried organic-rich horizons, with $\delta^{13}\text{C}$ values between -32 and -34%), this should result in the addition of ^{13}C -depleted DIC.

The ratio of organic carbon to inorganic carbon exported to the coastal ocean could have a significant effect on the role as “source” or “sink” of atmospheric CO_2 . Robust estimates of DIC and DOC fluxes are needed on a site-specific scale to obtain accurate regional and global estimations. In nonconservative systems, however, the determination of appropriate DOC and DIC concentration end-members for flux calculations is not straightforward (Beck et al. 2007, 2015; Dorsett et al. 2011; Cyronack et al. 2013). The fresh SGD-derived fluxes of carbon are calculated as the product of the concentration of the fresh groundwater end-member and the volume of fresh groundwater discharge (Q_{inland}). Assuming that the well closest to the site of discharge (i.e. PM well) represents the best estimate of the nearshore groundwater flux, the carbon load exported by fresh groundwater was 9 kg/d of DIC and 7 kg/d of DOC. In this calculation, biogeochemical transformation during transit from the aquifer to the ocean is completely neglected. Using the fresh groundwater flow estimated in the beach ($Q_{\text{beach}} = 0.029 \text{ m}^3/\text{s}$) and the mean DOC and DIC concentrations measured in the beach’s discharge zone (i.e. mean concentrations in the first 30 cm of M_7), the carbon load was 147 and 27 kg/d of DIC and DOC, respectively. These latter fluxes are 4 to 16 times higher than carbon fluxes derived from nearshore fresh groundwater, and highlight the importance of considering the geochemical behaviour of carbon along the flow path.

For estimating the total SGD carbon fluxes, mean carbon concentrations in the saltwater lens and surficial sediments were used as the recirculating seawater carbon end-member. Total DIC and DOC fluxes exported by total SGD ($Q_{\text{seep}} = 0.085 \text{ m}^3/\text{s}$) could be around 1242 and 147 kg/d, respectively. Fresh groundwater discharges in the beach are an important pathway of carbon and account for 12% of the total DIC and 20% of the total DOC exported to seawater. In contrast, groundwater-borne carbon accounted for less than 1 and 5% of total DIC and DOC fluxes, respectively. Fresh groundwater here is clearly not the source of carbon, but it is a pathway for DIC and DOC produced in the beach to reach the coastal ocean. The chemical SGD fluxes are reported in the schematic hydrogeological flow model in Figure 5.

Only a few papers have considered carbon fluxes in SGD, particularly as it transits through a sandy beach. In Turkey Point (Florida), Santos et al. (2009) reported SGD-derived DOC fluxes 2 times smaller than our values

for similar volumetric SGD estimates. In the Okatee Estuary (South Carolina), Moore et al. (2006) measured high inputs of C – 1440 kg DOC/d and 16 800 kg DIC/d – based on flows greater than 1 m³/s. More recently, Liu et al. (2011) measured SGD contributions of DIC that were a hundred times greater than those in Martinique Bay, but their study site was located in a carbonate system on the northern South China Sea, where summer monsoons cause high fresh groundwater flows (~ 2.5 × 10³ m³/s). Thus, it is reasonable to assume that sandy-beach SGD-derived fluxes contribute to regional and global carbon budgets. Once reaching coastal waters, carbon could be consumed by biological production; thus, the net effect of SGD-driven DIC and DOC fluxes would be modulated. This modulation will depend on the origin and reactivity of the exported carbon. Further investigations are needed to determine the source of carbon in Martinique Bay, as this may clarify whether carbon in SGD is from recycled marine matter or degraded terrestrial organic carbon.

Conclusion

In the studied zone, Darcy estimates led to an SGD flow that ranged from 0.021 m³/s (or 1.6 m³/m/d) at the shoreline to 0.029 m³/s (or 3.8 m³/m/d) at the beach face. Direct measurements by seepage meters revealed higher SGD flows, with a mean value of 0.085 m³/s (or 6.1 m³/m/d). These fluxes were consistent with each other and with previous mass-balance estimates based on an average recharge rate to the water table and average annual precipitation. Based on total SGD volumetric fluxes, the total DIC and DOC fluxes exported could be around 1242 and 147 kg/d, respectively. Because the unconfined aquifer of Martinique Beach is a biogeochemically reactive zone, carbon is mineralized along the flow path. This explains why groundwater-borne carbon accounted for less than 1 and 5% of total DIC and DOC fluxes, respectively. Fresh groundwater here is clearly not the source of carbon, but it is a pathway for DIC and DOC produced in the beach to reach the coastal ocean. Our results demonstrate that sandy beaches are an important source of organic and inorganic carbon to the coastal ocean. However, to better quantify SGD-derived fluxes, the biogeochemical complexity of sandy beaches must be closely examined over larger areas and greater time scales. In northern regions where snow and ice cover beaches for a few months of the year, assessments of seasonal changes in the beach flow regime and the production and release of DIC and DOC are critical to determine the impact that northern systems have on regional and global carbon budgets. This site-specific study is the first attempt to estimate volumetric and chemical groundwater fluxes to coastal Canadian waters. It highlights the importance of combining knowledge of

marine chemistry and hydrogeology in formulating an adequate management approach for coastal aquifers and adjacent coastal ecosystems.

Acknowledgements

The authors thank Gwendoline Tommi-Morin and Mathilde Gauthier-Pinsonneault for their assistance in the field and for DIC analysis; Tarik Toubal for DGPS measures; Marie-Andrée Roy for producing Figure 1; and Claude and Kathia Bourque for allowing us access to their beach and for the welcome they gave us. Marie Larocque (UQAM) provided valuable input throughout the study, and Laure Devine revised the English phrasing. I. Santos and two anonymous referees are gratefully acknowledged for their thoughtful and constructive comments on the original manuscript. This research was supported by a grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Research Chair Program, and the Université du Québec à Rimouski (UQAR).

References

- Abarca, E., H. Karam, H. F. Hemond, and C. F. Harvey. 2013. Transient groundwater dynamics in a coastal aquifer: The effects of tides, the lunar cycle, and the beach profile. *Water Resources Research* 49(5): 2473–2488.
- Anschutz, P., T. Smith, A. Mouret, J. Deborde, S. Bujan, D. Poirier, and P. Lecroart. 2009. Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84(1): 84–90.
- Bear, J., A. H. Cheng, S. Sorek, D. Ouazar, and I. Herrera. 1999. Seawater intrusion in coastal aquifers. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic.
- Beck, A. J., A. A. Kellum, J. L. Luek and M. A. Cochran. 2015. Chemical flux associated with spatially and temporally variable submarine groundwater discharge, and chemical modification in the subterranean Estuary at Gloucester Point, VA (USA). *Estuarine and Coasts*: 38: 1–12.
- Beck, A. J., Y. Tsukamoto, A. Tovar-Sanchez, M. Huerta-Diaz, H. J. Bokuniewicz, and S. A. Sanudo-Wilhelmy. 2007. Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Applied Geochemistry* 22: 477–490.
- Boudreau, B. P., M. Huettel, S. Forster, R. A. Jahnke, J. J. Middelburg, P. Nielsen, F. Sansone, et al. 2001. Permeable marine sediments: Overturning an old paradigm. *EOS, Transactions American Geophysical Union* 82(11): 133–140.
- Boufadel, M. C. 2000. A mechanistic study of nonlinear solute transport in a groundwater-surface water system under steady state and transient hydraulic conditions. *Water Resources Research* 36(9): 2549–2565.
- Boyle, E., R. Collier, A. T. Dengler, J. M. Edmond, A. C. Ng, and R. F. Stallard. 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(11): 1719–1728.
- Brisebois, D. 1981. Lithostratigraphie des strates permo-carbonifères, de l'archipel des Îles-de-la-Madeleine. Ministère de l'Énergie et des Ressources Direction Générale des Énergies Conventionnelles, Service de l'Exploration, Québec, Canada, Rep. DPV-796, 1981, 48 p.
- Brown, A. C., and A. McLachlan. 2002. Sandy shore ecosystems and the threats facing them: Some predictions for the year 2025. *Environmental Conservation* 29: 62–77.

- Burnett, W. C., P. K. Aggarwal, A. Aureli, H. Bokuniewicz, J. E. Cable, M. A. Charette, E. Kontar, et al. 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment* 367(2–3): 498–543.
- Burnett, W. C., G. Wattayakorn, M. Taniguchi, H. Dulaiova, P. Sojisuporn, S. Rungsupa, and T. Ishitobi. 2007. Groundwater-derived nutrient inputs to the upper Gulf of Thailand. *Continental Shelf Research* 27(2): 176–190.
- Cable, J. E., and J. B. Martin. 2008. In situ evaluation of near-shore marine and fresh pore water transport into Flamengo Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76(3): 473–483.
- Cai, W. J., Y. Wang, J. Krest, and W. S. Moore. 2003. The geochemistry of dissolved inorganic carbon in a surficial groundwater aquifer in north inlet, South Carolina, and the carbon fluxes to the coastal ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(4): 631–639.
- Chaillou, G., M. Couturier, G. Tommi-Morin, and A. M. F. Rao. 2014. Total alkalinity and dissolved inorganic carbon production in groundwaters discharging through a sandy beach. *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 88–99.
- Chaillou, G., M. Touchette, A. M. Rémillard, T. Buffin-Bélanger, R. St-Louis, B. Héту, and G. Tita. 2013. *Synthèse de l'état des connaissances sur les eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine – impacts de l'exploration et de l'exploitation des ressources naturelles sur celles-ci*. Rimouski: Université du Québec à Rimouski, 196 pp.
- Charbonnier, C., P. Anschutz, D. Poirier, S. Bujan, and P. Lecroart. 2013. Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. *Marine Chemistry* 155: 10–21.
- Charette, M. A., M. E. Gonneea, P. J. Morris, P. Statham, G. Fones, H. Planquette, I. Salter, and A. N. Garabato. 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a southern ocean phytoplankton bloom. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54(18–20): 1989–1998.
- Cooper, H. H. 1964. A hypothesis concerning the dynamic balance of fresh water and salt water in coastal aquifer. In: *Sea water in coastal aquifers*. Water Supply Paper. USGS Numbered Series, ed. USGPO Vol. 1613-C, p.1–11. Washington: United States Government Printing office 1964.
- Corbett, D. R., and J. E. Cable. 2003. Seepage meters and advective transport in coastal environments. *Estuaries* 25: 126–132.
- Cyronak, T., I. R. Santos, D. V. Erler, and B. D. Eyre. 2013. Groundwater and porewater as major sources of alkalinity to a fringing coral reef lagoon (Muri Lagoon, Cook Islands). *Biogeosciences* 10(4): 2467–2480.
- Dorsett, A., J. Cherrier, J. B. Martin, and J. E. Cable. 2011. Assessing hydrologic and biogeochemical controls on porewater dissolved inorganic carbon cycling in a subterranean estuary: A ^{14}C and ^{13}C mass balance approach. *Marine Chemistry* 127(1–4): 76–89.
- Dredge, L. A., R. J. Mott, and D. R. Grant. 1992. Quaternary stratigraphy, paleoecology, and glacial geology, Îles-de-La-Madeleine, Quebec. *Canadian Journal of Earth Science* 29: 1981–1986.
- Dubois, J.-M. M. 1992. Le paysage naturel et son évolution. In: *Les Îles-de-la-Madeleine : un pays à découvrir*, ed. Dubois, J.-M. M. and Gagnon, Journal Info Géo Graphes (Association professionnelle des géographes du Québec et Société des professeurs de géographie du Québec), no 1, p. 41–44.
- Eadie, B. J., and L. M. Jeffrey. 1973. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of oceanic particulate organic matter. *Marine Chemistry* 3: 199–209.
- Gehrels, W. R. 1994. Determining relative sea-level change from salt-marsh foraminifera and plant zones on the coast of Maine, USA. *Journal of Coastal Research* 10(4): 990–1009.
- Gobler, C. J., and G. E. Boneillo. 2003. Impacts of anthropogenically influenced groundwater seepage on water chemistry and phytoplankton dynamics within a coastal marine system. *Marine Ecology Progress Series* 255: 101–114.
- Gofñi, M. A., and L. R. Gardner. 2003. Seasonal dynamics in dissolved organic carbon concentrations in a coastal water-table aquifer at the forest-marsh interface. *Aquatic Geochemistry* 9(3): 209–232.
- Grant, D. R. 1970. Recent coastal submergence of the maritime provinces, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 7: 676–689.
- Hall, P. J., and R. C. Aller. 1992. Rapid, small-volume, flow injection analysis for CO_2 and NH_4^+ in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography* 37(5): 1113–1119.
- Heiss, J. W., and H. A. Michael. 2014. Saltwater-freshwater mixing dynamics in a sandy beach aquifer over tidal, spring-neap, and seasonal cycles. *Water Resources Research* 50: 6747–6766.
- Hinzman, L. D., N. D. Bettez, W. R. Bolton, F. S. Chapin, M. B. Dyurgerov, C. L. Fastie, B. Griffith, et al. 2005. Evidence and implications of recent climate change in northern Alaska and other arctic regions. *Climatic Change* 72(3): 251–298.
- Horn, D. P. 2002. Beach groundwater dynamics. *Geomorphology* 48(1–3): 121–146.
- Horn, D. P. 2006. Measurements and modelling of beach groundwater flow in the swash-zone: a review. *Continental Shelf Research* 26(5): 622–652.
- Hwang, D.-W., Y.-W. Lee, and G. Kim. 2005. Large submarine groundwater discharge and benthic eutrophication in Bangdu Bay on volcanic Jeju Island, Korea. *Limnology and Oceanography* 50(5): 1393–1403.
- Jackson, N. L., K. F. Nordstrom, D. R. Smith, and W. Virginia. 2002. Geomorphic–biotic interactions on beach foreshores in estuaries. *Journal of Coastal Research* 424(36): 414–424.
- Johannes, R. E. 1980. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Marine Ecology Progress Series* 3: 365–373.
- Kim, G., J. Kim, and D.-W. Hwang. 2011. Submarine groundwater discharge from oceanic islands standing in oligotrophic oceans: Implications for global biological production and organic carbon fluxes. *Limnology and Oceanography* 56(2): 673–682.
- Kim, T., E. Kwon, I. Kim, S. Lee, and G. Kim. 2013. Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: Importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *Journal of Sea Research* 78: 18–24.
- Kim, T., H. Waska, E. Kwon, I. G. N. Suryaputra, and G. Kim. 2012. Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. *Marine Chemistry* 142: 1–10.
- Komada, T., J. A. Polly, and L. Johnson. 2012. Transformations of carbon in anoxic marine sediments: Implications from $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures. *Limnology and Oceanography* 57: 567–581.
- Kristensen, E., and K. Hansen. 1995. Decay of plant detritus in organic-poor marine sediment: Production rates and stoichiometry of dissolved C and N compounds. *Journal of Marine Research* 53: 675–702.

- Laroche, J., R. Nuzzi, R. Waters, K. Wyman, P. Falkowski, and D. Wallace. 1997. Brown tide blooms in Long Island's coastal waters linked to interannual variability in groundwater flow. *Global Change Biology* 3(5): 397–410.
- Leblanc, Y. 1994. Analyse et modélisation numérique de huit puits de production sur l'île de Cap aux Meules, Îles de La Madeleine. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Rimouski, 95 pp.
- Lee, D. R. 1977. A devise for measuring seepage flux in lakes and estuaries. *Limnology and Oceanography* 22(1): 140–147.
- Lee, Y. W., and G. Kim. 2007. Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 71(1–2): 309–317.
- Lee, Y. W., D. W. Hwang, G. Kim, W. C. Lee, and H. T. Oh. 2009. Nutrient inputs from submarine groundwater discharge (SGD) in Masan Bay, an embayment surrounded by heavily industrialized cities. *Korea. Science of the Total Environment* 407(9): 3181–3189.
- Lemay-Borduas, F., M. Larocque, and G. Chaillou. 2014. Coastal aquifers: A complex dynamic between groundwater and coastal water. Paper presented at the 48th CMOS Congress, Rimouski, June 1–5.
- Liu, Q., M. Dai, W. Chen, C. A. Huh, G. Wang, Q. Li, and M. A. Charette. 2011. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system – the northern South China Sea? *Biogeosciences* 8(6): 12381–12422.
- Loveless, A. M., and C. E. Oldham. 2010. Natural attenuation of nitrogen in groundwater discharging through a sandy beach. *Biogeochemistry* 98(1–3): 75–87.
- Madelin'Eau. 2004. Gestion des eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine un défi de développement durable: Rapport final, 58 pp. www.bape.gouv.qc.ca/sections/mandats/nappes_phreatiques_iles-de-la-madeleine (accessed September, 2015).
- Madelin'Eau. 2007. Secteur sud-est de l'île de Grande Entrée – rapport hydrologique, 53 pp. www.bape.gouv.qc.ca/sections/mandats/nappes_phreatiques_iles-de-la-madeleine (accessed September, 2015).
- Madelin'Eau. 2011. Projet de réalisation d'un forage gazier vertical et conventionnel d'une profondeur de 2500 m, Municipalité des Îles de la Madeleine – rapport d'étape 1, expertise hydrogéologique, 54 pp. www.muniles.ca/images/Upload/5_forum_sur_les_hydrocarbures_rapport_madelin_eau_etape_1 (accessed September, 2015).
- Maher, D. T., I. R. Santos, J. Gleeson, and B. D. Eyre. 2013. Groundwater-derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek: The missing mangrove carbon sink? *Limnology and Oceanography* 58(2): 475–488.
- Martin, J. B., J. E. Cable, C. Smith, M. Roy, and J. Cherrier. 2007. Magnitudes of submarine groundwater discharge from marine and terrestrial sources: Indian River lagoon, Florida. *Water Resources Research* 43(5): 1–13.
- Martin, J. B., K. M. Hartl, D. R. Corbett, P. W. Swarzenski, and J. E. Cable. 2003. A multi-level pore-water sampler for permeable sediments. *Journal of Sedimentary Research* 73(1): 128–132.
- Masselink, G., and A. Short. 1993. The effect of tide range on beach morphodynamics and morphology: A conceptual beach model. *Journal of Coastal Research* 9(3): 785–800.
- McCoy, C., and D. R. Corbett. 2009. Review of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones of the southeast and Gulf coast regions of the United States with management implications. *Journal of Environmental Management* 90(1): 644–651.
- Michael, H. A., M. A. Charette, and C. F. Harvey. 2011. Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts. *Marine Chemistry* 127(1–4): 100–114.
- Michael, H. A., A. E. Mulligan, and C. F. Harvey. 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436: 1145–1148.
- Moore, W. S. 1996. Large groundwater inputs to coastal water revealed by ²²³Ra enrichments. *Nature* 380: 612–614.
- Moore, W. S. 1999. The subterranean estuary: A reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry* 65(1–2): 111–125.
- Moore, W. S. 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science* 2(1): 59–88.
- Moore, W. S., M. Beck, T. Riedel, M. Rutgers Van Der Loeff, O. Dellwig, T. J. Shaw, B. Schnetger, and H. J. Brumsack. 2011. Radium-based pore water fluxes of silica, alkalinity, manganese, DOC, and uranium: A decade of studies in the German Wadden Sea. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 75(21): 6535–6555.
- Moore, W. S., J. O. Blanton, and S. B. Joye. 2006. Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina. *Journal of Geophysical Research* 111: 1–19.
- Mulligan, A. E., and M. A. Charette. 2006. Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. *Journal of Hydrology* 327(3–4): 411–425.
- Owens, E. H., and D. H. Frobel. 1977. Ridge and rannel systems in the Magdalen Islands, Quebec. *Journal of Sedimentary Research* 47(1): 191–198.
- Paerl, H. W. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography* 42(5): 1154–1166.
- Raubenheimer, B., R. T. Guza, and S. Elgar. 1999. Tidal water table fluctuations in a sandy ocean beach. *Water Resources Research* 35(8): 2313–2320.
- Riedl, R. J., N. Huang, and R. Machan. 1972. The subtidal pump: A mechanism of interstitial water exchange by wave action. *Marine Biology* 13: 210–221.
- Robador, A., V. Brüchert, A. D. Steen, and C. Arnosti. 2010. Temperature-induced decoupling of enzymatic hydrolysis and carbon remineralization in long-term incubations of Arctic and temperate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 2316–2326.
- Robinson, C., L. Li, and D. A. Barry. 2007. Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. *Advances in Water Resources* 30(4): 851–865.
- Roulet, N. T., P. M. Lafleur, P. J. H. Richard, T. R. Moore, E. R. Humphreys, and J. Bubier. 2007. Contemporary carbon balance and late Holocene carbon accumulation in a northern peatland. *Global Change Biology* 13: 397–411.
- Santos, I., W. C. Burnett, T. Dittmar, I. G. N. Suryaputra, and J. Chanton. 2009. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(5): 1325–1339.
- Santos, I., B. D. Eyre, and M. Huettel. 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 98: 1–15.

- Shinn, E. A., C. D. Reich, and T. D. Hickey. 2002. Seepage meters and Bernoulli's revenge. *Estuaries* 25(1): 126–132.
- Smith, A. J., and S. P. Nield. 2003. Groundwater discharge from the superficial aquifer into Cockburn Sound, Western Australia: Estimation by inshore water balance. *Biogeochemistry* 66: 125–144.
- Sylvestre, M. 1979. *Étude par modèle mathématique des nappes souterraines de la Grosse Île et de l'île de la Grande Entrée, Îles-de-la-Madeleine*. Gouvernement du Québec, Canada, Ministère des Richesses Naturelles, rapport H.G.-12, 34pp.
- Taniguchi, M., W. C. Burnett, J. E. Cable, and J. V. Turner. 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes* 16(11): 2115–2129.
- Taniguchi, M., T. Ishitobi, and J. Shimada. 2006. Dynamics of submarine groundwater discharge and freshwater–seawater interface. *Journal of Geophysical Research* 111: C01008.
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). 2004. *Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR) and Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ). Submarine groundwater discharge: Management implications, measurements and effects for International Hydrological Program (IHP) and Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC)*, United Nations.
- Valiela, I., J. M. Teal, S. Volkmann, C. M. Cogswell, and R. A. Harrington. 1980. On the measurement of tidal exchanges and groundwater flow in salt marshes. *Limnology and Oceanography* 25(1): 187–192.
- Valiela, I., J. M. Teal, S. Volkmann, D. Shafer, and E. Carpenter. 1978. Nutrient and particulate fluxes in a salt marsh ecosystem: Tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater. *Limnology and Oceanography* 23(4): 798–812.
- Weber, J. N., and P. M. J. Woodhead. 1969. Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments: Heron Island, Great Barrier Reef. *Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta* 33(1): 19–38.
- Weinstein, Y., Y. Yechieli, Y. Shalem, W. Burnett, P. W. Swarzenski, and B. Herut. 2011. What is the role of fresh groundwater and recirculated seawater in conveying nutrients to the coastal ocean? *Environmental Science & Technology* 45: 5195–5200.
- Wurl O. and Min Sin Tsai. 2009. Analysis of Dissolved and Particulate Organic Carbon with the HTOC Technique. In: *Practical Guidelines for the analysis of seawater*, ed. Wurl O. Boca Raton: CRC Press. 38–40.

RÉFÉRENCES

- Abarca, E., Karam, H., Hemond, H. F., Harvey, C. F., 2013. Transient groundwater dynamics in a coastal aquifer: the effects of tides, the lunar cycle and the beach profile. *Water Resources Research* 49, 2473–2488.
- Aller, R., 1994. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. *Chemical Geology* 114 (3-4), 331–345.
- Amon, R. M. W., Benner, R., 1996. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 41 (1), 41–51.
- An, S., Gardner, W., 2002. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) as a nitrogen link versus denitrification as a sink in a shallow estuary (Laguna Madre/Baffin Bay, Texas). *Marine Ecology Progress Series* 237, 41–50.
- Anderson, D., Burkholder, J. M., Cochlan, W. P., Gobler, C. J., Heil, C. A., Kudela, R. M., Parsons, M. L., Rensel, J. E. J., Townsend, D. W., Trainer, V. L., Vargo, G. A., 2008. Harmful algal blooms and eutrophication: examining linkages from selected coastal regions of the United States. *Harmful Algae* 8, 39–53.
- Andrea, A. F. D., Aller, R. R. C., Lopez, G. R. G., D'Andrea, A., Aller, R. R. C., Lopez, G. R. G., 2002. Organic matter flux and reactivity on a South Carolina sandflat : The impacts of porewater advection and macrobiological structures. *Limnology and Oceanography* 47 (4), 1056–1070.
- Anschutz, P., Charbonnier, C., Deborde, J., Deirmendjian, L., Poirier, D., Mouret, A., Buquet, D., Lecroart, P., 2016. Terrestrial groundwater and nutrient discharge along the 240-km-long Aquitanian coast. *Marine Chemistry* na.
- Anschutz, P., Dedieu, K., Desmazes, F., Chaillou, G., 2005. Speciation, oxidation state and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 218 (3), 265–279.
- Anschutz, P., Jorissen, F. J., Chaillou, G., Abu-Zied, R., Fontanier, C., 2002. Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: early diagenesis and biotic recovery. *Journal of Marine Research* 60 (6), 835–854.
- Anschutz, P., Smith, T., Mouret, A., Deborde, J., Bujan, S., Poirier, D., Lecroart, P., 2009. Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84 (1), 84–90.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther, G. W., Mucci, A., aug 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (16), 2751–2763.

- Asmala, E., Autio, R., Kaartokallio, H., Pitkänen, L., Stedmon, C. A., Thomas, D. N., 2013. Bioavailability of riverine dissolved organic matter in three Baltic Sea estuaries and the effect of catchment land use. *Biogeosciences* 10 (11), 6969–6986.
- Asmala, E., Autio, R., Kaartokallio, H., Stedmon, C. A., Thomas, D. N., 2014a. Processing of humic-rich riverine dissolved organic matter by estuarine bacteria: effects of predegradation and inorganic nutrients. *Aquatic Sciences* 76, 451–463.
- Asmala, E., Bowers, D., Autio, R., Kaartokallio, H., Thomas, D., 2014b. Qualitative changes of riverine dissolved organic matter at low salinities due to flocculation. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 119, 1919–1933.
- Avery, B., Kieber, R. J., Taylor, K. J., Dixon, J. L., 2012. Dissolved organic carbon release from surface sand of a high energy beach along the southeastern coast of North Carolina, USA. *Marine Chemistry* 132-133, 23–27.
- Azam, F., Fenche, T., Field, J. G., Gra, J. S., Thingstad, F., 1983. The Ecological Role of Water-Column Microbes in the Sea. *Marine Ecology Progress Series* 10, 257–263.
- Bachofen, R., Ferloni, P., Flynn, I., 1998. Microorganisms in the subsurface. *micro Microbiol* (153), 1–22.
- Bade, D. L., Carpenter, S. R., Cole, J. J., Pace, M. L., Kritzberg, E., Van de Bogert, M. C., Cory, R. M., McKnight, D. M., 2007. Sources and fates of dissolved organic carbon in lakes as determined by whole-lake carbon isotope additions. *Biogeochemistry* 84 (2), 115–129.
- Baker, A., Genty, D., 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology* 217 (1-2), 19–34.
- Baker, A., Lamont-Black, J., 2001. Fluorescence of dissolved organic matter as a natural tracer of groundwater. *Ground Water* 39 (5), 745–750.
- Baker, M. A., Vervier, P., 2004. Hydrological variability, organic matter supply and denitrification in the Garonne River ecosystem. *Freshwater Biology* 49 (2), 181–190.
- Balser, T. C., McMahon, K. D., Bart, D., Bronson, D., Coyle, D. R., Craig, N., Flores-Mangual, M. L., Forshay, K., Jones, S. E., Kent, A. E., Shade, A. L., 2006. Bridging the gap between micro - and macro-scale perspectives on the role of microbial communities in global change ecology. *Plant and Soil* 289 (1-2), 59–70.
- Barber, A., Lalonde, K., Mucci, A., Gélinas, Y., 2014. The role of iron in the diagenesis of organic carbon and nitrogen in sediments: A long-term incubation experiment. *Marine Chemistry* 162, 1–9.

- Bascom, W., 1980. *Waves and beaches: the dynamics of the ocean surface*. New York.
- Battin, T. J., Luysaert, S., Kaplan, L. A., Aufdenkampe, A. K., Richter, A., Tranvik, L. J., 2009. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience* 2 (9), 598–600.
- Bauer, J. E., Cai, W.-J., Raymond, P. a., Bianchi, T. S., Hopkinson, C. S., Regnier, P. a. G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature* 504 (7478), 61–70.
- Beck, A. J., Tsukamoto, Y., Tovar-Sanchez, A., Huerta-Diaz, M., Bokuniewicz, H. J., Sanudo-Wilhelmy, S. A., 2007. Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Applied Geochemistry* 22, 477–490.
- Beck, M., Brumsack, H.-J., 2012. Biogeochemical cycles in sediment and water column of the Wadden Sea: The example Spiekeroog Island in a regional context. *Ocean & Coastal Management* 68, 102–113.
- Beck, M., Dellwig, O., Liebezeit, G., Schnetger, B., Brumsack, H.-J., 2008. Spatial and seasonal variations of sulphate, dissolved organic carbon, and nutrients in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 79 (2), 307–316.
- Beck, M., Riedel, T., Graue, J., Köster, J., Kowalski, N., Wu, C. S., Wegener, G., Lipsewers, Y., Freund, H., Böttcher, M. E., Brumsack, H.-J., Cypionka, H., Rullkötter, J., Engelen, B., jan 2011. Imprint of past and present environmental conditions on microbiology and biogeochemistry of coastal Quaternary sediments. *Biogeosciences* 8 (1), 55–68.
- Belzile, C., Brugel, S., Nozais, C., Gratton, Y., Demers, S., 2008. Variations of the abundance and nucleic acid content of heterotrophic bacteria in Beaufort Shelf waters during winter and spring. *Journal of Marine Systems* 74 (3), 946–956.
- Bengtsson, G., 1989. Growth and metabolic flexibility in groundwater bacteria. *Microbial Ecology* 18 (3), 235–248.
- Benner, R., 2002. Chemical composition and reactivity. In: Hansell, D., Carlson, C. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. p. 59.
- Benner, R., Louchouart, P., Amon, R. M. W., 2005. Terrigenous dissolved organic matter in the Arctic Ocean and its transport to surface and deep waters of the North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 19, 1–11.

- Berggren, M., Laudon, H., Jonsson, A., Jansson, M., 2010. Nutrient Constraints on Metabolism Affect the Temperature Regulation of Aquatic Bacterial Growth Efficiency. *Microbial Ecology* 60 (4), 894–902.
- Bernatchez, P., Dubois, J.-M. M., Jan 2008. Seasonal Quantification of Coastal Processes and Cliff Erosion on Fine Sediment Shorelines in a Cold Temperate Climate, North Shore of the St. Lawrence Maritime Estuary, Québec. *Journal of Coastal Research* 1, 169–180.
- Besemer, K., Moeseneder, M. M., Arrieta, J. M., Herndl, G. J., Peduzzi, P., 2005. Complexity of bacterial communities in a river-floodplain system (Danube, Austria). *Applied and environmental microbiology* 71 (2), 609–20.
- Beusen, A. H. W., Bouwman, A. F., Van Beek, L. P. H., Mogollón, J. M., Middelburg, J. J., 2016. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. *Biogeosciences* 13 (8), 2441–2451.
- Beusen, A. H. W., Slomp, C. P., Bouwman, A. F., 2013. Global land–ocean linkage: direct inputs of nitrogen to coastal waters via submarine groundwater discharge. *Environmental Research Letters* 8 (3), 034035.
- Bianchi, T. S., 2011. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: a changing paradigm and the priming effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (49), 19473–19481.
- Billerbeck, M., Werner, U., Polerecky, L., Walpersdorf, E., DeBeer, D., Huettel, M., 2006. Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrient recycling in intertidal sand flat sediment. *Marine Ecology Progress Series* 326, 61–76.
- Birdwell, J. E., Engel, A. S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry* 41 (3), 270–280.
- Blanchet, M., Pringault, O., Panagiotopoulos, C., Lefevre, D., Charriere, B., Ghiglione, J. F., Fernandez, C., Aparicio, F. L., Marras, C., Catala, P., Oriol, L., Caparros, J., Joux, F., 2016. When riverine dissolved organic matter (DOM) meets labile DOM in coastal waters: changes in bacterial community activity and composition. *Aquatic Sciences*, 1–17.
- Blough, N., Del Vecchio, R., 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment. In: Hansell, D., Carlson, C. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego, pp. 509–540.

- Boehm, A. B., Paytan, A., Shellenbarger, G. G., Davis, K. a., 2006. Composition and flux of groundwater from a California beach aquifer: Implications for nutrient supply to the surf zone. *Continental Shelf Research* 26 (2), 269–282.
- Boehm, A. B., Shellenbarger, G. G., Paytan, A., jul 2004. Groundwater discharge: potential association with fecal indicator bacteria in the surf zone. *Environmental science and technology* 38 (13), 3558–66.
- Boudreau, B., 2001. Permeable Marine Sediments : Overturning an Old Paradigm. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* 82 (11), 11–14.
- Bourgeois, S., Pruski, A. M., Sun, M.-Y., Buscail, R., Lantoiné, F., Kerhervé, P., Vétion, G., Rivière, B., Charles, F., 2011. Distribution and lability of land-derived organic matter in the surface sediments of the Rhône prodelta and the adjacent shelf (Mediterranean Sea, France): a multi proxy study. *Biogeosciences* 8 (11), 3107–3125.
- Boyd, T. J., Osburn, C. L., 2004. Changes in CDOM fluorescence from allochthonous and autochthonous sources during tidal mixing and bacterial degradation in two coastal estuaries. *Marine Chemistry* 89, 189–210.
- Bratton, J., 2010. Margins The Three Scales of Submarine Groundwater Flow and Discharge across Passive Continental Margins. *The Journal of Geology* 118 (5), 565–575.
- Brisebois, D., 1981. Lithostratigraphie des strates permo-carbonifères, de l'archipel des îles de la Madeleine. Ministère de l'énergie et des ressources du Québec, DPV-796. Tech. rep., Ministère de l'énergie et des ressources du Québec, DPV-796.
- Brunet, R., Garcia-Gil, L., 1996. Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments. *FEMS Microbiology Ecology* 21 (2), 131–138.
- Bühning, S. I., Elvert, M., Witte, U., 2005. The microbial community structure of different permeable sandy sediments characterized by the investigation of bacterial fatty acids and fluorescence in situ hybridization. *Environmental microbiology* 7 (2), 281–93.
- Burdige, D., 2002. Sediment Pore waters. In: Hansell, D., Carlson, C. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Ch. chapter 13, p. 611.
- Burdige, D., Kline, S. W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry* 89 (1-4), 289–311.

- Burdige, D. J., 2005. Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A reassessment. *Global Biogeochemical Cycles* 19 (4), GB4011.
- Burnett, W., Aggarwal, P., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J., Charette, M. A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K., Loveless, A., Moore, W., Oberdorfer, J., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A., Rajar, R., Ramessur, R., Scholten, J., Stieglitz, T., Taniguchi, M., Turner, J., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total Environment* 367 (2–3), 498–543.
- Burnett, W., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. S., Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* 66 (1), 3–33.
- Cai, W.-J., 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Annual Review of Marine Science* 3 (1), 123–145.
- Cannavo, P., Richaume, A., Lafolie, F., 2004. Fate of nitrogen and carbon in the vadose zone: in situ and laboratory measurements of seasonal variations in aerobic respiratory and denitrifying activities. *Soil Biology and Biochemistry* 36 (3), 463–478.
- Carlson, C., 2002. Production and removal processes. In: Hansell, D., Carlson, C. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Ch. chapter 4, p. 91.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Dubrulle, C., Lecroart, P., 2007. Transient states in diagenesis following the deposition of a gravity layer: dynamics of O₂, Mn, Fe and N-species in experimental units. *Aquatic Geochemistry* 13 (2), 157–172.
- Chaillou, G., Couturier, M., Tommi-Morin, G., Rao, A. M., 2014. Total alkalinity and dissolved inorganic carbon production in groundwaters discharging through a sandy beach. *Procedia Earth and Planetary Science* 10, 88–99.
- Chaillou, G., Lemay-Borduas, F., Couturier, M., 2016. Transport and transformations of groundwater-borne carbon discharging through a sandy beach to coastal ocean. *Canadian Water Resources Journal* 38 (2), 809–828.
- Chaillou, G., Touchette, M., Rémillard, A., Buffin-Bélanger, T., St-Louis, R., Héту, B., Tita, G., 2012. Synthèse de l'état des connaissances sur les eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine - Impacts de l'exploration et de l'exploitation des ressources naturelles sur celles-ci. Tech. rep.
- Chaillou, G., Touchette, M., Rémillard, A., Buffin-Bélanger, T., St-Louis, R., Héту, B., Tita, G., 2013. Synthèse de l'état des connaissances sur les eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine - Impacts de l'exploration et de l'exploitation des ressources

- naturelles sur celles-ci. Tech. rep., Université du Québec à Rimouski, Département de biologie, chimie et géographie, Synthèse remise au Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la faune et des Parcs (MDDEFP) et au Ministère des Ressources naturelles (MRN),.
- Chapelle, F. H., Bradley, P. M., Goode, D. J., Tiedeman, C., Lacombe, P. J., Kaiser, K., Benner, R., 2009. Biochemical indicators for the bioavailability of organic carbon in ground water. *Ground Water* 47 (1), 108–121.
- Chapelle, F. H., Bradley, P. M., McMahon, P. B., Kaiser, K., Benner, R., 2012. Dissolved oxygen as an indicator of bioavailable dissolved organic carbon in groundwater. *Ground Water* 50 (2), 230–241.
- Charbonnier, C., Anschutz, P., Poirier, D., Bujan, S., Lecroart, P., 2013. Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. *Marine Chemistry* 155, 10–21.
- Charette, M., Sholkovitz, E. R., 2002. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophysical Research Letters* 29 (10), 1444.
- Charette, M. A., Henderson, P. B., Breier, C. F., Liu, Q., 2013. Submarine groundwater discharge in a river-dominated Florida estuary. *Marine Chemistry* 156, 3–17.
- Cho, H. M., Kim, G., 2016. Determining groundwater Ra end-member values for the estimation of the magnitude of submarine groundwater discharge using Ra isotope tracers. *Geophysical Research Letters* 43 (8), 3865–3871.
- Church, T., 1996. An underground route for the water cycle. *Nature* 380 (6575), 579–580.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Quéré, C. L., Myneni, R., Piao, S., Thornton, P., 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*, 465–570.
- Coble, P. G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346.
- Coble, P. G., 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical reviews* 107 (2), 402–18.
- Cole, J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J., Melack, J., 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10, 171–184.

- Couturier, M., Nozais, C., Chaillou, G., 2016. Microtidal subterranean estuaries as a source of fresh terrestrial dissolved organic matter to coastal ocean. *Marine Chemistry* 186, 46–57.
- Cyronak, T., Santos, I., Erler, D. V., Eyre, B. D., 2013. Groundwater and porewater as major sources of alkalinity to a fringing coral reef lagoon (Muri Lagoon , Cook Islands). *Biogeosciences* 10 (4), 2467–2480.
- Defeo, O., McLachlan, A., 2005. Patterns, processes and regulatory mechanisms in sandy beach macrofauna: a multi-scale analysis. *Marine Ecology Progress Series* 295, 1–20.
- Defeo, O., McLachlan, A., Schoeman, D. S., Schlacher, T. A., Dugan, J., Jones, A., Lastra, M., Scapini, F., 2009. Threats to sandy beach ecosystems : A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 81, 1–12.
- Del Giorgio, P. a., Cole, J. J., nov 1998. Bacterial Growth Efficiency in Natural Aquatic Systems. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29 (1), 503–541.
- Del Vecchio, R., Blough, N. V., 2004. On the origin of the optical properties of humic substances. *Environmental Science & Technology* 38 (14), 3885–3891.
- Diaz, R. J., Rosenberg, R., 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science* 321 (5891).
- Ding, H., Sun, M., jan 2005. Biochemical degradation of algal fatty acids in oxic and anoxic sediment–seawater interface systems: effects of structural association and relative roles of aerobic and anaerobic bacteria. *Marine Chemistry* 93 (1), 1–19.
- Dionne, J., 2001. Relative sea-level changes in the St Lawrence estuary from deglaciation to present day. In: Weddle, T., Retelle, M. (Eds.), *Deglacial History and Relative Sea-level Changes, Northern New England and Adjacent Canada*. p. 292.
- Dixon, J. L., Osburn, C. L., Paerl, H. W., Peierls, B. L., 2014. Seasonal changes in estuarine dissolved organic matter due to variable flushing time and wind-driven mixing events. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 151, 210–220.
- Dorsett, A., Cherrier, J., Martin, J. B., Cable, J. E., 2011. Assessing hydrologic and biogeochemical controls on pore-water dissolved inorganic carbon cycling in a subterranean estuary: A ^{14}C and ^{13}C mass balance approach. *Marine Chemistry* 127 (1-4), 76–89.
- Dredge, L. A., Mott, R. J., Grant, D. R., 1992. Quaternary stratigraphy, paleoecology, and glacial geology, îles de la Madeleine , Quebec. *Canadian Journal of Earth Science* 29, 1981–1986.

- Duarte, C., Agustí, S., Gasol, J., Vaqué, D., Vazquez-Dominguez, E., 2000. Effect of nutrient supply on the biomass structure of planktonic communities: an experimental test on a Mediterranean coastal community. *Marine Ecology Progress Series* 206, 87–95.
- Dubois, J.-M., 1992. Le paysage naturel et son évolution. In: *Les Îles-de-la-Madeleine : un pays à découvrir*. Numéro spécial de l'Info GéoGraphes. pp. 41–46.
- Eiler, A., Langenheder, S., Bertilsson, S., Tranvik, L. J., 2003. Heterotrophic bacterial growth efficiency and community structure at different natural organic carbon concentrations. *Applied and environmental microbiology* 69 (7), 3701–9.
- Enríquez, S., Duarte, C. M., Sand-Jensen, K., 1993. Patterns in decomposition rates among photosynthetic organisms: the importance of detritus C:N:P content. *Oecologia* 94 (4), 457–471.
- Erler, D. V., Santos, I. R., Zhang, Y., Tait, D. R., Befus, K. M., Hidden, A., Li, L., Eyre, B. D., 2014. Nitrogen transformations within a tropical subterranean estuary. *Marine Chemistry* 164, 38–47.
- Fellman, J. B., Hood, E., Spencer, R. G. M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 55 (6), 2452–2462.
- Fichot, C. G., Benner, R., 2011. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters* 38 (3), 1–5.
- Findlay, S., Sinsabaugh, R., 2003. Ecosystems: interactivity of dissolved organic matter.
- Fischer, H., Sachse, A., Steinberg, C. E. W., Pusch, M., 2002. Differential retention and utilization of dissolved organic carbon by bacteria in river sediments. *Limnology and Oceanography* 47 (6), 1702–1711.
- Fontaine, S., Mariotti, A., Abbadie, L., 2003. The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry* 35 (6), 837–843.
- Froelich, P., Klinkhammer, M., Bender, N., 1979. Early oxydation of organic matter in pelagic sediment of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7).
- Fuchs, B., Woebken, D., Zubkov, M., Burkill, P., Amann, R., 2005. Molecular identification of picoplankton populations in contrasting waters of the Arabian Sea. *Microbial ecology* (39), 145–157.

- Fuhrman, J. A., Hewson, I., Schwalbach, M. S., Steele, J. A., Brown, M. V., Naeem, S., 2006. Annually reoccurring bacterial communities are predictable from ocean conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103 (35), 13104–9.
- Fuss, C., Smock, L., 1996. Spatial and temporal variation of microbial respiration rates in a blackwater stream. *Freshwater Biology* 36 (2), 339–349.
- Gardner, W. S., McCarthy, M. J., An, S., Sobolev, D., Sell, K. S., Brock, D., 2006. Nitrogen fixation and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) support nitrogen dynamics in Texas estuaries. *Limnology and Oceanography* 51 (1) part.2), 558–568.
- Gehrels, W., 1994. Determining relative sea-level change from salt-marsh foraminifera and plant zones on the coast of Maine, USA. *Journal of Coastal Research* 10 (4), 990–1009.
- Giovannoni, S. J., Tripp, H. J., Givan, S., Podar, M., Vergin, K. L., Baptista, D., Bibbs, L., Eads, J., Richardson, T. H., Noordewier, M., Rappé, M. S., Short, J. M., Car-rington, J. C., Mathur, E. J., 2005. Genome Streamlining in a Cosmopolitan Oceanic Bacterium. *Science* 309 (5738).
- Glaz, P., Gagné, J.-P., Archambault, P., Sirois, P., Nozais, C., 2015. Impact of forest harvesting on water quality and fluorescence characteristics of dissolved organic matter in Eastern Canadian Boreal Shield lakes. *Biogeosciences Discussions* 12 (12), 9307–9339.
- Glibert, P. M., Icarus Allen, J., Artioli, Y., Beusen, A., Bouwman, L., Harle, J., Holmes, R., Holt, J., 2014. Vulnerability of coastal ecosystems to changes in harmful algal bloom distribution in response to climate change: projections based on model analysis. *Global Change Biology* 20 (12), 3845–3858.
- Glud, R. N., Mathias, M., 2004. Virus and bacteria dynamics of a coastal sediment: Implication for benthic carbon cycling. *Limnology and Oceanography* 49 (6), 2073–2081.
- Goñi, M., Gardner, L., 2004. Seasonal dynamics in dissolved organic carbon concentrations in a coastal water-table aquifer at the forest-marsh interface. *Aquatic Geochemistry* 9 (3), 209–232.
- Gonnea, M. E., Charette, M. A., 2014. Hydrologic controls on nutrient cycling in an unconfined coastal aquifer. *Environmental Science & Technology* 48, 14178–14185.

- Green, S. A., Blough, N. V., 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography* 39 (8), 1903–1916.
- Griebler, C., Mindl, B., Slezak, D., Geiger-kaiser, M., 2002. Distribution patterns of attached and suspended bacteria in pristine and contaminated shallow aquifers studied with an in situ sediment exposure microcosm. *Aquatic microbial ecology* 28 (1992), 117–129.
- Guéguen, C., Guo, L., Tanaka, N., 2005. Distributions and characteristics of colored dissolved organic matter in the Western Arctic Ocean. *Continental Shelf Research* 25, 1195–1207.
- Guenet, B., Danger, M., Abbadie, L., Lacroix, G., 2010. Priming effect: bridging the gap between terrestrial and aquatic ecology. *Ecology* 91 (10), 2850–2861.
- Hall, P., Aller, R., 1992. Rapid, small-Volume, flow injection analysis for CO₂ and NH₄⁺ in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography* 37 (5), 1113–1119.
- Hancock, P. J., Boulton, A. J., Humphreys, W. F., 2005. Aquifers and hyporheic zones: Towards an ecological understanding of groundwater. *Hydrogeology Journal* 13 (1), 98–111.
- Hansell, D., Carlson, C., 2014. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter.
- Hansell, D., Carlson, C., Repeta, J., Schlitzer, R., 2009. Dissolved Organic Matter in the Ocean : a controversy stimulates new insights. *Oceanography* 22 (4), 202–211.
- Harry, I. S. K., Ameh, E., Coulon, F., Nocker, A., 2016. Impact of treated sewage effluent on the microbiology of a small brook using flow cytometry as a diagnostic tool. *Water, Air, and Soil Pollution* 227 (2).
- Hedges, J., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry* 39 (1-3), 67–93.
- Hedges, J., Keil, R., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27 (5/6), 195–212.
- Hedges, J. I., Keil, R. G., apr 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49 (2-3), 81–115.
- Heisler, J., Glibert, P., Burkholder, J., Anderson, D., Cochlan, W., Dennison, W., Dortch, Q., Gobler, C., Heil, C., Humphries, E., Lewitus, A., Magnien, R., Marshall, H., Sellner, K., Stockwell, D., Stoecker, D., Suddleson, M., 2008. Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus. *Harmful Algae* 8 (1), 3–13.

- Heiss, J., Michael, H., 2014. Saltwater-freshwater mixing dynamics in a sandy beach aquifer over tidal, spring-neap and seasonal cycles. *Water Resources Research* 50, 6747–6766.
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53 (3), 955–969.
- Hengeveld, H., 2000. Projections for Canada's climate future: A discussion of recent simulations with the Canadian Global Climate Model.
- Heymans, J., McLachlan, A., 1996. Carbon budget and network analysis of a high-energy beach/surf-zone ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 43 (4), 485–505.
- Hinzman, L. D., Bettez, N. D., Bolton, W. R., Chapin, F. S., Dyurgerov, M. B., Fastie, C. L., Griffith, B., Hollister, R. D., Hope, A., Huntington, H. P., Jensen, A. M., Jia, G. J., Jorgenson, T., Kane, D. L., Klein, D. R., Kofinas, G., Lynch, A. H., Lloyd, A. H., McGuire, A. D., Nelson, F. E., Oechel, W. C., Osterkamp, T. E., Racine, C. H., Romanovsky, V. E., Stone, R. S., Stow, D. A., Sturm, M., Tweedie, C. E., Vourlitis, G. L., Walker, M. D., Walker, D. A., Webber, P. J., Welker, J. M., Winker, K. S., Yoshikawa, K., 2005. Evidence and implications of recent climate change in northern Alaska and other Arctic regions. *Climatic Change* 72 (3), 251–298.
- Hopkinson, C. S., Buffam, I., Hobbie, J., Vallino, J., Perdue, M., Eversmeyer, B., Prahl, F., Covert, J., Hodson, R., Moran, M. A., Baross, J., Crump, B., Findlay, S., Foreman, K., 1998. Terrestrial inputs of organic matter to coastal of chemical ecosystems : An intercomparison characteristics and bioavailability. *Biogeochemistry* 43, 211–234.
- Horton, N. J., Lipsitz, S. R., aug 2001. Multiple Imputation in Practice. *The American Statistician* 55 (3), 244–254.
- Hosono, T., Ono, M., Burnett, W. C., Tokunaga, T., Taniguchi, M., Akimichi, T., 2012. Spatial distribution of submarine groundwater discharge and associated nutrients within a local coastal area. *Environmental science & technology* 46 (10), 5319–26.
- Hou, L., Liu, M., Carini, S. A., Gardner, W. S., 2012. Transformation and fate of nitrate near the sediment–water interface of Copano Bay. *Continental Shelf Research* 35, 86–94.
- Howarth, R. W., Marino, R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnology and Oceanography* 51 (1) part.2), 364–376.

- Huettel, M., Gust, G., 1992. Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers and flume flows. *Marine Ecology Progress Series* 82, 187–197.
- Huettel, M., Røy, H., Precht, E., Ehrenhauss, S., 2003. Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. In: *The Interactions between Sediments and Water*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 231–236.
- Huettel, M., Rusch, A., 2000. Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. *Limnology and Oceanography* 45 (3), 534–549.
- Huettel, M., Webster, I., 2001. Porewater flow in permeable sediments. In: *The benthic boundary layer*. pp. 144–179.
- Huettel, M., Ziebis, W., Forster, S., 1996. Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography* 41 (2), 309–322.
- Huettel, M., Ziebis, W., Forster, S. F., Luther III, G. W. L., 1998. Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (4), 613–631.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry* 40 (6), 706–719.
- Huguet, A., Vacher, L., Saubusse, S., Etcheber, H., Abril, G., Relexans, S., Ibalot, F., Parlanti, E., 2010. New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. *Organic Geochemistry* 41 (6), 595–610.
- Hulth, S., Aller, R. C., Gilbert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1), 49–66.
- Hwang, D.-W., Lee, Y.-W., Kim, G., 2005. Large submarine groundwater discharge and benthic eutrophication in Bangdu Bay on volcanic Jeju Island, Korea. *Limnology and Oceanography* 50 (5), 1393–1403.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J. M., Jorissen, F. J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the bay of Biscay. *Marine Geology* 177 (1-2), 111–128.
- Inamdar, S., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Mitchell, M., Scott, D., Bais, H., McHale, P., 2011. Fluorescence characteristics and sources of dissolved organic matter for stream water during storm events in a forested mid-Atlantic watershed. *Journal of Geophysical Research* 116 (G3), G03043.

- IPCC, 2014. Intergovernmental Panel on Climate Change-Climate Change 2014 Synthesis Report. No. November.
- Jackson, N., Nordstrom, K., Smith, D., Virginia, W., 2002. Geomorphic – biotic interactions on beach foreshores in estuaries. *Journal of Coastal Research* 424 (36), 414–424.
- Jaffé, R., Cawley, K. M., Yamashita, Y., 2014. Advances in the physicochemical characterization of dissolved organic matter: impact on natural and engineered systems. *ACS Symposium Series* 1160, 27–73.
- Johannes, R., 1980. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Marine Ecology Progress Series* 3, 365–373.
- Josefson, A. B., Conley, D. J., 1997. Benthic response to a pelagic front. *Marine Ecology Progress Series* 147, 49–62.
- Juneau, M.-N., 2012. Hausse récente du niveau marin relatif aux Îles de la Madeleine. Ph.D. thesis, Master's thesis, Université du Québec à Rimouski, Rimouski.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry* 31 (7-8), 711–725.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., 2004. Changes in dissolved lignin-derived phenols, neutral sugars, uronic acids, and amino sugars with depth in forested Haplic Arenosols and Rendzic Leptosols. *Biogeochemistry* 70 (1), 135–151.
- Kara, E., Shade, A., 2009. Temporal dynamics of South End tidal creek (Sapelo Island, Georgia) bacterial communities. *Applied and Environmental Microbiology* 75 (4), 1058–1064.
- Kelaher, B., Levinton, J., 2003. Variation in detrital enrichment causes spatio-temporal variation in soft-sediment assemblages. *Marine Ecology Progress Series* 261, 85–97.
- Kelso, B., Smith, R., Laughlin, R., Lennox, S., 1997. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. *Applied and environmental microbiology* 63 (12), 4679–4685.
- Kim, T., Waska, H., Kwon, E., Suryaputra, I., Kim, G., 2012. Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. *Marine Chemistry* 142-144, 1–10.
- Kim, T.-h., Kwon, E., Kim, I., Lee, S.-a., Kim, G., 2013. Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *Journal of Sea Research* 78, 18–24.

- Knee, K. L., Jordan, T. E., 2013. Spatial distribution of dissolved radon in the Choptank river and its tributaries: implications for groundwater discharge and nitrate inputs. *Estuaries and Coasts* 36, 1237–1252.
- Komada, T., Polly, J. a., Johnson, L., 2012. Transformations of carbon in anoxic marine sediments: Implications from $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures. *Limnology and Oceanography* 57 (2), 567–581.
- Kooi, H., Groen, J., Leijnse, A., 2000. Modes of seawater intrusion during transgressions. *Water Resources Research* 36 (12), 3581–3589.
- Korom, S. F., 1992. Natural denitrification in the saturated zone: a review. *Water Resources Research* 28 (6), 1657–1668.
- Kowalczyk, P., Cooper, W. J., Whitehead, R. F., Durako, M. J., Sheldon, W., 2003. Characterization of CDOM in an organic-rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 65 (4), 384–401.
- Kowalczyk, P., Durako, M. J., Young, H., Kahn, A. E., Cooper, W. J., Gonsior, M., 2009. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model : Interannual variability. *Marine Chemistry* 113 (3-4), 182–196.
- Kowalczyk, P., Tilstone, G. H., Zabłocka, M., Röttgers, R., Thomas, R., 2013. Composition of dissolved organic matter along an Atlantic Meridional Transect from fluorescence spectroscopy and Parallel Factor Analysis. *Marine Chemistry* 157, 170–184.
- Krest, J., Moore, W. S., Gardner, L. R., 2000. Marsh nutrient export supplied by groundwater discharge. *Global Biogeochemical cycles* 14 (1), 167–176.
- Kristensen, E., 2000. Organic matter diagenesis at the oxic / anoxic interface in coastal marine sediments , with emphasis on the role of burrowing animals. *hydrobiologia* 426, 1–24.
- Kritzberg, E., Cole, J., Pace, M., Granéli, W., 2005. Does autochthonous primary production drive variability in bacterial metabolism and growth efficiency in lakes dominated by terrestrial C inputs? *Aquatic Microbial Ecology* 38 (2), 103–111.
- Kroeger, K., Charette, M., 2008. Nitrogen biogeochemistry of submarine groundwater discharge. *Limnology and Oceanography* 53 (3), 1025–1039.

- Kroeger, K. D., Cole, M. L., Valiela, I., 2006. Groundwater-transported dissolved organic nitrogen exports from coastal watersheds. *Limnology and Oceanography* 51 (5), 2248–2261.
- Kroeger, K. D., Swarzenski, P. W., Greenwood, W. J., Reich, C., 2007. Submarine groundwater discharge to Tampa Bay: nutrient fluxes and biogeochemistry of the coastal aquifer. *Marine Chemistry* 104 (1-2), 85–97.
- Lalonde, K., Mucci, A., Ouellet, A., G elinas, Y., 2012. Iron promotes the preservation of organic matter in sediments. *Nature* 483, 198–200.
- Landa, M., Cottrell, M. T., Kirchman, D. L., Blain, S., Obernosterer, I., 2013. Changes in bacterial diversity in response to dissolved organic matter supply in a continuous culture experiment. *Aquatic microbial ecology* 69, 157–168.
- Lapworth, D. J., Goody, D. C., Butcher, A. S., Morris, B. L., 2008. Tracing groundwater flow and sources of organic carbon in sandstone aquifers using fluorescence properties of dissolved organic matter (DOM). *Applied Geochemistry* 23 (12), 3384–3390.
- Lebaron, P., Servais, P., Agogu e, H., Courties, C., Joux, F., 2001. Does the high nucleic acid content of individual bacterial cells allow us to discriminate between active cells and inactive cells in aquatic systems? *Applied and environmental microbiology* 67 (4), 1775–82.
- Lecher, A. L., Chien, C.-T., Paytan, A., 2016. Submarine groundwater discharge as a source of nutrients to the North Pacific and Arctic coastal ocean. *Marine Chemistry*.
- Lee, E., Hyun, Y., Lee, K.-K., 2013. Sea level periodic change and its impact on submarine groundwater discharge rate in coastal aquifer. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 121-122, 51–60.
- Lee, E., Shin, D., Hyun, S. P., Ko, K.-S., Moon, H. S., Koh, D.-C., Ha, K., Kim, B.-Y., 2016. Periodic change in coastal microbial community structure associated with submarine groundwater discharge and tidal fluctuation. *Limnology and Oceanography*.
- Lee, Y.-W., Kim, G., Lim, W.-A., Hwang, D.-W., 2010. A relationship between submarine groundwater borne nutrients traced by Ra isotopes and the intensity of dinoflagellate red-tides occurring in the southern sea of Korea. *Limnology and Oceanography* 55 (1), 1–10.
- Legendre, P., Legendre, L. F. J., 2012. *Numerical Ecology*.

- Levin, L. A., Boesch, D. F., Covich, A., Dahm, C., Erséus, C., Ewel, K. C., Kneib, R. T., Moldenke, A., Palmer, M. A., Snelgrove, P., Strayer, D., Weslawski, J. M., 2001. The function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. *Ecosystems* 4 (5), 430–451.
- Li, L., Barry, A., Stagnitti, F., Parlange, J., 1999. Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea. *Water Resources Research* 35 (11), 3253–3259.
- Li, X., Hu, B. X., Burnett, W. C., Santos, I. R., Chanton, J. P., 2009. Submarine groundwater discharge driven by tidal pumping in a heterogeneous aquifer. *Ground Water* 47 (4), 558–568.
- Llobet-Brossa, E., Rossello-Mora, R., Amann, R., 1998. Microbial Community Composition of Wadden Sea Sediments as Revealed by Fluorescence In Situ Hybridization. *Applied Environmental Microbiology* 64 (7), 2691–2696.
- Longnecker, K., Sherr, B. F., Sherr, E. B., 2005. Activity and phylogenetic diversity of bacterial cells with high and low nucleic acid content and electron transport system activity in an upwelling ecosystem. *Applied and environmental microbiology* 71 (12), 7737–49.
- Loreau, M., Mouquet, N., Gonzalez, A., 2003. Biodiversity as spatial insurance in heterogeneous landscapes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100 (22), 12765–70.
- Loveless, A., Oldham, C. E., 2010. Natural attenuation of nitrogen in groundwater discharging through a sandy beach. *Biogeochemistry* 98 (1-3), 75–87.
- Luther, G. W., Popp, J. I., 2002. Kinetics of the abiotic reduction of polymeric manganese dioxide by nitrite: an anaerobic nitrification reaction. *Aquatic Geochemistry* 8 (1), 15–36.
- Luther, G. W., Sundby, B., Lewis, B. L., Brendel, P. J., Silverberg, N., 1997. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (19), 4043–4052.
- Madelin'Eau, 2004. Gestion des eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine Un défi de développement durable Rapport final. Tech. Rep. 1, Madelin'Eau, document final.
- Madelin'Eau, 2007. Secteur sud-est de l'île de grande entrée- Rapport hydrologique. Tech. rep.
- Madelin'Eau, 2009. Secteur de grande-entrée- flanc nord alimentation en eau potable. Tech. rep.

- Madelin'Eau, 2011. Projet de réalisation d'un forage gazier vertical et conventionnel d'une profondeur de 2500 m, municipalité des îles de la Madeleine- Rapport d'étape 1, expertise hydrogéologique. Tech. rep.
- Maher, D. T., Santos, I. R., Gleeson, J., Eyre, B. D., 2013. Groundwater-derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek : The missing mangrove carbon sink ? *Limnology and Oceanography* 58 (2), 475–488.
- Martin, J. B., Hartl, K. M., Corbett, D. R., Swarzenski, P. W., Cable, J. E., 2003. A multi-level pore-water sampler for permeable sediments. *Journal of Sedimentary Research* 73 (1), 128–132.
- Martínez-García, S., Fernández, E., Álvarez-Salgado, X., González, J., Lønborg, C., Marañón, E., Morán, X., Teira, E., 2010. Differential responses of phytoplankton and heterotrophic bacteria to organic and inorganic nutrient additions in coastal waters off the NW Iberian Peninsula. *Marine Ecology Progress Series* 416, 17–33.
- Mary, I., Heywood, J. L., Fuchs, B. M., Amann, R., Tarran, G. A., Burkill, P. H., Zubkov, M. V., 2006. SAR11 dominance among metabolically active low nucleic acid bacterioplankton in surface waters along an Atlantic meridional transect. *Aquatic Microbial Ecology* 45 (2), 107–113.
- Masselink, G., Short, A., 1993. The effect on tide range on beach morphodynamics and morphology: a conceptual beach model. *Journal of Coastal Research* 9 (3), 785–800.
- Massicotte, P., Frenette, J.-J., Proulx, R., Pinel-Alloul, B., Bertolo, A., 2013. River-scape heterogeneity explains spatial variation in zooplankton functional evenness and biomass in a large river ecosystem. *Landscape Ecology* 29 (1), 67–79.
- McCoy, C., Corbett, D. R., 2009. Review of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones of the Southeast and Gulf Coast regions of the United States with management implications. *Journal of environmental management* 90 (1), 644–51.
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., Andersen, D. T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46 (1), 38–48.
- McLachlan, A., Brown, A. C., 2006. *The Ecology of Sandy Shores*. Academic press, Burlington, MA.
- Megonigal, J. P., Hines, M. E., Visscher, P. T., 2004. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes. *Biogeochemistry*, 317–424.

- Mellbrand, K., Lavery, P. S., Hyndes, G., Hambäck, P. a., 2011. Linking Land and Sea: Different Pathways for Marine Subsidies. *Ecosystems* 14 (5), 732–744.
- Meybeck, M., 1993. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, & Soil Pollution* 70 (1-4), 443–463.
- Michael, H. A., Mulligan, A. E., Harvey, C. F., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436 (7054), 1145–1148.
- Middelboe, M., Søndergaard, M., 1993. Variations and Coupling to Substrate Lability Bacterioplankton Growth Yield : Seasonal Variations and Coupling to Substrate Lability and , -Glucosidase Activityt. *Applied and Environmental Microbiology* 59 (11), 3916–3927.
- Miller, M. P., Simone, B. E., McKnight, D. M., Cory, R. M., Williams, M. W., Boyer, E. W., 2010. New light on a dark subject: comment. *Aquatic Sciences* 72 (3), 269–275.
- Mladenov, N., McKnight, D., Wolski, P., Murray-Huson, M., 2007. Simulation of DOM fluxes in a seasonal floodplain of the Okavango Delta, Bostwana. *Ecological Modelling* 205 (1-2), 181–195.
- Moore, W., 1996. Large groundwater inputs to coastal water revealed by ²²³Ra enrichments. *Nature* 380, 612–614.
- Moore, W., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry* 65 (1–2), 111–125.
- Moore, W., 2010a. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annual Review of Marine Science* 2 (1), 59–88.
- Moore, W., 2010b. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual review of marine science* 2, 59–88.
- Morán, X. A. G., Ducklow, H. W., Erickson, M., 2011. Single-cell physiological structure and growth rates of heterotrophic bacteria in a temperate estuary (Waquoit Bay, Massachusetts). *Limnology and Oceanography* 56 (1), 37–48.
- Morris, R. M., Rappé, M. S., Connon, S. A., Vergin, K. L., Siebold, W. A., Carlson, C. A., Giovannoni, S. J., 2002. SAR11 clade dominates ocean surface bacterioplankton communities. *Nature* 420 (6917), 806–810.
- Mortimer, R., Harris, S., Krom, M., Freitag, T., Prosser, J., Barnes, J., Anschutz, P., Hayes, P., Davis, I., 2004. Anoxic nitrification in marine sediments. *Marine Ecology Progress Series* 276, 37–51.

- Mulligan, A. E., Charette, M., 2006. Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. *Journal of Hydrology* 327 (3-4), 411–425.
- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31–36.
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry* 405 (1), 109–24.
- Nelson, N., Siegel, D., Michaels, A., 1998. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 45 (6), 931–957.
- Nelson, N. B., Siegel, D. a., 2013. The global distribution and dynamics of chromophoric dissolved organic matter. *Annual review of marine science* 5, 447–76.
- Null, K. A., Dimova, N. T., Knee, K. L., Esser, B. K., Swarzenski, P. W., Singleton, M. J., Stacey, M., Paytan, A., 2012. Submarine groundwater discharge-derived nutrient loads to San Francisco bay: implications to future ecosystem changes. *Estuaries and Coasts* 35 (5), 1299–1315.
- Olapade, O. A., 2012. Diel fluctuations in the abundance and community diversity of coastal bacterioplankton assemblages over a tidal cycle. *Microbial Ecology* 63 (1), 96–102.
- Olapade, O. A., Leff, L. G., 2006. Influence of dissolved organic matter and inorganic nutrients on the biofilm bacterial community on artificial substrates in a northeastern Ohio, USA, stream. *Canadian journal of microbiology* 52 (6), 540–549.
- Para, J., Coble, P. G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., Sempéré, R., 2010. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences* 7 (12), 4083–4103.
- Paytan, A., Boehm, A. B., Shellenbarger, G. G., 2004. Bacterial contamination and submarine groundwater discharge—a possible link. *Environmental Chemistry* 1 (1), 29.
- Piot, A., Nozais, C., Archambault, P., 2014. Meiofauna affect the macrobenthic biodiversity-ecosystem functioning relationship. *Oikos* 123 (2), 203–213.
- Polymenakou, P., Bertilsson, S., Tselepides, A., Stephanou, E., 2005. Links between geographic location, environmental factors, and microbial community composition in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Microbial Ecology* 49 (3), 367–378.

- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modeling. *Water Resources Research* 27 (8), 2027–2045.
- Pritchard, D. W., 1967. What is an estuary: Physical Viewpoint. Tech. rep.
- Quinn, G., Keough, M., 2002. Experimental design and data analysis for biologists.
- Ramette, A., 2007. Multivariate analyses in microbial ecology. *FEMS microbiology ecology* 62 (2), 142–60.
- Rao, A. M. F., Charette, M. A., 2012. Benthic nitrogen fixation in an eutrophic estuary affected by groundwater discharge. *Journal of Coastal Research* 280 (2), 477–485.
- Reckhardt, A., Beck, M., Seidel, M., Riedel, T., Schnetger, B., Dittmar, T., Wehrmann, A., Bartholom, A., 2015. Estuarine, coastal and shelf science carbon, nutrient and trace metal cycling in sandy sediments: A comparison of high-energy beaches and backbarrier tidal flats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 159, 1–14.
- Retamal, L., Vincent, W. F., Martineau, C., Osburn, C. L., 2007. Comparison of the optical properties of dissolved organic matter in two river-influenced coastal regions of the Canadian Arctic. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (1-2), 261–272.
- Riedel, T., Lettmann, K., Schnetger, B., Beck, M., Brumsack, H.-J., 2011. Rates of trace metal and nutrient diagenesis in an intertidal creek bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (1), 134–147.
- Riedl, R., Huang, N., Machan, R., 1972. The subtidal pump: a mechanism of interstitial water exchange by wave action. *Marine Biology* 13, 210–221.
- Roberts, K. L., Kessler, A. J., Grace, M. R., Cook, P. L., 2014. Increased rates of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) under oxic conditions in a periodically hypoxic estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 313–324.
- Robinson, C., Li, L., Barry, D., 2007a. Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. *Advances in Water Resources* 30 (4), 851–865.
- Robinson, C., Li, L., Prommer, H., 2007b. Tide-induced recirculation across the aquifer-ocean interface. *Water Resources Research* 43 (7), 6–14.
- Robinson, C., Xin, P., Li, L., Barry, D. A., 2014. Groundwater flow and salt transport in a subterranean estuary driven by intensified wave conditions. *Water Resources Research* 50 (1), 165–181.

- Rocha, C., Ibanhez, J., Leote, C., 2009. Benthic nitrate biogeochemistry affected by tidal modulation of Submarine Groundwater Discharge (SGD) through a sandy beach face, Ria Formosa, Southwestern Iberia. *Marine Chemistry* 115 (1-2), 43–58.
- Rocha, C., Wilson, J., Scholten, J., Schubert, M., 2015. Retention and fate of groundwater-borne nitrogen in a coastal bay (Kinvara Bay, Western Ireland) during summer. *Biogeochemistry* 125 (2), 275–299.
- Rochelle-Newall, E., Hulot, F. D., Janeau, J. L., Merroune, A., 2014. CDOM fluorescence as a proxy of DOC concentration in natural waters: a comparison of four contrasting tropical systems. *Environmental monitoring and assessment* 186 (1), 589–596.
- Romera-Castillo, C., Chen, M., Yamashita, Y., Jaffé, R., 2014. Fluorescence characteristics of size-fractionated dissolved organic matter: Implications for a molecular assembly based structure? *Water research* 55, 40–51.
- Rossi, F., Incera, M., Callier, M., Olabarria, C., 2011. Effects of detrital non-native and native macroalgae on the nitrogen and carbon cycling in intertidal sediments. *Marine Biology* 158 (12), 2705–2715.
- Roy, M., Martin, J. B., Cable, J. E., Smith, C. G., 2013. Variations of iron flux and organic carbon remineralization in a subterranean estuary caused by inter-annual variations in recharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 301–315.
- Ruiz-González, C., Niño-García, J. P., Lapierre, J.-F., del Giorgio, P. A., 2015. The quality of organic matter shapes the functional biogeography of bacterioplankton across boreal freshwater ecosystems. *Global Ecology and Biogeography* 24 (12), 1487–1498.
- Rusch, A., Huettel, M., Forster, S., 2000. Particulate organic matter in permeable marine sands — dynamics in time and depth. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 399–414.
- Rusch, A., Huettel, M., Reimers, C. E., Taghon, G. L., Fuller, C. M., 2003. Activity and distribution of bacterial populations in Middle Atlantic Bight shelf sands. *FEMS Microbiology Ecology* 44 (1), 89–100.
- Rusch, A., Huettel, M., Wild, C., Reimers, C. E., 2006. Benthic oxygen consumption and organic matter turnover in organic-poor, permeable shelf sands. *Aquatic Geochemistry* 12 (1), 1–19.
- Santoro, A. E., 2010. Microbial nitrogen cycling at the saltwater-freshwater interface. *Hydrogeology Journal* 18, 187–202.

- Santos, I., Burnett, W., Dittmar, T., Suryaputra, I. G., Chanton, J., 2009. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (5), 1325–1339.
- Santos, I., Eyre, B., Huettel, M., 2012a. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 98, 1–15.
- Santos, I. R., 2008. Submarine groundwater discharge driving mechanisms and biogeochemical aspects. Ph.D. thesis, The Florida State University.
- Santos, I. R., Bryan, K. R., Pilditch, C. A., Tait, D. R., 2014. Influence of porewater exchange on nutrient dynamics in two New Zealand estuarine intertidal flats. *Marine Chemistry* 167, 57–70.
- Santos, I. R., Burnett, W. C., Chanton, J., Mwashote, B., Suryaputra, I. G. N. A., Dittmar, T., 2008. Nutrient biogeochemistry in a Gulf of Mexico subterranean estuary and groundwater-derived fluxes to the coastal ocean. *Limnology and Oceanography* 53 (2), 705–718.
- Santos, I. R., Cook, P. L. M., Rogers, L., de Weys, J., Eyre, B. D., 2012b. The “salt wedge pump”: Convection-driven pore-water exchange as a source of dissolved organic and inorganic carbon and nitrogen to an estuary. *Limnology and Oceanography* 57 (5), 1415–1426.
- Savenkoff, C., Vézina, A. F., Packard, T. T., Silverberg, N., Therriault, J., Chen, W., Bérubé, C., Mucci, A., Klein, B., Mesplé, F., Tremblay, J., Legendre, L., Wesson, J., Ingram, R. G., 1996. Distributions of oxygen, carbon, and respiratory activity in the deep layer of the Gulf of St. Lawrence and their implications for the carbon cycle. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 53, 2451–2465.
- Sayama, M., 2001. Presence of nitrate-accumulating sulfur bacteria and their influence on nitrogen cycling in a shallow coastal marine sediment. *Applied and environmental microbiology* 67 (8), 3481–3487.
- Scharek, R., Latasa, M., 2007. Growth, grazing and carbon flux of high and low nucleic acid bacteria differ in surface and deep chlorophyll maximum layers in the NW Mediterranean Sea. *Aquatic Microbial Ecology* 46, 153–161.
- Schattenhofer, M., Wulf, J., Kostadinov, I., Glöckner, F. O., Zubkov, M. V., Fuchs, B. M., 2011. Phylogenetic characterisation of picoplanktonic populations with high and low nucleic acid content in the North Atlantic Ocean. *Systematic and Applied Microbiology* 34 (6), 470–475.

- Schlacher, T., Dugan, J., Schoeman, D. S., Lastra, M., Jones, A., Scapini, F., McLachlan, A., Defeo, O., 2007. Sandy beaches at the brink. *Diversity and Distributions* 13 (5), 556–560.
- Schlacher, T., Schoeman, D. S., Dugan, J., Lastra, M., Jones, A., Scapini, F., McLachlan, A., 2008. Sandy beach ecosystems: key features, sampling issues, management challenges and climate change impacts. *Marine Ecology* 29, 70–90.
- Schlacher, T. A., Connolly, R. M., 2009. Land–ocean coupling of carbon and nitrogen fluxes on sandy beaches. *Ecosystems* 12 (2), 311–321.
- Schnetger, B., Lehnert, C., 2014. Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent. *Marine Chemistry* 160, 91–98.
- Schuur, E. A. G., McGuire, A. D., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., Hugelius, G., Koven, C. D., Kuhry, P., 2015. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature* 520 (January 2016), 171–179.
- Schwab, V. F., Hermann, M., Roth, V.-N., Gleixner, G., Lehmann, R., Pohnert, G., Trumbore, S., Küsel, K., Totsche, K., 2016. Functional diversity of microbial communities in pristine aquifers inferred by PLFA - and sequencing- based approaches. *Biogeosciences Discussions* (November), 1–45.
- Scott, D., Brown, K., Collins, E. S., Medioli, F. S., 1995a. A new sea-level curve from Nova Scotia: evidence for a rapid acceleration of sea-level rise in the late mid-Holocene. *Canadian Journal of Earth Sciences* 32 (12), 2071–2080.
- Scott, D., Gayes, P., Collins, E., 1995b. Mid-holocene precedent for a future rise in sea-level along the Atlantic coast of North America. *Journal of Coastal Research* 11 (3), 615–622.
- Seidel, M., Beck, M., Greskowiak, J., Riedel, T., Waska, H., Suryaputra, I., Schnetger, B., Niggemann, J., Simond, M., Dittmar, T., 2015. Benthic-pelagic coupling of nutrients and dissolved organic matter composition in an intertidal sandy beach. *Marine Chemistry* 176, 150–163.
- Seidel, M., Beck, M., Riedel, T., Waska, H., Suryaputra, I. G. N. A., Schnetger, B., Niggemann, J., Simon, M., Dittmar, T., 2014. Biogeochemistry of dissolved organic matter in an anoxic intertidal creek bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 418–434.
- Seitzinger, S. P., Harrison, J. A., Dumont, E., Beusen, A. H. W., Bouwman, A. F., 2005. Sources and delivery of carbon, nitrogen and phosphorus to the coastal zone:

- an overview of global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global Biogeochemical Cycles* 19 (4), GB4S01.
- Seitzinger, S. P., Sanders, R. W., Styles, R., 2002. Bioavailability of DON from natural and anthropogenic sources to estuarine plankton. *Limnology and Oceanography* 47 (2), 353–366.
- Shank, G. C., Zepp, R. G., Whitehead, R. F., Moran, M. A., 2005. Variations in the spectral properties of freshwater and estuarine CDOM caused by partitioning onto river and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65 (1-2), 289–301.
- Shaw, T. J., Moore, W. S., Kloepfer, J., Sochaski, M. A., 1998. The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA: the importance of submarine groundwater discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (18), 3047–3054.
- Shen, Y., Chapelle, F. H., Strom, E. W., Benner, R., 2015. Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater. *Biogeochemistry* 122 (1), 61–78.
- Sherr, E. B., Sherr, B. F., Longnecker, K., 2006. Distribution of bacterial abundance and cell-specific nucleic acid content in the Northeast Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 53 (4), 713–725.
- Shum, K., Sundby, B., 1996. Organic matter processing in continental shelf sediments—the subtidal pump revisited. *Marine Chemistry* 53 (1), 81–87.
- Sipler, R., Bronk, D., 2014. Dynamics of dissolved organic nitrogen. In: Hansell, D. A., Carlson, C. (Eds.), *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, second edition. Academic Press, Ch. Chapter 4, pp. 127–184.
- Skoog, A., Hall, P. O., Hulth, S., Paxéus, N., Rutgers van der Loeff, M., Westerlund, S., 1996. Early diagenetic production and sediment-water exchange of fluorescent dissolved organic matter in the coastal environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19), 3619–3629.
- Slomp, C. P., Van Cappellen, P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *Journal of Hydrology* 295 (1-4), 64–86.
- Song, G., Liu, S., Marchant, H., Kuypers, M., Lavik, G., 2013. Anammox, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in the East China Sea sediment. *Biogeosciences* 10, 6851–6864.

- Spencer, R. G. M., Aiken, G. R., Wickland, K. P., Striegl, R. G., Hernes, P. J., 2008. Seasonal and spatial variability in dissolved organic matter quantity and composition from the Yukon River basin, Alaska. *Global Biogeochemical Cycles* 22 (4).
- Spencer, R. G. M., Butler, K. D., Aiken, G. R., 2012. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 117, G03001.
- Spiteri, C., Slomp, C. P., Charette, M. a., Tuncay, K., Meile, C., 2008. Flow and nutrient dynamics in a subterranean estuary (Waquoit Bay, MA, USA): Field data and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (14), 3398–3412.
- Stedmon, C., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82 (3-4), 239–254.
- Stedmon, C., Markager, S., Kaas, H., 2000. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51 (2), 267–278.
- Stedmon, C. A., Osburn, C. L., Kragh, T., 2010. Tracing water mass mixing in the Baltic–North Sea transition zone using the optical properties of coloured dissolved organic matter. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87 (1), 156–162.
- Stenuite, S., Pirlot, S., Tarbe, A.-L., Sarmiento, H., Lecomte, M., Thill, S., Leporcq, B., Sinyinza, D., Descy, J.-P., Servais, P., 2009. Abundance and production of bacteria, and relationship to phytoplankton production, in a large tropical lake (Lake Tanganyika). *Freshwater Biology* 54 (6), 1300–1311.
- Strohm, T. O., Griffin, B., Zumft, W. G., Schink, B., 2007. Growth yields in bacterial denitrification and nitrate ammonification. *Applied and Environmental Microbiology* 73 (5), 1420–1424.
- Sun, Q., Wang, C., Wang, P., Hou, J., Ao, Y., 2014. Absorption and fluorescence characteristics of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze Estuary. *Environmental science and pollution research international* 21 (5), 3460–3473.
- Sundby, B., 2006. Transient state diagenesis in continental margin muds. *Marine Chemistry* 102 (1-2), 2–12.
- Suryaputra, I., Santos, I., Huettel, M., Burnett, W., Dittmar, T., 2015. Non-conservative behavior of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) within a subterranean estuary. *Continental Shelf Research* 110, 183–190.

- Swarzenski, P., Reich, C., Spechler, R., Kindinger, J., Moore, W., 2001. Using multiple geochemical tracers to characterize the hydrogeology of the submarine spring off Crescent Beach, Florida. *Chemical Geology* 179 (1-4), 187–202.
- Talbot, J. M., Kroeger, K. D., Rago, A., Allen, M. C., Charette, M. A., 2003. Nitrogen flux and speciation through the subterranean estuary of Waquoit Bay, Massachusetts. *The Biological Bulletin* 205 (2), 244–245.
- Taniguchi, M., Burnett, W., Cable, J., Turner, J., 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes* 16 (11), 2115–2129.
- Taniguchi, M., Iwakawa, H., 2001. Measurements of submarine groundwater discharge rates by a continuous heat-type automated seepage meter in Osaka Bay, Japan. *Journal of Groundwater Hydrology* 43 (4), 271–277.
- Testa, J. M., Charette, M. A., Sholkovitz, E. R., Allen, M. C., Rago, A., Hole, W., Garritt, R., 2002. Dissolved iron cycling in the subterranean estuary of a coastal bay : Waquoit Bay , Massachusetts. *Estuarine and Freshwater Biogeochemistry* 203, 255–256.
- Thamdrup, B., 2012. New Pathways and Processes in the Global Nitrogen Cycle. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 43 (1), 407–428.
- Thibodeau, B., Lehmann, M. F., Kowarzyk, J., Mucci, A., G elinas, Y., Gilbert, D., Maranger, R., Alkhatib, M., 2010. Benthic nutrient fluxes along the Laurentian Channel: Impacts on the N budget of the St. Lawrence marine system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 90 (4), 195–205.
- T oth, J., 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Journal of Geophysical Research* 68 (16), 4795–4812.
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L. B., 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54 (6, part 2), 2298–2314.
- Valiela, I., Costa, J., Foreman, K., Teal, J. M., Howes, B., Aubrey, D., 1990. Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters. *Biogeochemistry* 10, 177–197.
- Vallino, J. J., Hopkinson, C. S., Hobbie, J. E., 1996. Modeling bacterial utilization of dissolved organic matter: Optimization replaces Monod growth kinetics. *Limnology and Oceanography* 41 (8), 1591–1609.

- Voss, M., Bange, H. W., Dippner, J. W., Middelburg, J. J., Montoya, J. P., Ward, B., 2013. The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 368, 20130121.
- Wagai, R., Mayer, L. M., 2007. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (1), 25–35.
- Wang, Y., Hammes, F., Boon, N., Chami, M., Egli, T., 2009. Isolation and characterization of low nucleic acid (LNA)-content bacteria. *The ISME Journal* 3 (8), 889–902.
- Weber, K. A., Urrutia, M. M., Churchill, P. F., Kukkadapu, R. K., Roden, E. E., 2006. Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms. *Environmental Microbiology* 8 (1), 100–113.
- Webster, G., Newberry, C. J., Fry, J. C., Weightman, A. J., 2003. Assessment of bacterial community structure in the deep sub-seafloor biosphere by 16S rDNA-based techniques: a cautionary tale. *Journal of Microbiological Methods* 55 (1), 155–164.
- Webster, I., Norquay, S., Ross, F., Wooding, R., 1996. Solute exchange by convection within estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (2), 171–183.
- Weinstein, Y., Yechieli, Y., Shalem, Y., Burnett, W., Swarzenski, P., Herut, B., 2011. What is the role of fresh groundwater and recirculated seawater in conveying nutrients to the coastal ocean ? *Environmental Science & Technology* 45, 5195–5200.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental science & technology* 37 (20), 4702–4708.
- Welschmeyer, N. A., 1994. Fluorometric analysis of chlorophyll a in the presence of chlorophyll b and pheopigments. *Limnology and Oceanography* 39 (8), 1985–1992.
- Weston, N. B., Porubsky, W. P., Samarkin, V. A., Erickson, M., Macavoy, S. E., Joye, S. B., 2006. Porewater stoichiometry of terminal metabolic products, sulfate, and dissolved organic carbon and nitrogen in estuarine intertidal creek-bank sediments. *Biogeochemistry* 77 (3), 375–408.
- Wetz, M., Wheeler, P., 2004. Response of bacteria to simulated upwelling phytoplankton blooms. *Marine Ecology Progress Series* 272, 49–57.
- Wickland, K. P., Neff, J. C., Aiken, G. R., 2007. Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: sources, chemical characteristics, and biodegradability. *Ecosystems* 10 (8), 1323–1340.

- Windom, H. L., Moore, W. S., Niencheski, L. F. H., Jahnke, R. A., 2006. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 102 (3–4), 252–266.
- Wurl, O., Tsai, M., 2009. Analysis of dissolved and particulate organic carbon with the HTCO technique, ed. wurl o Edition.
- Yamashita, Y., Jaffe, R., Maie, N., Tanoue, E., 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography* 53 (5), 1900–1908.
- Yang, W. H., Weber, K. A., Silver, W. L., 2012. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction. *Nature Geoscience* 5 (8), 538–541.
- Ye, Q., Liu, J., Du, J., Zhang, J., 2016. Bacterial diversity in submarine groundwater along the coasts of the Yellow sea. *Frontiers in Microbiology* 6, 1–14.
- Zinger, L., Amaral-zettler, L. A., Fuhrman, J. A., Horner-devine, M. C., Huse, S. M., Welch, D. B. M., Martiny, J. B. H., Sogin, M., Boetius, A., Ramette, A., 2011. Global Patterns of Bacterial Beta-Diversity in Seafloor and Seawater Ecosystems. *PLoS One* 6 (9), 1–11.
- Zubkov, M. V., Fuchs, B. M., Burkill, P. H., Amann, R., 2001. Comparison of cellular and biomass specific activities of dominant bacterioplankton groups in stratified waters of the Celtic Sea. *Applied and environmental microbiology* 67 (11), 5210–8.