



Université du Québec  
à Rimouski

**Les estuaires souterrains en milieu transgressif :  
source d'acidification à l'océan côtier**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en géographie (avec mémoire)

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

PAR

**©GWENDOLINE TOMMI-MORIN**

**Décembre 2022**



**Composition du jury :**

**Richard St-Louis, président du jury, Université du Québec à Rimouski**

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

**Simon Bélanger, co-directeur de recherche, Université du Québec à Rimouski**

**Alfonso Mucci, examinateur externe, Université McGill**

Dépôt initial le 13 décembre 2018

Dépôt final le 16 décembre 2022



UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI  
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris 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.



Parce que tout à une fin, celle-là  
sera sans aucun doute ma plus salubre.  
Merci à ma directrice et amie, on ne  
l'aura pas volé ce mémoire !





## REMERCIEMENTS

Tout au long de mon baccalauréat en chimie, nous avons toujours comme dictons durant les laboratoires : On sait quand ça commence, mais jamais quand ça va finir. Pour cette maîtrise, c'était on ne peut plus juste. Mais vous savez quoi, yeah, c'est terminé !

Un million de mercis d'abord à Gwénaëlle qui a su être ferme avec moi lorsque nécessaire, mais aussi à l'écoute et d'une patience infinie durant tous les autres moments. Tu as su voir un potentiel en moi que je ne perçois pas toujours et tes encouragements m'ont permis de me dépasser au-delà de ce que j'aurais pu imaginer. J'ai grandi au travers de ce projet de bien des manières et c'est en partie grâce à toi.

Parce que je ne crois pas qu'en science nous pouvons travailler seules, je dois également remercier les nombreuses personnes qui ont su répondre à mes interrogations tous au long de ce projet et me guider dans mes réflexions. Je vais sans doute en oublier quelques-uns, ne m'en veuillez pas ! Je remercie tous d'abord Steeven Ouellet, pour tes connaissances en thermodynamiques et ta présence en laboratoire. Richard St-Louis, pour nos jasettes sur le bord de ton bureau, de tous, de rien, de science et de mes réflexions du moment sur mon projet, tu m'as souvent aidé à voir plus clair. Fanny Noisette, un jour, on va connaître l'alcalinité mieux que quiconque, qu'elle soit organique ou non, je te le promets ! Alfonso Mucci, pour avoir su prendre le temps avec moi alors que nous ne nous connaissions pas afin de comprendre un jeu de donnée qui n'a pas toujours été facile à aborder. Finalement, un travail n'est rien sans une équipe et quelle équipe nous avons ! Merci à mes collègues, à mes amis pour les trop nombreux cafés, de m'avoir écouté lorsque j'étais découragée et pour m'avoir fait rire quand je n'avais qu'envie de pleurer. Vous êtes chers à mon cœur. Maude Sirois, Mathilde Couturier, Éric Fillion, Judith Savoie, Mathilde G. Pinsonneault, Antoine Biehler.

Maintenant, je peux aller dormir !



## RÉSUMÉ

Dans le bilan global du cycle du carbone, l'apport de CO<sub>2</sub> à l'océan côtier par les rivières est relativement bien contraint alors que la contribution des eaux souterraines commence à peine à être abordée. Pourtant, il a été démontré que localement, les apports en carbone inorganique dissous (DIC pour *Dissolved Inorganic Carbon*) par les décharges d'eau souterraine à l'océan (SGD pour *Submarine Groundwater Discharge*) pouvaient excéder ceux de surfaces et contrôler la chimie des eaux côtières. Ces décharges n'agissent pourtant pas toutes comme des sources d'acidification à l'océan côtier. C'est l'alcalinité totale (TA) qui assure la stabilité du pH de l'eau et le rapport TA/DIC détermine si l'apport sera une source ou non d'acidification. C'est pourquoi mon projet s'est particulièrement intéressé à la détermination du rôle qu'ont les SGD dans le transfert du DIC à l'océan côtier. Plus spécifiquement ce mémoire vise à 1) identifier et quantifier les sources de DIC et d'alcalinité qui transitent de l'aquifère à l'océan côtier et à 2) détailler les mécanismes biogéochimiques qui produisent du DIC et de l'alcalinité dans l'estuaire souterrain. Ces paramètres impliqués dans les paramètres du système des carbonates permettront de déterminer le rôle des systèmes côtiers comme source d'acidification à l'océan côtier.

Nos travaux ont été réalisés dans l'estuaire souterrain d'une plage de l'archipel des Îles-de-la-Madeleine (Qc, Canada) qui a subi une forte hausse du niveau marin relatif au cours du dernier millénaire (~1,4 mm an<sup>-1</sup>) et une transgression datée d'environ 800 ans ayant laissé un paléosol enfoui sous environ 50 cm de sable sur le site d'étude. Des échantillons d'eau souterraine ont été collectés en juin 2015 dans la zone intertidale de la plage (d'une largeur d'environ 15 m) de 0,05 à 1,85 m sous la surface du sédiment. Il a été démontré que les fortes concentrations en DIC (3,6 mmol kg<sup>-1</sup>) et en alcalinité totale (3,6 mmol kg<sup>-1</sup>) mesurées dans le gradient de salinité proviennent principalement de la minéralisation du carbone organique contenue dans le paléosol. En raison des conditions suboxiques à anoxiques, la sulfato-réduction et la méthanogénèse semblent être des processus clés dans la formation de DIC alors que le fer jouerait un rôle central dans la production d'alcalinité. Étant données la teneur élevée en DIC sous forme gazeux ( $\pm 30\%$ , pCO<sub>2</sub> > 400 ppm) à l'interface sédiment/atmosphère et une vitesse d'écoulement de l'eau souterraine lente (~0,30 m j<sup>-1</sup>), il est montré que la plage est une source de CO<sub>2</sub> à l'atmosphère avec un flux estimé à 310 mol m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>. De plus, le rapport TA/DIC moyen de 0,7 permet de conclure que ce système agit également comme une source d'acidification des eaux côtières, soulignant l'importance d'intégrer ce type de systèmes dans le cycle globale du carbone.

Mots clés : Carbone inorganique dissous, acidification, décharge d'eau souterraine, estuaire souterrain, hausse du niveau marin, alcalinité totale, minéralisation matière organique, pCO<sub>2</sub>



## ABSTRACT

In the global carbon cycle, the fluxes of carbon derived from rivers to the coastal ocean are relatively well constrained while the contribution of groundwater-derived carbon inputs has only recently been tackled. It has been shown that locally, carbon inputs from groundwater discharge can exceed those from surface flow and then control the chemistry of coastal waters. This project focused on determining the role of groundwater discharges in the transfer of dissolved inorganic carbon (DIC) to the coastal ocean. Specifically, the objectives were to 1) identify and quantify the sources of DIC and alkalinity transiting from the aquifer to the coastal ocean and 2) detail the biogeochemical mechanisms that produce DIC and total alkalinity (TA) in the subterranean estuary. Its parameters (DIC and TA) involved in the carbon cycle will determine the role of transgressive coastal systems as a source of acidification in the receiving coastal waters.

The study took place in the subterranean estuary of Martinique Beach on the Magdalen Islands (Qc, Canada). This coastal system is characterized by a strong relative sea level rise since the last millennium ( $\sim 1.4 \text{ mm y}^{-1}$ ), that buried a  $\sim 800$  years aged peat soil. Groundwater samples were collected in June 2015 in the intertidal zone of the beach ( $\sim 15 \text{ m}$  width) from 0.05 to 1.85 m depth below the surface. The high DIC ( $3.6 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) and TA ( $3.6 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) concentrations mainly originated from the mineralization of organic carbon contained in the old forest soil. Under suboxic to anoxic conditions, sulphate reduction and methane production were major processes in DIC generation, whereas iron played a central role in the production of TA. Given the high DIC content in gaseous form ( $\pm 30\%$ ,  $\text{pCO}_2 > 400 \text{ ppm}$ ) at the sediment/atmosphere interface and a slow groundwater flow rate ( $\sim 0.30 \text{ m d}^{-1}$ ), the beach acted as a source of  $\text{CO}_2$  to the atmosphere with a degassing rate of  $310 \text{ mol m}^2 \text{ d}^{-1}$ . In addition, the average TA/DIC ratio of 0.7 pointed out that this system also acted as a source of acidification to the adjacent the coastal waters. Our finding highlight the need to include transgressive STE systems as a key component of the marine carbon budget.

*Keywords:* Inorganic carbon, acidification, submarine groundwater discharge, sea level rise, organic alkalinity, mineralization, old peat soil,  $\text{pCO}_2$



## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ix
RÉSUMÉ.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
TABLE DES MATIÈRES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES.....	xviii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xxi
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
LES PLAGES DE SABLE – LIEUX BIOGÉOCHIMIQUES COMPLEXES À L’EXTRÉMITÉ CÔTIÈRE DE L’AQUIFÈRE.....	4
COMPORTEMENT DES SGD ET DES ESTUAIRES SOUTERRAINS SELON LES FORCES QUI S’APPLIQUENT SUR LES FLUX D’EAU.....	5
LE CARBONE INORGANIQUE ET L’ALCALINITÉ.....	9
(1) Le mélange entre eaux souterraines et eaux de mer.....	12
(2) La dissolution des carbonates.....	13
(3) La minéralisation de la matière organique.....	13
CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE DE LA ZONE D’ÉTUDE.....	15
OBJECTIFS.....	17
PERTINENCE DE LA RECHERCHE.....	17
CONTRIBUTION DE L’AUTEUR ET PUBLICATIONS.....	18
ARTICLE LES ESTUAIRES SOUTERRAINS: SOURCE DE DÉCHARGE D’EAU SOUTERRAINE ACIDE À L’OCÉAN CÔTIER.....	21

RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE.....	21
SUBTERRANEAN ESTUARY AS A SOURCE OF ACIDIFIED SUBMARINE GROUNDWATER DISCHARGE TO COASTAL OCEAN.....	23
Abstract .....	23
Introduction.....	24
Methods .....	27
Results .....	33
Discussion .....	39
Conclusions.....	48
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	49
LIMITES DU PROJET .....	51
PERSPECTIVE DE RECHERCHE.....	52
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	55



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1- Réactions biogéochimiques principales dans le sédiment ainsi que leurs productions/consommations de DIC et d'alcalinité carbonique respectives (R2 provient de Chen & Wang, 1999, R7 et R8 proviennent de Rassmann et al., 2020). La stœchiométrie dans ce cas est basé sur le ratio de Redfield.....	11
Table 2- Shoreline flow of differents studies on microtidal subterranean estuaries.....	33
Table 3- Geochemical characteristics of inland groundwater and seawater used as end-members in the salinity-based mixing models. Mean values (and standard deviation) are reported. Note that carbonate parameters were calculated computed from the DIC-pH pair. n.d. no ORP data available for inland groundwater.....	34
Table 4- Selected diagenetic reactions and their effect on Ac and DIC. R2 is from Chen & Wang, (1999). R7 and R8 are from Rassmann et al. (2020). Stoichiometry was based on Redfield ratio. ....	44

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1- Schéma simplifié du cycle global du carbone. Les chiffres et les flèches en noires représentent les réservoirs et les flux de carbone datant de l'ère préindustrielle (autour de 1750). Les chiffres et les flèches en rouges représentent la moyenne des flux anthropogéniques des années 2000 à 2009. Ses flux sont reliés aux émissions de CO<sub>2</sub> par la combustion des carburants fossiles, les cimenteries et le changement d'utilisation des terres (IPCC, 2014) ..... 3
- Figure 2- Distribution globales des plages de sables. Plus les traits sont orange, plus le pourcentage de sable est important. La distribution (en pourcentage) des plages sableuses en fonction de la latitude est présenté sous le graphique. Cette même distribution selon la longitude est présentée à droite du graphique. (Luijendijk et al., 2018)..... 5
- Figure 3- Coupe transversale d'un estuaire souterrain sur lequel sont représentés les différents flux d'un aquifère libre ainsi que les différentes forces terrestres et marines pouvant influencer ces flux. .... 6
- Figure 4- Modélisation de la salinité de l'eau en fonction du gradient hydraulique terrestre (Qf). En (a) Qf = 0.3 m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>, en (b) Qf = 1.1 m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>, en (c) Qf = 2.1 m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> et en (d) Qf = 4.3 m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> (Robinson et al., 2007) ..... 8
- Figure 6- Représentation théorique de comportement conservatif et non conservatif d'éléments chimiques en fonction de la salinité ..... 12
- Figure 7- Représentation théorique de la dégradation de la matière organique selon l'oxydant disponible et la profondeur dans le sédiment. Le rendement énergétique est présenté en kJ (Devault, 2017). ..... 14
- Figure 8- A) Location of the Magdalen Archipelago in the southeastern part of the Gulf of St. Lawrence River; B) View of the Martinique Beach and the studied cross-shore transect in the intertidal zone of the beach; and C) the cross-sections of the transect showing the topography and distribution of practical salinity. Contour line was determined by linear interpolation in Ocea Data View software. Black dots refer to

groundwater sampling points and vertical black lines, labelled Pz1 and Pz2, represent the position of piezometers. Depth was reported relative to the mean sea level (0m) and was determined from DGPS measurement. The position of the high tide and low tide marks (Ht and Lt) were also reported. ....26

Figure 9- Time series of Darcy flow measured computed from head gradients between Pz1 and Pz2. The dashed line is the mean maximal Q value calculated over the 14-day study.....31

Figure 10- Distribution of redox-sensitive species along the practical salinity gradient in the STE. A) Redox potential, B) total dissolved Mn, C) total dissolved Fe, D) ammonia, E) sulfides and F) methane concentrations. Concentrations of redox-sensitive species in inland groundwater and seawater (in table 3) are also reported (red dots) and a conservative mixing line are drawn for each species (red lines).....36

Figure 11- Cross-section of transect M1–M4 showing the topography and distribution of A) pH and B) calcium anomaly along the STE. The high tide (Ht) and low tide (Lt) marks were reported in dashed lines. Contour lines were determined by linear interpolation on Ocean Data View software that reproduced the empirical data set with a 0.95 confidence level. Depth was reported relative to the mean sea level (0 m) and was determined from DGPS measurements. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. ....37

Figure 12- Distribution of carbonate parameters along the practical salinity gradient in the STE. A) DIC, B) TA, C) Ac/DIC, and D) saturation states of calcite and aragonite minerals. The theoretical mixing lines for DIC, TA, and AC/DIC between the inland groundwater and seawater samples are in red. In panel D, the dashed line represents the equilibrium state in respect to calcite and aragonite. ....39

Figure 13- Relationship between DIC and  $A_c$  along the Martinique Beach STE. The stoichiometric ratio of  $A_c$ /DIC is reported in red as indicated in table 4. Note that the oxidation of reduced iron and sulfides by oxygen leads to an infinite ratio. ....42

Figure 14- Cross-section of transect M1-M4 showing the topography and distribution of  $pCO_2$  along the STE (calculated with DIC-pH pair). Contour lines were determined by linear interpolation on Ocean Data View software that produced the empirical data set with a 0,93% confidence level. Depth was reported relative to the mean sea level (0m) and was determined from DGPS measurements. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. Emanation of  $CO_2$  to the

atmosphere, volumetric groundwater discharge and associated DIC and Ac fluxes were reported..... 47

Figure 15- Figure récapitulative du projet. Les différentes voies de production du DIC et de l'alcalinité y sont présentées, c.-à-d. la réduction du fer, la sulfato-réduction et la méthanogénèse. La réduction des acides humiques (AHs) du paléosol par les radicaux hydroxyle représenterait une voie majeure dans la production de DOC, mais aussi de DIC. Étant donné les fortes  $p\text{CO}_2$ , il est suspecté que la majeure partie du  $\text{CO}_2$  formé sera diffusée vers l'atmosphère. Le rapport  $A_c/\text{DIC}$  des décharges d'eaux souterraines (SGD) montre qu'elles sont une source d'acidification à l'océan côtier, ..... 51

**LISTE DES ABRÉVIATIONS**

<b>Ac</b>	Alcalinité carbonatée ( <i>carbonate alkalinity</i> )
<b>C</b>	Carbone ( <i>carbon</i> )
<b>DGPS</b>	Système mondial de positionnement différentiel ( <i>differential global positioning system</i> )
<b>DIC</b>	Carbone inorganique dissous ( <i>dissolved inorganic carbon</i> )
<b>DOC</b>	Carbone organique dissous ( <i>dissolved organic carbon</i> )
<b>DOM</b>	Matière organique dissoute ( <i>dissolved organic matter</i> )
<b>FGD</b>	Décharge d'eau douce ( <i>fresh groundwater discharge</i> )
<b>MO</b>	Matière organique ( <i>organic matter</i> )
<b>NCA</b>	Alcalinité non-carbonatée ( <i>non-carbonate alkalinity</i> )
<b>OD</b>	Oxygène dissous ( <i>dissolved oxygen</i> )
<b><math>p\text{CO}_2</math></b>	Pression partielle de $\text{CO}_2$ ( <i>partial pressure of <math>\text{CO}_2</math></i> )
<b>POC</b>	Carbone organique particulaire ( <i>particular organic carbon</i> )
<b>SGD</b>	Décharge d'eau souterraine marine ( <i>submarine groundwater discharge</i> )
<b><math>S_p</math></b>	Salinité spécifique ( <i>specific salinity</i> )
<b>STE</b>	Estuaire souterrain ( <i>subterranean estuary</i> )
<b>TA</b>	Alcalinité totale ( <i>total alkalinity</i> )



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

À l'heure où les changements climatiques font partie des préoccupations majeures à travers le monde, il s'avère important de parfaire nos connaissances sur les mécanismes et les sources responsables de ceux-ci. Le principal responsable de ces changements, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) d'origine anthropique représente plus du  $\frac{3}{4}$  des gaz à effet de serre (IPCC, 2014). L'océan côtier est particulièrement touché par ces changements : augmentation du niveau marin, érosion des côtes, augmentation des températures océaniques, eutrophisation et acidification (NASA, 2016). Dans le cycle du carbone, la biosphère terrestre et l'océan sont les principaux puits de  $\text{CO}_2$ , captant à eux seuls près de la moitié des émissions anthropiques atmosphériques (figure 1). L'augmentation du  $\text{CO}_2$  océanique est responsable de la diminution du pH océanique par modification de l'équilibre des carbonates et la libération de protons ( $\text{H}^+$ ) (IPCC, 2014).

Dans le cycle mondial de l'eau, alors que le réservoir représenté par les lacs et les rivières ne compte que pour 0,006% de l'eau totale, les eaux souterraines, le troisième en importance après les océans (95-98%) et les glaciers (1,7%), compte pour 0,75% des réserves en eau douce (Réseau québécois sur les eaux souterraines, 2012). Malgré l'importance des eaux souterraines en tant que réservoir d'eau, le flux de ces eaux vers la surface est rarement considéré dans les modèles globaux. Pourtant, ils contribuent aux transferts de matière vers les écosystèmes de surface aussi bien en milieu continental (Sophocleous, 2002) qu'en milieu côtier (Moore, 2010; Taniguchi et al., 2002; UNESCO, 2004). Ainsi, alors que l'apport de carbone (C) à l'océan côtier par les rivières est relativement bien connu – environ 0,9 Pg de C par an (figure 1) – la contribution des eaux souterraines comme source de carbone commence à peine à être abordée. Les premières études démontrent que cette voie de transfert représenterait jusqu'à 25% du carbone apporté par les rivières (Cai, 2011; Cole et al., 2007)

et pourrait même localement excéder les apports de surface et contrôler la chimie des eaux côtières (Liu et al., 2012; Maher et al., 2013; Santos et al., 2009).

Les décharges d'eau souterraine sont donc une voie de transport de carbone à l'océan côtier encore mal évaluée. La composition et les concentrations en carbone de ces décharges ne sont pas seulement déterminées par la ou les sources continentales, mais dépendent des processus physiques, biologiques et biogéochimiques rencontrés lors du transport souterrain, et particulièrement dans "**l'estuaire souterrain**" où les eaux douces se mélangent aux eaux salées à travers les sédiments perméables côtiers (Moore, 1999).



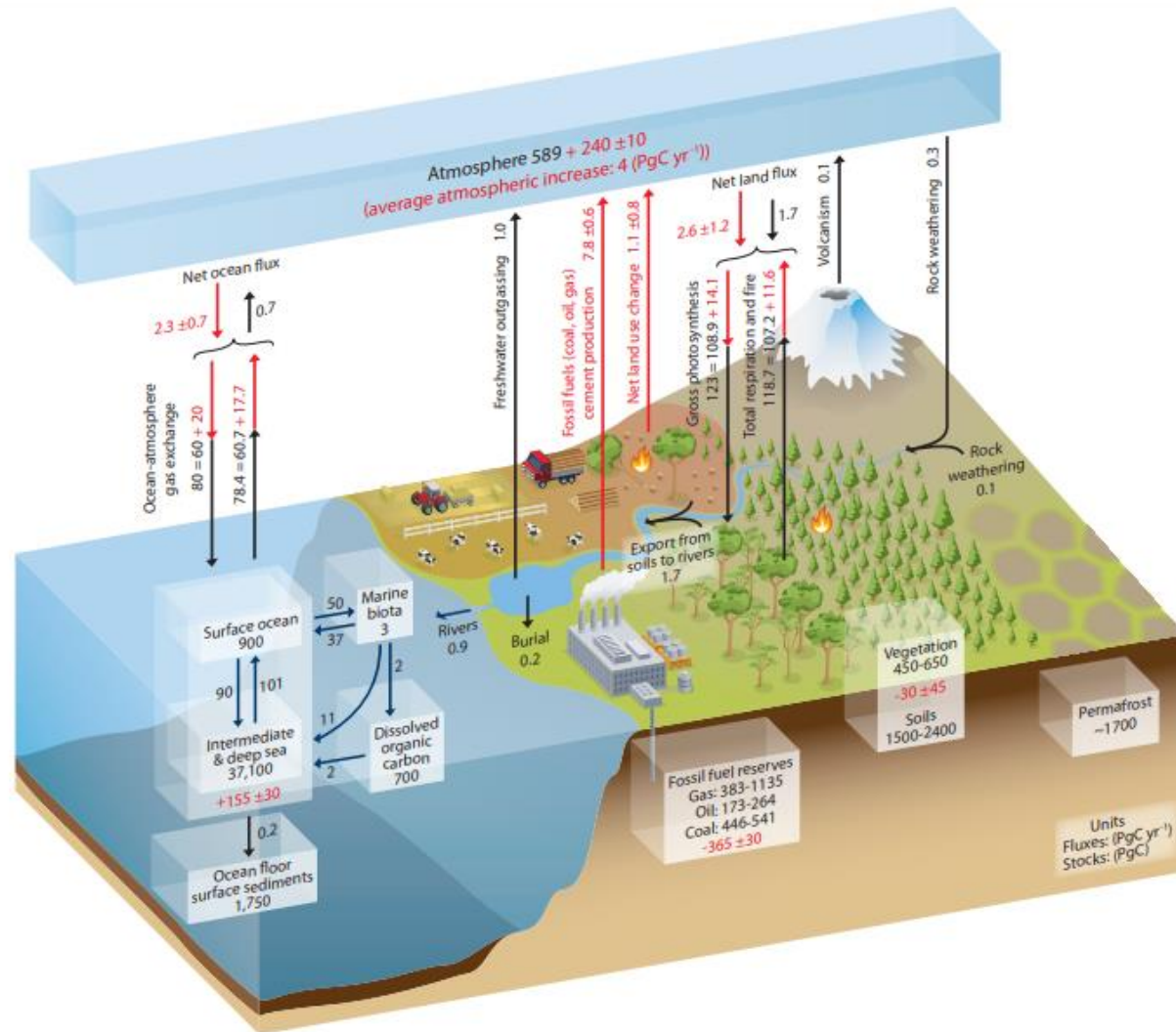


Figure 1- Schéma simplifié du cycle global du carbone. Les chiffres et les flèches en noires représentent les réservoirs et les flux de carbone datant de l'ère préindustrielle (autour de 1750). Les chiffres et les flèches en rouges représentent la moyenne des flux anthropogéniques des années 2000 à 2009. Ses flux sont reliés aux émissions de  $\text{CO}_2$  par la combustion des carburants fossiles, les cimenteries et le changement d'utilisation des terres (IPCC, 2014)

## **LES PLAGES DE SABLE – LIEUX BIOGÉOCHIMIQUES COMPLEXES À L'EXTRÉMITÉ CÔTIÈRE DE L'AQUIFÈRE**

L'aquifère est une formation géologique qui permet le stockage et l'écoulement d'une quantité d'eau dite souterraine. L'eau contenue dans un aquifère est appelée nappe phréatique. Ces nappes peuvent être libres ou captives dépendamment de la perméabilité du sédiment sus-jacent. Les propriétés chimiques de l'eau contenue dans les aquifères sont inhérentes aux milieux qu'elle traverse, c'est pourquoi il est important d'avoir une bonne compréhension des milieux géologiques où l'eau s'écoule. Sous l'effet de la gravité, les eaux souterraines en nappe libre vont s'écouler jusqu'à un point de résurgence, c'est ce qu'on appelle des décharges d'eaux souterraines (Réseau québécois sur les eaux souterraines, 2012). Ces décharges sont communes en milieu côtier et se manifestent soit sous forme de suintements diffus à travers les sédiments perméables des plages, soit dans des sources ponctuelles par des brèches ou des fissures du socle au niveau des plateaux continentaux. Combiné à l'eau de recirculation salé ou saumâtre de la plage, ces décharges portent le nom de SGD (pour *submarine groundwater discharges* ; définition de l'USGS).

Les plages de sédiment perméable représentant près du 1/3 des côtes mondiales libre de glace (figure 2 ; Luijendijk et al., 2018) et servent de connexion entre les eaux douces souterraines des aquifères côtiers à nappe libre et les eaux de surface. À l'interface entre le continent et l'océan, ce sont des zones clefs dans les écosystèmes côtiers puisqu'elles servent à la filtration des eaux, à la minéralisation des nutriments, d'habitats pour une diversité animale et végétale, de protection contre l'érosion, de zone de transfert entre le milieu terrestre et marin, etc. (McLachlan & Brown, 2006). En raison de leurs situations géographiques côtières et de leurs grandes porosités (entre 30 et 40% ; McLachlan & Brown, 2006), les plages de sable sont des milieux d'advection qui permettent le mélange entre les eaux douces souterraines et les eaux salées de surface, c'est ce qu'on appelle un estuaire souterrain (Moore, 1999; Santos et al., 2009). Bien que les plages ne contiennent que très peu de matière organique particulaire, ce sont d'importants lieux d'échange d'oxygène, de

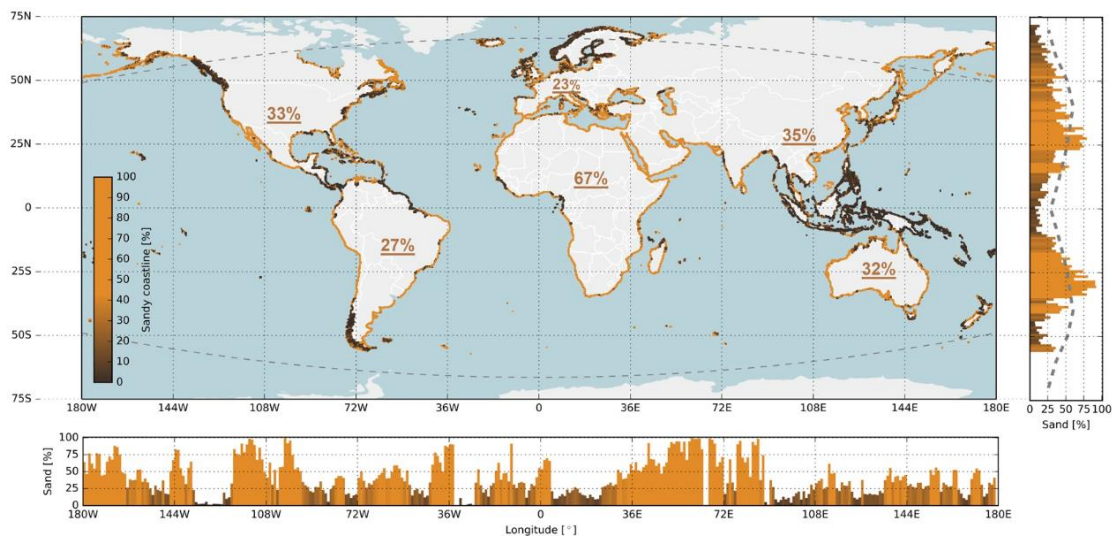


Figure 2- Distribution globale des plages de sables. Plus les traits sont orange, plus le pourcentage de sable est important. La distribution (en pourcentage) des plages sableuses en fonction de la latitude est présentée sous le graphique. Cette même distribution selon la longitude est présentée à droite du graphique. (Luijendijk et al., 2018)

carbone, de matière organique particulaire, de nutriments et de bactéries entre les eaux interstitielles et l'océan côtier, ce qui en fait de véritables réacteurs biogéochimiques (Anschutz et al., 2009; Beck & Brumsack, 2012). Les SGD sont reconnus comme une voie de transport au travers des plages vers les écosystèmes côtiers (Burnett et al., 2006; Hwang et al., 2005; Santos et al., 2009). 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 & Rosenberg, 2008; Santos et al., 2009; Slomp & Van Cappellen, 2004).

### **COMPORTEMENT DES SGD ET DES ESTUAIRES SOUTERRAINS SELON LES FORCES QUI S'APPLIQUENT SUR LES FLUX D'EAU**

La définition des SGD a longtemps été problématique puisque différente d'une discipline à l'autre. Reconnu depuis longtemps par les hydrogéologues comme étant les flux d'eaux douces transportées à l'océan, ce sont les océanographes, au début des années 2000,

qui y ont aussi inclus les eaux de recirculation saline (Taniguchi et al., 2002). Communément acceptée maintenant, c'est la définition de Burnett et al. (2003) qui est adoptée dans l'étude présente soit que les SGD : « sont l'ensemble de tous les flux d'eau qui transitent à travers les sédiments de la marge continentale jusqu'à l'océan côtier, indépendamment de leur composition et des forces qui les contrôlent ». Cette définition, en plus d'englober les flux d'eau douce, inclut également les eaux salées qui circulent dans les sédiments. Sur la figure 3, les SGD sont la somme des décharges d'eaux douces souterraines (FGD pour *fresh groundwater discharge*), des décharges d'eaux de recirculation saline profonde et des eaux de la cellule de recirculation saline intertidale (Abarca et al., 2013; Robinson et al., 2007).

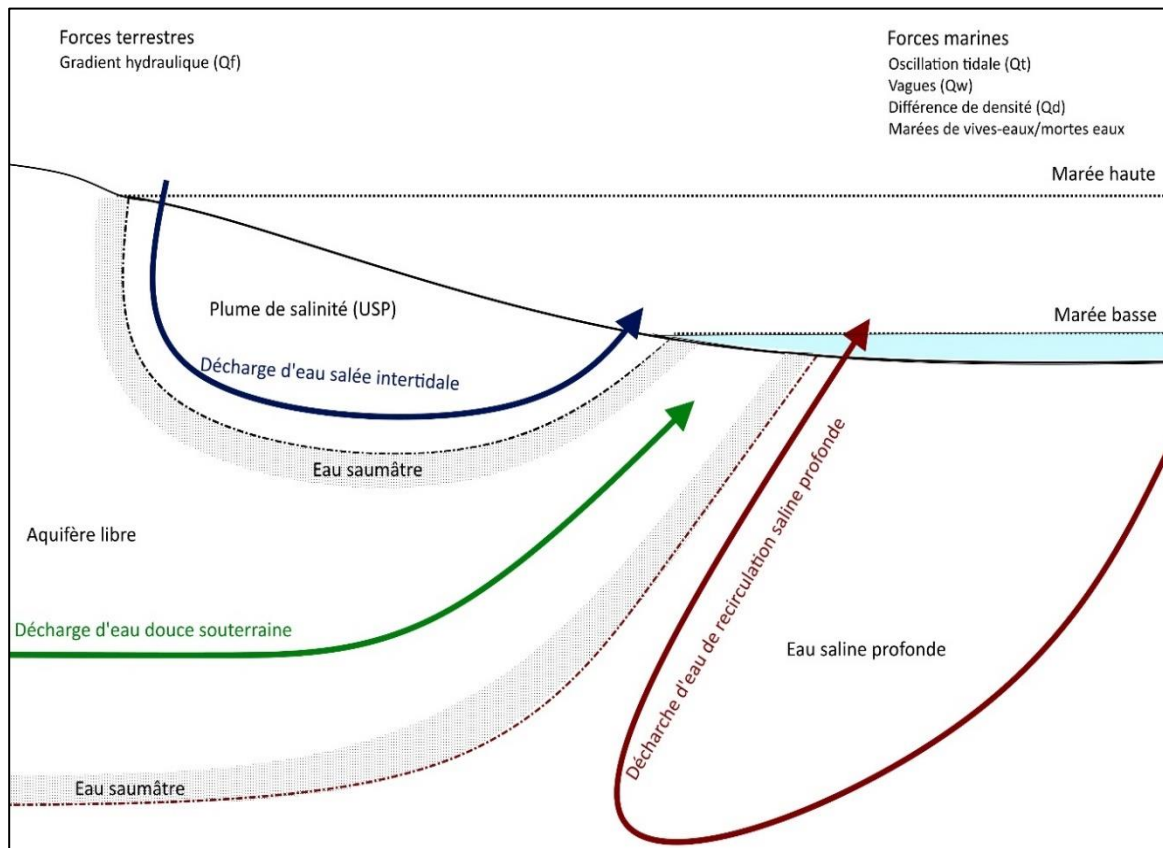


Figure 3- Coupe transversale d'un estuaire souterrain sur lequel sont représentés les différents flux d'un aquifère libre ainsi que les différentes forces terrestres et marines pouvant influencer ces flux.

La figure 3 représente la distribution théorique des masses d'eau dans un estuaire souterrain où les eaux douces qui s'écoulent de l'aquifère rencontrent les eaux salées advectées par les marées, les vagues et les courants au travers les sédiments près du rivage. Les FGD sont contrôlés par le gradient hydraulique terrestre ( $Q_f$ ). La localisation et la taille de la zone de décharge des FGD dépend principalement des deux zones de recirculation saline. La différence de densité entre ces trois zones créera un « tube » de décharge d'eau douce. Plus  $Q_f$  est grand, plus la largeur du « tube » de décharge sera grande comme démontré par Robinson et al (2007, figure 4). La zone d'eau salée profonde (en rouge) est contrôlée par la différence de densité ( $Q_D$ ) entre les eaux douces terrestres (en vert) et celles salées de l'océan. À l'interface entre ces deux masses d'eaux se trouve une zone de mélange, influencée par l'oscillation tidale, qui retournera éventuellement à l'océan. Cette zone est influencée par deux flux, un entrant et un sortant, qui à l'état stationnaire sont égaux en volume (Abarca et al., 2013; Robinson et al., 2007). Cette composante compte pour environ 20% du flux des SGD et le temps de transit de l'eau y sera diminué avec un forçage tidal plus grand (Robinson et al., 2007). C'est un flux de décharge important dans le transport des nutriments minéralisés (Abarca et al., 2013).

La plume de salinité supérieure (USP pour upper saline plume, en bleu), aussi appelée cellule de recirculation, est la constituante principale en termes de flux d'eau, mais également en termes de flux chimiques qu'elle génère (Charbonnier 2013, Robinson 2007). Cette cellule est influencée par le forçage océanique qui inclut deux types transports advectifs salés, soit l'oscillation tidale (QT), qui compte pour plus de 45% du système, et les vagues (QW ; Heiss & Michael, 2014). Ces deux apports sont responsables de la formation d'une plume de salinité de surface dans la zone intertidale dont les dimensions physiques dépendront de l'amplitude tidale (les différentes composantes tidales influençant chacune la forme et la position de la cellule ; Heiss & Michael, 2014), de la force de flux de FGD et de la pente de la plage. L'eau apportée par l'oscillation tidale infiltre la zone supérieure de la zone intertidale et s'exfiltre près de la zone de marée basse.

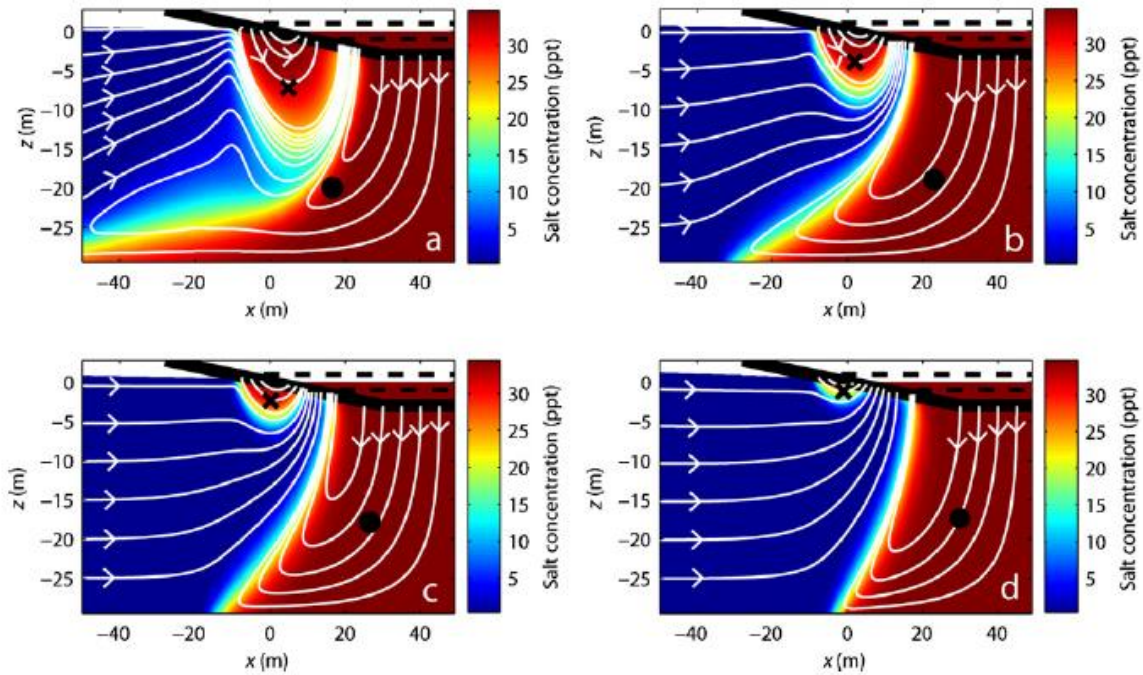


Figure 4- Modélisation de la salinité de l'eau en fonction du gradient hydraulique terrestre ( $Q_f$ ). En (a)  $Q_f = 0.3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ , en (b)  $Q_f = 1.1 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ , en (c)  $Q_f = 2.1 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$  et en (d)  $Q_f = 4.3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$  (Robinson et al., 2007)

Outre les forces déjà abordées (forçage océanique, gradient hydraulique terrestre et différence de densité entre les masses d'eaux), d'autres facteurs peuvent être responsables de la quantité d'eau déchargée et de la formation et position des trois zones. Les plus importants étant sans doute la variation des flux d'eau douce saisonniers et les marées de vives-eaux et de mortes-eaux. En effet, lors de la période de recharges des aquifères, au printemps généralement, il y a une augmentation du gradient hydraulique terrestre qui a pour effet de déplacer la zone d'eau saline profonde, augmentant ainsi les SGD. En plus des marées diurnes et semi-diurnes qui influencent sur la formation de l'USP, des variations semi-mensuelles associées au cycle lunaire sont également observées. Les vives-eaux entraînent une amplitude de marée plus grande donc une pénétration de l'eau salée dans le sédiment plus haut sur la plage, augmentant la pression sur le système et donc diminuant le temps de transit dans le sédiment (Abarca et al., 2013; Heiss & Michael, 2014; Robinson et al., 2007).



En mortes-eaux, le temps de transit augmente puisque qu'il n'y a t pas autant de force pour tirer l'excédent d'eau vers l'océan (Burnett et al., 2006).

Moore (1996) a évalué que ces décharges à l'océan côtier seraient de l'ordre de 40% par rapport à celles des rivières. En plus de valider ces flux de SGD, le modèle de Li *et al.* (1999) prédit également une augmentation du transfert des éléments chimiques à l'océan côtier. Cette prédiction est corroborée par plusieurs études qui ont déterminé que les flux de matière, incluant le carbone, par les SGD pourraient être aussi importants que ceux des rivières (Liu et al., 2012; Millham & Howes, 1994; Paytan et al., 2006; Valiela et al., 1978). Des études récentes montrent d'ailleurs que, sur les 80 Tmol de C terrigène que reçoit l'océan côtier annuellement, près de la moitié proviendrait des eaux souterraines (Krumins et al., 2013, Mackenzie et al., 2005).

#### **LE CARBONE INORGANIQUE ET L'ALCALINITÉ**

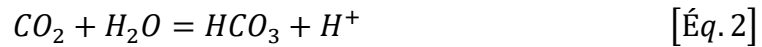
Le carbone inorganique dissous (DIC ; pour *dissolved inorganic carbon*) est constitué de quatre espèces chimiques : le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dissous/hydrolysée, l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), l'ion bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et l'ion carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et s'exprime selon l'équation :

$$DIC = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad [Éq1]$$

Le carbone inorganique entre dans le cycle biologique par l'assimilation du CO<sub>2</sub> atmosphérique par la photosynthèse. La portion de la matière organique qui n'est pas reminéralisée par la respiration est la production nette de l'écosystème, production majoritairement exportée par les fleuves et les rivières, mais qui peut aussi être entreposée et accumulée (Cole et al., 2007).

Outre l'export par les rivières, la prise en charge du DIC dans les océans est principalement dû à l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Selon la loi de Henry, à l'équilibre, plus la pression partielle augmente, plus la concentration de

CO<sub>2</sub> océanique seront grandes (IPCC, 2014). Dans les eaux souterraines, trois sources de DIC communément identifiées soit : l’emmagasiner du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans l’eau météoritique avant que celle-ci n’atteigne l’aquifère, la dissolution des minéraux carbonatés durant le transport de l’eau jusqu’à l’aquifère et la minéralisation de la matière organique (MO) dans la matrice de l’aquifère (Porowska, 2015). Peu importe la voie réactionnelle utilisée pour dégrader la MO, elles ont toutes comme point commun la production de DIC sous forme de CO<sub>2</sub> et de produits réduits propres à la réaction (tableau 1). Lorsque le CO<sub>2</sub> produit entre en contact avec l’eau, celui-ci se dissout et produit de l’acide carbonique et un proton, responsable de l’acidification des océans, selon l’équation Éq.2.



En plus de contribuer au DIC total, les produits des réactions de dégradation de la MO contribuent également à l’alcalinité totale (TA pour *total alkalinity*). L’alcalinité est la mesure du pouvoir tampon de l’eau, c’est-à-dire de la capacité du milieu à pouvoir neutraliser l’acide présent ou produit, entre autres par la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l’eau. La TA est définie selon l’équation:

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HS^-] + 2[S^-] + [NH_3^+] + [Org^-] - [H^+] - [H_3PO_4] \quad [\text{Éq. 3}]$$

L’alcalinité carbonique (A<sub>c</sub>) est la somme des ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), des ions bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et des protons (H<sup>+</sup>) moins les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>). Les autres espèces entrent dans la catégorie de l’alcalinité non carbonique (NCA pour *non-carbonate alkalinity*) ce qui inclue alcalinité organique ([Org<sup>-</sup>]) représentée par la concentration en acide humique et fluviatique. Comme l’alcalinité tamponne l’acidité produite par la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l’eau, c’est le rapport A<sub>c</sub>/DIC qui détermine si les flux de SGD contribuent comme source (A<sub>c</sub>/DIC < 1) d’acidification à l’océan côtier ou plutôt comme un puits de CO<sub>2</sub> (A<sub>c</sub>/DIC > 1, donc permet de tamponner le CO<sub>2</sub> océanique).



Tableau 1- Réactions biogéochimiques principales dans le sédiment ainsi que leurs productions/consommations de DIC et d'alcalinité carbonique respectives (R2 provient de Chen & Wang, 1999, R7 et R8 proviennent de Rassmann et al., 2020). La stœchiométrie dans ce cas est basé sur le ratio de Redfield.

Réactions individuelles	$\Delta\text{Ac}/\Delta\text{DIC}$
<p><u>(R1) Dissolution des carbonates</u>  <math>\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-</math></p>	+2/1 = 2
<p><u>(R'1) Précipitation des carbonates</u>  <math>\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2</math></p>	-2/1 = -2
<p><u>(R2) Respiration aérobie</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O} + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	-16/106 = -0,15 *
<p><u>(R3) Réduction des nitrates</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 84.8\text{NO}_3 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 42.4\text{N}_2 + 16\text{NH}_3 + 148.4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	84.8/106=0.8
<p><u>(R4) Réduction du fer</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 424\text{FeOOH} + 848\text{H}^+ \rightarrow 106\text{CO}_2 + 742\text{H}_2\text{O} + 424\text{Fe}^{2+} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	848/106=8
<p><u>(R5) Réduction des sulfates</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 106\text{H}_2\text{O} + 53\text{H}_2\text{S} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(53x2)/106=1
<p><u>(R6) Méthanogénèse</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 53\text{CO}_2 + 54\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	0/53=0
<p><u>(R7) Réduction abiotique du Fe(III) et précipitation des minéraux sulfuré comme le FeS</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{SO}_4^{2-} + 70.6\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightarrow 212\text{CO}_2 + 35.3\text{S}_0 + 70.6\text{FeS}_{(s)} + 106\text{H}_2\text{O} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(106x2)/2012=1**
<p><u>(R8) Réduction abiotique du Fe(III) et précipitation des minéraux sulfuré comme le FeS<sub>2</sub></u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{SO}_4^{2-} + 42.4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightarrow 212\text{CO}_2 + 21.2\text{S}_0 + 42.4\text{FeS}_{2(s)} + 127.2\text{H}_2\text{O} + 42.4\text{H}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(106x2)/2012=1**

Dans les estuaires souterrains, les sources de DIC sont diverses. Dans le cadre de ce mémoire, trois origines du DIC dans l'estuaire souterrain seront abordées soit : (1) le mélange entre eaux souterraines et eaux de mer ; (2) la dissolution de minéraux carbonatés et (3) les réactions de minéralisation de la matière organique.

### (1) Le mélange entre eaux souterraines et eaux de mer

Les eaux souterraines des plages étant issues du mélange entre les eaux souterraines continentale et marine, les concentrations de DIC dans l'estuaire souterrain peuvent résulter d'un mélange entre ces deux masses d'eau. Le DIC présente un comportement dit « conservatif » quand les concentrations mesurées le long du gradient de salinité s'alignent sur une droite reliant les deux sources, comme présenté par la ligne pleine sur la figure 5. Dans d'autres cas, il peut y avoir de la production et/ou du piégeage le long du gradient et les concentrations mesurées forment alors un nuage de points qui s'éloigne de la droite théorique de mélange, comme on peut voir avec les lignes pointillées sur la figure 5. Dans ces cas-là, les concentrations de DIC suivent un comportement non conservatif. Ces conditions peuvent alors atténuer ou amplifier l'apport de DIC par les eaux souterraines.

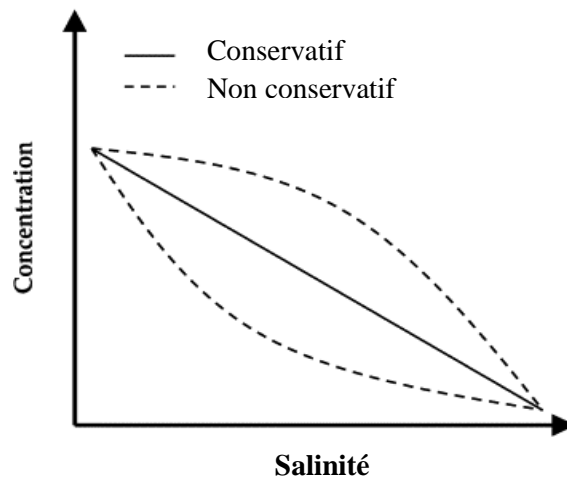


Figure 5- Représentation théorique de comportement conservatif et non conservatif d'éléments chimiques en fonction de la salinité

## (2) La dissolution des carbonates

La calcite, l'aragonite et la calcite magnésienne sont des minéraux constitués de carbone inorganique (nommé PIC pour *particulate inorganic carbon*). Le PIC peut provenir de la précipitation biologique (c.-à-d. les coraux qui font des constructions carbonatées, les animaux benthiques qui fabriquent des coquilles, etc.) ou d'origine minérale (ex. dolomite, l'aragonite, la sidérite, etc.). Le PIC peut se dissoudre en formant du DIC ( $\text{CO}_3^{2-}$ , Éq.4) suite au changement des paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH et la pression, mais surtout le niveau de saturation du milieu par rapport aux minéraux. Le taux de dissolution de la calcite ( $R_{\text{dissolution}}$ ) est calculé à partir de la concentration en PIC et le degré de saturation  $\Omega$  :



$$R_{\text{dissolution}} = k \cdot (1 - \Omega)^n \cdot C \quad [\text{Éq. 5}]$$

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{SP}} \quad [\text{Éq. 6}]$$

où la constante de vitesse (k) de l'équation 5 et la constante de solubilité ( $K_{\text{SP}}$ ) de l'équation 6 sont dépendantes des paramètres physico-chimiques du milieu.

## (3) La minéralisation de la matière organique

La minéralisation (ou dégradation) de la MO se fait par une suite de processus abiotiques et biotiques, dont principalement les processus de respiration microbiennes. Afin de pouvoir dégrader la MO, les organismes ont besoin d'oxydants. Dans les sédiments bien oxygénés, l'oxygène est le principal oxydant car son rendement énergétique est plus important. Une fois celui-ci consommé, les micro-organismes pourront utilisés les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les oxydes de fer ( $\text{Fe}_x\text{O}_x$ ), les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et même le  $\text{CO}_2$  produit par la réduction de la MO (figure 6).

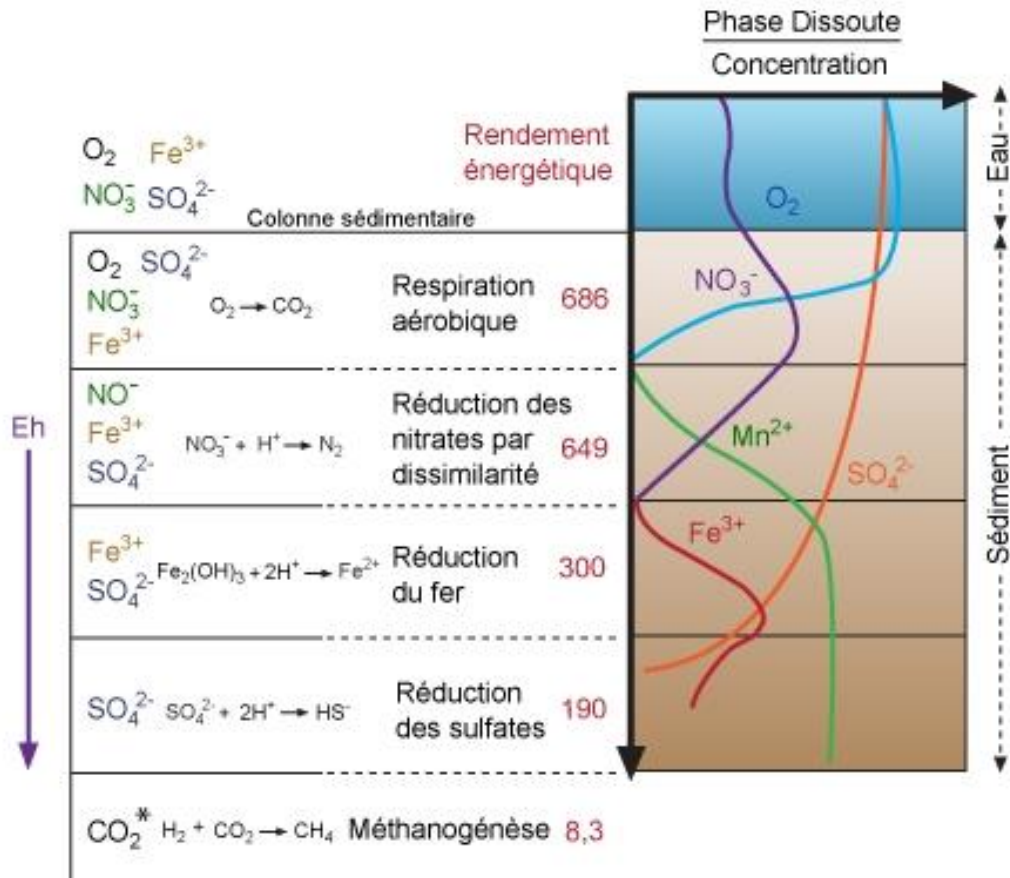


Figure 6- Représentation théorique de la dégradation de la matière organique selon l'oxydant disponible et la profondeur dans le sédiment. Le rendement énergétique est présenté en kJ (Devault, 2017).

Dans les estuaires souterrains, la MO est diversifiée : d'origine terrestre, apportée par les eaux souterraines et l'infiltration des précipitations, ou d'origine marine, apportée par l'eau de mer. Le gradient hydraulique ainsi que les processus advectifs liés à la pompe tidale, aux vagues, ou encore à la bioturbation et à la bioirrigation (Santos et al., 2012) permettent l'introduction de nouvelles matières dans le sédiment où elle sera dégradée par des processus biogéochimiques en fonction du potentiel redox du milieu (Beck & Brumsack, 2012). Les nombreux forçages dans ces systèmes modifient la séquence diagénétique théorique. En effet, les marées, les variations saisonnières du niveau d'eau ainsi que les événements de tempêtes sont à l'origine de l'établissement de conditions non stationnaires de l'estuaire

souterraine (c.-à-d. le passage de conditions oxygènes à anoxiques selon la marée). Les échanges provenant des eaux souterraines et de la recirculation saline permettent d'apporter de nouveaux oxydants dans le STE et facilitent les processus de minéralisation de la matière organique (Arndt et al., 2013; Beck & Brumsack, 2012). Les estuaires souterrains sont donc des zones de minéralisation de la matière organique non conventionnelles, non stationnaires et très dynamiques.

### CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE DE LA ZONE D'ÉTUDE

La plage de la Martinique sur l'île de Cap-aux-Meules aux Îles-de-la-Madeleine a servi de modèle *in situ* pour ce projet. L'absence de rivière et la bonne connaissance de la dynamique hydrogéologique des aquifères de l'Archipel permettent de développer un cadre théorique applicable aux systèmes côtiers peu anthropisés de types subarctiques et boréaux. Étudiées depuis 2011, la dynamique de la matière organique, l'hydrologie des eaux souterraines et la géochimie de la plage de la Martinique sont bien connues et ont permis de mieux comprendre les résultats obtenus pour cette présente recherche.

La recharge de l'aquifère se fait au niveau du centre volcanique de l'île et équivaut à 25% des précipitations annuelles (230 mm an<sup>-1</sup>). L'aquifère se décharge à l'océan avec une moyenne de 0.20 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Groupe Madelin'Eau, 2004). La transgression marine de la zone littorale au cours des derniers 2000 ans (à un taux de 1,3 à 2,0 mm an<sup>-1</sup>) a permis la mise en place de la plage de la Martinique (Barnett et al., 2017). Elle est composée d'une épaisseur d'environ 50 cm de sable de diamètre moyen de ~300 µm. Ce sable est composé principalement de quartz (95%), d'un peu de silt (<5%, Chaillou et al., 2014) et est particulièrement pauvre en carbone organique particulaire (0,04%, Sirois et al., 2018). Ce sable recouvre un horizon terrestre organique provenant du sol enfouit lors de la transgression marine récente. Les fragments de lignine et les aiguilles de conifères trouvés dans ce sol ont été datés au carbone 14 et auraient entre 713 ± 32 et 854 ± 61 ans (Barnett et al., 2017). L'épaisseur et la superficie de cet horizon sont mal connues mais peuvent atteindre des épaisseurs de 30 à 40 cm sur le haut de plage et semblent s'arrêter au niveau du bas de plage, où l'horizon a certainement été érodé durant les événements de tempêtes et le retrait des

glaces hivernales (Juneau, 2012). Cet horizon, dit organique, est riche en carbone organique particulaire (19,6%; Sirois et al, 2018). Le grès de l'aquifère est pour sa part composé de sable plus fin (~100 µm) de couleur rouge-orangé, principalement des silicates et aluminosilicates, parfois recouverts d'oxyde de fer. La matière organique dissoute des eaux souterraines de la plage a été caractérisée et les indices optiques suggèrent des molécules de haut poids moléculaires et possédant une aromaticité liée aux acides humiques (Couturier et al., 2016). De plus, l'analyse des signatures isotopiques en  $^{13}\text{C}$  du POC et du DOC ont révélées des signatures similaires, fortement appauvries (autour de -22‰) suggérant que le DOC serait issu de la dégradation/dissolution du carbone contenue dans le paléosol forestier (Sirois et al., 2018).

À notre connaissance, seulement quatre études s'intéressent à la fois à la dynamique du DIC et à celle de l'alcalinité dans les estuaires souterrains. Trois d'entre elles sont dans des estuaires subtropicaux en Australie, soit Sadat-Noori et al. (2016), Stewart et al. (2015) et Cyronak et al. (2013). La quatrième est en Chine dans l'estuaire de la rivière Jiulong (Wang et al., 2015). Plus récemment, Charbonnier et al. (2022) se sont intéressés à l'origine et l'évolution saisonnière du DIC dans les plages dynamiques et macrotidales de la façade Atlantique française. Notre étude est donc la première à s'intéresser non seulement à la quantité, mais également à la provenance du DIC et de l'alcalinité dans une plage boréale pauvre en carbonate, mais également la seule à aborder les rôles en tant que source ou puits de  $\text{CO}_2$  de ce type de milieu transgressif où une hausse du niveau marin de 0,5 à 1.50 m, est prévue pour l'horizon 2100 (Bernatchez et al, 2020).

## OBJECTIFS

Les plages sont des environnements peu documentés dans la littérature comparativement à d'autres systèmes côtiers comme les estuaires, les mangroves ou encore les barrières de corail. Il apparaît donc primordial aujourd'hui de bien comprendre le fonctionnement « chimique » de ces écosystèmes côtiers et leur rôle en tant que « puits » ou « source » de CO<sub>2</sub>. Deux grandes questions sont au cœur de mon projet de recherche soit 1) quel est le rôle des plages dans le transfert de CO<sub>2</sub> vers l'océan et 2) les plages sont-elles des sources de carbone inorganique pour l'océan et/ou pour l'atmosphère ?

Ce projet de maîtrise vise donc à **déterminer le rôle des décharges d'eau souterraine dans le transfert de carbone inorganique dissous à l'océan côtier**. Plus spécifiquement, les objectifs sont :

- 1. Identifier et quantifier les sources de carbone inorganique dissous et d'alcalinité qui transitent de l'aquifère vers l'océan à travers les sédiments perméables d'une plage;**
- 2. Détailler les mécanismes biogéochimiques qui produisent du DIC et de l'alcalinité dans l'estuaire souterrain.**

## PERTINENCE DE LA RECHERCHE

Le golfe du Saint-Laurent est une zone économiquement riche parlant (Dufour & Ouellet, 2007), mais également en biodiversité. Depuis les 80 dernières années, les études démontrent qu'il y a une dégradation de sa qualité par l'augmentation de zones sévèrement hypoxiques (OD < 30%) notamment dans les eaux profondes. Durant la même période, le pH des eaux profondes de l'estuaire a aussi diminué de 0,2 à 0,3 unité, ce qui est 4 à 6 fois plus important que ce qui est attribuable au transfert de CO<sub>2</sub> atmosphérique (Mucci et al., 2011). La diminution de la teneur en oxygène, la diminution du pH et l'augmentation du carbone inorganique dissous (DIC) ont un point en commun : la dégradation de la matière organique (MO) par les micro-organismes. La concentration maximale en protons et en DIC correspond au minimum de la concentration en oxygène. Cette diminution du pH entraîne une sous-

saturation du milieu par rapport à la calcite et l'aragonite, ce qui peut être problématique pour les nombreuses espèces benthiques calcifiantes présentes dans l'estuaire (Christen et al., 2013; Fabry et al., 2008). Le rôle des milieux côtiers et des rivières dans le budget de carbone aux eaux côtières dans le Saint-Laurent, et ailleurs dans le monde, n'est pas encore bien défini, car encore difficilement quantifiable (Cai, 2011). Néanmoins, de récentes études tendent à montrer que les estuaires de surface sont des sources faibles de CO<sub>2</sub> à l'atmosphère (Dinauer & Mucci, 2017). Dans le contexte où le CO<sub>2</sub> anthropique et son transfert à l'interface air-eau ne seraient pas la seule source de DIC dans l'estuaire du Saint-Laurent (Mucci et al., 2011), il devient nécessaire de quantifier les autres sources possibles de DIC à l'océan côtier. C'est pourquoi l'étude des estuaires souterrains qui mettent les eaux souterraines, douces et souvent enrichies en carbone inorganique, en contact avec les eaux marines, salées et bien oxygénées, est importante dans l'optique où ses systèmes sont de véritables réacteurs biogéochimiques producteurs de DIC (Slomp & Van Cappellen, 2004)

Par cette recherche, j'ai souhaité élargir et apporter plus de connaissances sur les mécanismes réactionnels dans les sédiments perméables ainsi qu'explorer leurs effets sur le système des carbonates. Ce système qui regroupe le CO<sub>2</sub>, l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et le carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), est un système clé dans la chimie du carbone inorganique et nécessite d'être bien caractérisé pour quantifier correctement les flux de carbone à l'interface continent-océan.

#### **CONTRIBUTION DE L'AUTEUR ET PUBLICATIONS**

Ce mémoire présenté sous forme d'article scientifique intitulé « *Subterranean estuary as a source of acidified submarine groundwater discharge to coastal ocean* », fut rédigé par moi-même puis révisé et corrigé par Gwénaëlle Chaillou. Cet article sera soumis prochainement.

Les données présentées dans ce mémoire proviennent principalement de la campagne d'échantillonnage qui s'est déroulée du 30 mai au 14 juin 2015 menées par ma directrice de recherche, Gwénaëlle Chaillou. J'ai effectué la majeure partie des analyses chimiques à



l'UQAR. Les données de fer et de DOC ont été produites par ma collègue et seconde autrice, Maude Sirois. À moins d'indication contraire, j'ai également produit toutes les figures et les tableaux présentés dans ce mémoire.

Certaines données mentionnées dans cet article proviennent de la campagne d'échantillonnage de 2013 à laquelle je m'étais jointe et pour lesquelles j'ai participé à la production d'articles scientifiques. Le premier porte sur la transformation des espèces azotées en se basant sur la distribution verticale et horizontale des nitrates, des nitrites, de l'ammonium, de l'azote organique dissous et de l'azote total dissous de 2011 à 2015 sur la plage de la Martinique aux Îles-de-la-Madeleine (Couturier, M., Nozais, C., Rao, A., Tommi-Morin, G., Sirois, M., and Chaillou, G. (2017) Nitrogen transformations along a shallow subterranean estuary, *Biogeosciences* 14, p.3321-3336.). J'ai participé à cet article pour les campagnes d'échantillonnages de 2012 et de 2013 en plus de l'analyse chimique de certaines des données telles que les nitrites, nitrates et l'ammonium. J'ai également contribué à la révision finale. Dans mon projet de recherche, cet article m'a permis de mieux comprendre la contribution du cycle de l'azote en tant que source de DIC et d'alcalinité et m'a permis de me concentrer davantage sur les autres processus en place dans la plage d'étude.

Le second porte sur les flux et les décharges d'eau souterraine (Chaillou G., Lemay-Borduas F., Larocque M., Couturier M., Biehler A., Tommi-Morin G. (2018), Flow and discharge of groundwater from snowmelt-affected sandy beach, *Journal of Hydrology*, 557, p.4-15). Cet article s'intéresse à la vitesse et à la quantification des décharges d'eau souterraine à l'aide des isotopes stables de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$ ) et de l'activité en radon 222, dans l'estuaire souterrain de la plage de la Martinique aux Îles-de-la-Madeleine. J'ai contribué à cet article pour l'échantillonnage et une partie des mesures *in situ* du radon 222 lors de la campagne de 2013 en plus d'en faire la révision avant qu'il soit soumis. Ma contribution à cet article m'a permis d'avoir une meilleure connaissance des forçages en place dans la plage et de la dynamique hydrologique qui y a lieu.

Mon projet d'étude a été présenté sous format d'affiche scientifique lors de l'assemblée générale annuelle de Québec Océan qui a eu lieu les 11 et 12 novembre à Québec en 2015.

Un autre poster du projet a été produit dans le cadre du colloque de vulgarisation scientifique « La nature dans tous ses états » le 11 mars 2016. De plus, j'ai eu la chance de participer à l'organisation générale d'un colloque international, l'*International Estuarine Biogeochemistry Symposium* qui a eu lieu du 4 au 7 juin 2017 à Rimouski.

**ARTICLE**  
**LES ESTUAIRES SOUTERRAINS: SOURCE DE DÉCHARGE D'EAU**  
**SOUTERRAINE ACIDE À L'OCÉAN CÔTIER**

**RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE**

Dans cette étude, nous nous concentrons sur les processus biogéochimiques qui produisent à la fois du carbone inorganique dissous (DIC) et de l'alcalinité totale (TA) le long d'un estuaire souterrain subarctique (STE) situé dans le golfe du Saint-Laurent (Île-de-la-Madeleine, Qc, Canada) dans le but d'évaluer les flux DIC et TA ainsi que le pouvoir tampon des eaux souterraines exportées vers les eaux côtières. Le DIC et TA ont un comportement non conservatif dans le gradient de salinité révélant la présence de réactions d'oxydo-réduction qui contrôlent à la fois leur production et leur consommation le long du trajet d'écoulement des eaux souterraines. À partir d'une analyse détaillée de réactions diagénétiques sélectionnées, nous montrons que le cycle du fer joue un rôle clé dans la production de DIC dans les eaux souterraines douces ou de faible salinité. Dans les eaux salines, c'est la précipitation des minéraux sulfurés qui neutralise l'acidité produite par le CO<sub>2</sub> métabolique, lorsque des sulfates sont disponibles. De plus, la dégradation du carbone organique, libéré d'un ancien sol forestier enfoui, favorise des conditions de faibles valeurs de pH (5,9-7,2) et la production d'alcalinité non carbonatée (NCA) qui contribue à plus de 30 % du TA. La pCO<sub>2</sub> dans les eaux souterraines du STE, calculée à partir du couple DIC-pH, variait de quelques ppm à 16000 ppm, et était marquée par un fort gradient en surface qui se traduisait par un flux de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère de l'ordre de 310 mol m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>. En se basant sur le flux de Darcy et les concentrations moyennes de DIC et d'alcalinité carbonatée ( $A_c = TA - NCA$ ) dans la zone de décharge, les flux exportés vers les eaux côtières ont été estimés à 1,43 et 0,70 mol m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> pour le DIC et l' $A_c$ , respectivement. Bien qu'une grande partie du CO<sub>2</sub> s'échappe vers l'atmosphère durant le trajet des eaux souterraines, le flux de DIC des SGD est toujours supérieur au flux d' $A_c$ , ce qui indique que les SGD réduisent la

capacité tampon des eaux côtières. Cette étude à l'échelle d'un site spécifique démontre l'importance des réactions diagénétiques et des processus de reminéralisation de la matière organique sur les paramètres du système carbonaté dans le STE. Ces résultats soulignent que les STE subarctiques pourraient être des points chauds d'évasion de CO<sub>2</sub> qui devraient être pris en compte dans les budgets carbonés.

Cet article intitulé « *Production and fluxes of inorganic carbon and alkalinity in a subarctic subterranean estuary* » a été rédigé par moi-même et révisé par la professeure Gwénaëlle Chaillou. Les données issues de cette étude ont été présentées sous forme de présentation orale lors de 3 congrès internationaux et 2 congrès nationaux :

**G. Tommi-Morin**, G. Chaillou (2018), Inorganic carbon chemistry in the groundwater–ocean continuum, Goldschmidt conference, 12-17 Août, Boston, USA

**G. Tommi-Morin**, G. Chaillou, A. Rao, M. Sirois (2017), DIC : Sources and Dynamics in a Subterranean Estuary, 14th International Estuarine Biogeochemistry Symposium, 4-7 juin 2017, Rimouski, Canada

**G. Tommi-Morin**, G. Chaillou, A. Rao, M. Sirois (2017) Sources and Fate of DIC in Subterranean Estuary, ASLO 2017 Aquatic Sciences Meeting, 26 février-3 mars 2017, Hawai'i, USA

**G. Tommi-Morin**, G. Chaillou, A. Rao (2016). Les plages de sédiments perméables, source de carbone inorganique à l'océan côtier. Assemblée Générale Annuelle Québec-Océan. 8-9 Novembre, Rimouski, Canada

**G. Tommi-Morin**, G. Chaillou, A. Rao (2016). Les plages de sable, source de carbone à l'océan côtier? Congrès Eau Terre Environnement de l'INRS. 4-6 Novembre, Québec, Canada

## **SUBTERRANEAN ESTUARY AS A SOURCE OF ACIDIFIED SUBMARINE GROUNDWATER DISCHARGE TO COASTAL OCEAN**

Gwendoline Tommi-Morin<sup>1,3</sup>, Gwénaëlle Chaillou<sup>1,2</sup>

<sup>2</sup>Institut des Sciences de la Mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, 310 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, Canada G5L 3A1

<sup>3</sup>Université du Québec à Rimouski, Département de biologie, chimie, géographie, 300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec, Canada, G5L /A1

### **Abstract**

In this study, we focus on the biogeochemical processes that produce both dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) along a subarctic subterranean estuary (STE) located in the Gulf of St. Lawrence (Magdalen Island, Qc, Canada) in order to evaluate the DIC and TA fluxes as well as the buffering capacity of the exported groundwater to coastal water. DIC and TA behave a non-conservative mixing that unveils the occurrence of internal redox reactions that control both their production and consumption along the groundwater flow path. Based on a detailed analysis of selected diagenetic reactions, we show that, whereas iron cycling plays a key role in the production of DIC in fresh and low salinity groundwaters, the precipitation of sulfide minerals neutralizes the acidity produced by the metabolically produced CO<sub>2</sub>, in saline groundwater where sulfate is available. In addition, the metabolism of organic carbon, released from old buried forest soil, supports low pH conditions (5.9-7.2) and the production of non-carbonate alkalinity (NCA) that contributes to more than 30% of TA. The STE *p*CO<sub>2</sub>, computed from the DIC-pH pair ranged from a few ppm to 16,000 ppm, marked by a strong upward gradient that results in a CO<sub>2</sub> evasion rate of 310 mol m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> to the atmosphere. Based on Darcy flow and the mean concentrations of DIC and carbonate alkalinity ( $A_c = TA - NCA$ ) in the discharge zone, fluxes derived from submarine groundwater discharge were estimated at 1.43 and 0.70 mol m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> for DIC and  $A_c$ , respectively. Despite a major part of the metabolic CO<sub>2</sub> being lost along the groundwater flow path, the SGD-derived DIC flux was still greater than the  $A_c$  flux, implying that groundwater discharge reduces the buffering capacity of the receiving coastal waters. This site specific-scale study demonstrates the importance of diagenetic reactions and organic matter remineralization processes on carbonate system parameters in STE. These results highlight that subarctic STEs could be hot spots of CO<sub>2</sub> evasion that should be considered in carbon budgets.

## Introduction

At the land-sea interface, subterranean estuaries (STEs) of unconfined coastal aquifers are important biogeochemical reactors where solutes, of both marine and terrestrial origin, are rapidly transformed and released to adjacent coastal embayment. Over the last decades, numerous field investigations have highlighted that STEs are a major source of nutrients and carbon to coastal waters (Anschutz et al., 2009; Moore, 2010; Robinson et al., 2018) and possibly an overlooked driver of both coastal eutrophication and acidification (Kwon et al., 2017; Liu et al., 2017; Maher et al., 2013; Santos & Eyre, 2011). Carbonate dissolution/precipitation (Cyronak et al., 2013) and organic matter remineralization (Chaillou et al., 2014; Dorsett et al., 2011; Liu et al., 2014; Pain et al., 2019) along the groundwater flow path control the subsurface dissolved organic carbon (DIC) production/consumption in groundwater.

How submarine groundwater discharge (SGD)-derived fluxes influence receiving seawater-buffering capacity is still poorly understood. Reports of both groundwater DIC and total alkalinity (TA) are sparse in the literature and, when available, are mainly from tropical and temperate coastal regions (see the compilation in Sadat-Noori et al. (2016) and Robinson et al. (2018)). In coral lagoons, mangrove and wetland systems, SGD have been reported to be a source of acidity (Santos et al., 2011; Wang et al., 2014, 2015). At these sites, high DIC concentrations coupled to low TA in coastal groundwater induced a pH drop in receiving seawaters. For example, in Waquoit Bay (USA) Liu et al. (2017) showed that, whatever the season, the production of DIC was always higher than the production of TA in the STE, and mainly supported by subsurface biogeochemical and organic matter remineralization processes. Whereas the production of DIC was associated to aerobic oxidation and denitrification, the re-oxidation of metabolites, such as reduced iron, would act as a sink for TA. The export of groundwater with a TA to DIC ratio lower than 1 reduces the CO<sub>2</sub> buffering capacity of receiving seawater, and then acts as a source of acidity. In contrast, at Hwasun Bay of Jeju Island, a volcanic island under oligotrophic conditions, the protonation of sediment along the groundwater flow path led to CO<sub>2</sub> degassing and the discharge of alkalified groundwater (e.g. TA/DIC>1; Lee & Kim (2015)). More recently, Charbonnier et

al. (2022) also reported strong aerobic mineralization along the groundwater pathway that led to CO<sub>2</sub> degassing and alkalified SGD (Truc-Vert, SW France). These contrasting results highlight the complexity of the behavior of carbonate systems parameters in STE and the necessity of site specific-scale studies to characterize and quantify SGD-derived fluxes of DIC and alkalinity.

Such a quantification is especially crucial for STEs in the North because subarctic and Arctic 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 addition, some of these regions are more exposed to the risk of future relative sea-level rise, like the Atlantic coast of North America (Slangen et al., 2014). For example, the Magdalen Islands, in the southern sector of the Gulf of St. Lawrence, eastern Canada (figure 7a), show higher than global average rates of relative sea-level rise that led to the submersion and burial of forest soil horizons in the intertidal zones (Barnett et al., 2017). These buried organic-rich horizons greatly impact on the STE dissolved organic matter (DOM) budget and SGD-derived organic carbon fluxes (Beck et al., 2007; Couturier et al., 2016; Linkhorst et al., 2017; Seidel et al., 2014; Sirois et al., 2018). The leaching of organic-rich horizon affects the remineralization rates and thus the production or consumption of both DIC and TA. In addition, the presence of weakly acidic functional groups associated with terrestrial organic matter also affects the acid-base properties of seawater: the release of protons lowers pH and forms bases that contribute to TA (Cai et al., 1998; Hunt et al., 2011). This non-carbonate alkalinity (NCA), if not taken into consideration, will generate errors in carbonate parameters calculations when TA is used as an input parameter in speciation calculations.

In this study, we carry out an in-depth analysis of carbonate system parameters in a subarctic STE in the Magdalen Islands. The STE intercepts an old buried forest soil along its flow path. Groundwater was sampled along the STE, carbonate system parameters (pH, TA and DIC) were measured, and speciation calculations carried out. We first assess the impact of organic matter and NCA on TA and other carbonate parameters, with a specific focus on pCO<sub>2</sub> calculations. We then explore the sources and the distribution of DIC, CO<sub>2</sub>, carbonate and non-carbonate alkalinity as well as redox-sensitive species along the groundwater flow

path. Relevant diagenetic reactions and their stoichiometric relationships are considered to guide a quantitative interpretation of the field measurements. Finally, we estimate the release rate of  $\text{CO}_2$  to the atmosphere and, based on Darcy law, we calculate SGD-derived fluxes of DIC and carbonate alkalinity to nearshore water. Results of this study allow establishing a STE carbon budget and assessing whether subarctic STEs are sources or sinks of inorganic carbon to nearshore waters.

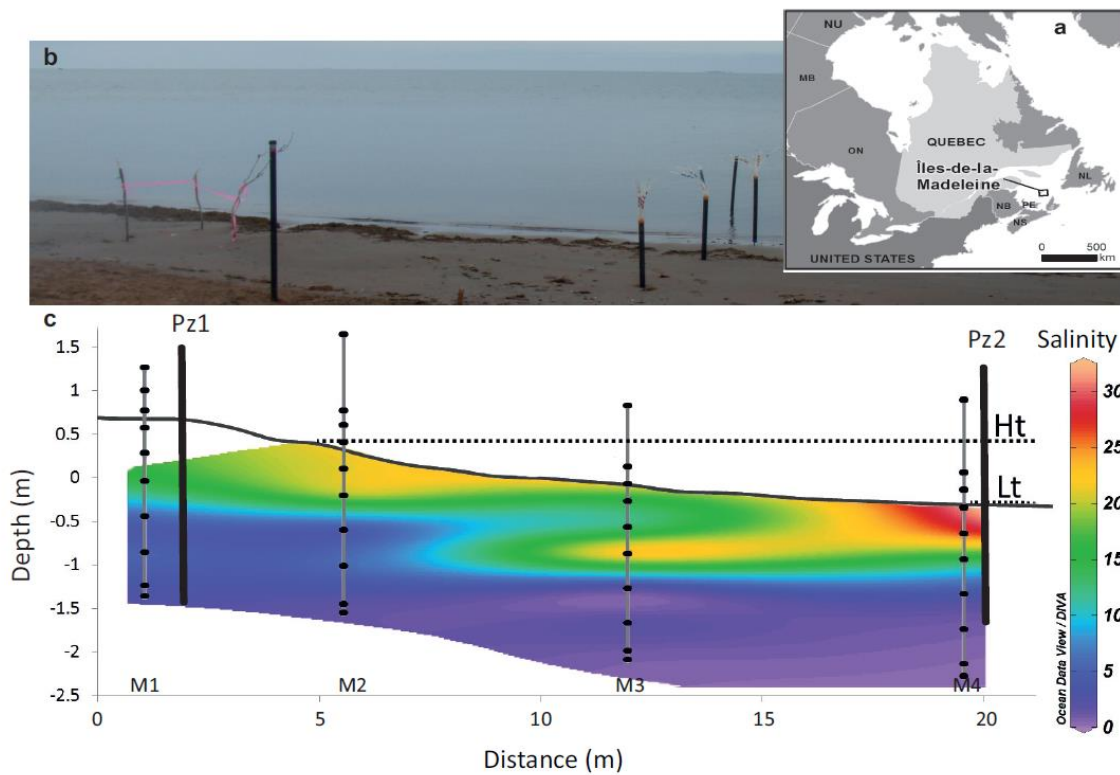


Figure 7- A) Location of the Magdalen Archipelago in the southeastern part of the Gulf of St. Lawrence River; B) View of the Martinique Beach and the studied cross-shore transect in the intertidal zone of the beach; and C) the cross-sections of the transect showing the topography and distribution of practical salinity. Contour line was determined by linear interpolation in Ocea Data View software. Black dots refer to groundwater sampling points and vertical black lines, labelled Pz1 and Pz2, represent the position of piezometers. Depth was reported relative to the mean sea level (0m) and was determined from DGPS measurement. The position of the high tide and low tide marks (Ht and Lt) were also reported.



## Methods

### *Hydrostratigraphical context of the studied STE*

The Martinique Beach is located on the main island of the Magdalen Archipelago in the Gulf of St. Lawrence (Quebec, Canada; figure 7a). This archipelago is located in the Maritimes Permo-carboniferous Shelf Bassin (Brisebois, 1981) where the main aquifer is mainly composed of sandstones from the Permian Inferior period (the Cap-aux-Meules Formation). At the seaward boundary of this aquifer, the Martinique Beach originates from a recent transgression sequence. The archipelago currently experiences rates of relative sea-level rise that are higher than the global average, ranging between 1.3 and 2.0 mm for the past 2000 years (Barnett et al., 2017). This rapid rise buried the unconfined Permian sandstone aquifer, which is now covered by intertidal sandy sediment. It consists of a ~50 cm thick layer of eolian sand with an average grain size of ~300  $\mu\text{m}$  that is mainly composed of quartz (95%) mixed with silt (<5%) with no trace of carbonate minerals, as revealed by an energy dispersive x ray spectrometer analysis (EDS; INCA X Stream, Oxford Scientific; Chaillou et al. (2014)). The underlying Permian sandstone aquifer consists of fine red-orange sands (~100  $\mu\text{m}$ ) composed of iron-oxide coated silicate and aluminosilicate (Chaillou et al., 2014). Carbonate minerals are absent in this layer. At the top of the sandstone aquifer, there is a fragmented organic rich layer, mainly composed of terrestrial plant detritus formed between a calibrated age of 854(+/-61) and 713(+/-32) cal BP, as revealed by  $^{14}\text{C}$  dating of lignose fragments and conifer needles (Barnett et al., 2017). The thickness and the extent of this organic rich horizon is not known. At the top of the beach, it is 30 to 40 cm thick, but in the intertidal zone, the horizon thins to a 5 to 10 cm thick of highly degraded and undifferentiated black organic horizon.

Several recent studies have focused on estimating groundwater flows (Chaillou et al., 2016, 2018). The shallow STE releases both fresh groundwater and recirculated seawater to the coastal water. Based on a radon mass balance model performed in the nearshore waters and on a time series of piezometric levels, the authors estimated that the total water flux at the shoreline was about  $0.040 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  in June 2013. More than 50% of this water flux was composed of fresh groundwater originating from the thawing snow pack.

### ***Water table levels and hydrogeological properties***

Two piezometers equipped with pressure sensors were installed in a 22 m transect perpendicular to the beach front (figure 7c). The first piezometer was located at few meters above the high tide mark (Pz1) and the second one was located further offshore, at the mean low tide mark (Pz2). The piezometers were made from 38 mm ID PVC pipes sealed at the base and equipped with 0.4 m long screens at the bottom end. Piezometers extended ~2 m below the beach surface so that the bottom end would always be below the water table. Automated level loggers (Hobo U20 001) recorded groundwater levels every 10 minutes during 14 days, from June 3<sup>rd</sup> to June 17<sup>th</sup> 2015. Time series were corrected for barometric pressure from a barologger located Chaillou et al. (2018) provided a mean hydraulic conductivity of  $11.4 \text{ m d}^{-1}$  in the unsaturated surficial sands.

### ***Samples collection***

Water samples were collected during the neap tide period between June 3<sup>rd</sup> and June 17<sup>th</sup> 2015. During this period, the water table was high and the aquifer was recharged by the thawing snow pack. A 20 m transect of multi-level groundwater samplers were inserted perpendicular to the shoreline (figure 7b and c). The multi-level samplers were designed to collect water at different depths from a few centimeters to almost 2 m below the beach surface. Groundwater was continuously pumped with a peristaltic pump into an on-line flow cell where temperature, pH (at NBS scale), oxidation-reduction potential and practical salinity ( $S_p$ ) were monitored using a calibrated YSI 600QS multiparametric sonde. After the sonde signals stabilized, groundwater samples were filtered through  $0.2 \mu\text{m}$  Whatman Polycap 75S filters and acidified with metal free nitric acid to a  $\text{pH} < 2$  in polypropylene tubes for total dissolved iron (Fe), manganese (Mn) and calcium (Ca) analyzes. The acidified samples were stored at  $4^\circ\text{C}$ . Samples for  $\text{NH}_4^+$  analyzes were stored in acid-washed polyethylene tubes that were rapidly frozen for later analysis. Samples for dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA) and methane ( $\text{CH}_4$ ) measurements were collected by filling 60 mL glass bottles with no headspace, to which 0.2 mL of saturated  $\text{HgCl}_2$  solution was added, sealed with teflon rubbers and crimping aluminum caps and stored in the dark at room temperature. Samples for sulfide analyzes were taken in 50 mL glass vial.

Before closing the tubes, 0.5 mL of a zinc acetate 2N solution was added and tubes were then stored at room temperature. The sulfide analyses were done over the next week. The inland groundwater and seawater were systematically sampled. Samples from the Permian sandstone aquifer were collected as described above from private and municipal wells located 50 to 2 000 m inshore from the multi-level sampler transect. Seawater samples were collected 500 to 1 000 m offshore in Martinique Bay. The seawater samples were collected from a small boat using a submersible pump connected to an on-line flow cell as described above.

### *Analytical methods*

DIC was analyzed using a flow injection analysis (FIA) technique based on the method proposed by (Hall & Aller, 1992). Briefly, a gas permeable membrane is used to move  $\text{CO}_2$  from acidic reagent streams to a basic receiving stream and conductivity detector. The calibration was done using a reagent grade sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) solution, and the conductivity response was linear for samples having DIC concentrations from 0.2 to 20  $\text{mmol kg}^{-1}$  with the precision of  $\sim 0.5\%$ . Total alkalinity (TA) was analyzed potentiometrically with Gran end-point determination. The latter analysis was performed on 1 mL samples with a micro burette and 0.02N HCl solution, standardized with the Dickson Batch 122 standard reference material. The accuracy was better than 0.2%. The methane was analyzed at the EPOC laboratory at Bordeaux University (France) by creating a 10 mL headspace of  $\text{N}_2$  in the sampling bottle. The samples were vigorously shaken to equilibrate the gas and water phases. After this equilibration for 10 to 12 hours, gas phases was taken up by a gas tight syringe and inject to a gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID), as described by Abril et al. (2007). The methane concentrations were calculated using the respective volumes of water and headspace in the vial, and the solubility coefficient of methane of Yamamoto et al. (1976) as a function of temperature and practical salinity. The accuracy of this method was better than 5%. The sulfide concentrations were determined using the Cline method using solutions of 1  $\text{g kg}^{-1}$  of diamine and 1.5  $\text{g kg}^{-1}$  of ferric chloride at 1  $\text{g kg}^{-1}$ . A working reagent volume of 4 ml was added to each sample. After 20 minutes of reaction, samples were analyzed using a spectrophotometer at 670 nm with a 10 cm optical path. The instrument was calibrated using a sodium sulfide solution prepared with nitrogen

purged in distilled water ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) under inert atmosphere. The solution was standardized iodometrically. Precision of this method is about 3%. Total dissolved Fe, Mn and Ca concentrations were analyzed in acidified and refrigerated samples with a Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (4200 MP-AES from Agilent Technologies) at wavelengths of 371.993, 403.076, and 396.848 nm respectively for Fe, Mn and Ca. The precision was <1% for the three elements.

### ***Data processing and calculations***

#### *Darcy's flow at the shoreline*

Tidal propagation in the Martinique Beach STE was recently studied by combining Darcy law and cross correlation analysis (Chaillou et al., 2018). Here, we only focus on the evaluation of Darcy flow at the shoreline. By assuming that the hydraulic gradient component parallel to the coastline was null, groundwater flows in the STE ( $q$ ;  $\text{cm d}^{-1}$ ) were calculated according to equation 7:

$$q = K \text{grad}(h) \quad [\text{Eq. 7}]$$

where  $K=11.4$  (+/- 4.4)  $\text{cm d}^{-1}$  is the mean hydraulic conductivity measured by Chaillou et al. (2018). To convert these results to volumetric fluxes, which is the discharge per unit width of the aquifer ( $Q$  in  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ), the cross sectional flow area was determined as previously explained by Chaillou et al. (2018). Briefly, based on the Ghyben–Herzberg and Glover relationship, the top 3.2 m of the aquifer at the top of the discharge zone (near Pz1) is assumed fresh, except for the narrow surficial recirculation cell. The length of the shoreline, determined using global positioning system, is equal to 1200 m. The cross sectional flow area is 9 240  $\text{m}^2$ . Assuming a uniform hydraulic conductivity ( $K$ ) and an isotropic shallow aquifer all along the 1 200 m of shoreline,  $Q$  is calculated every 10 minutes (figure 8) and a mean  $Q$  value is calculated.

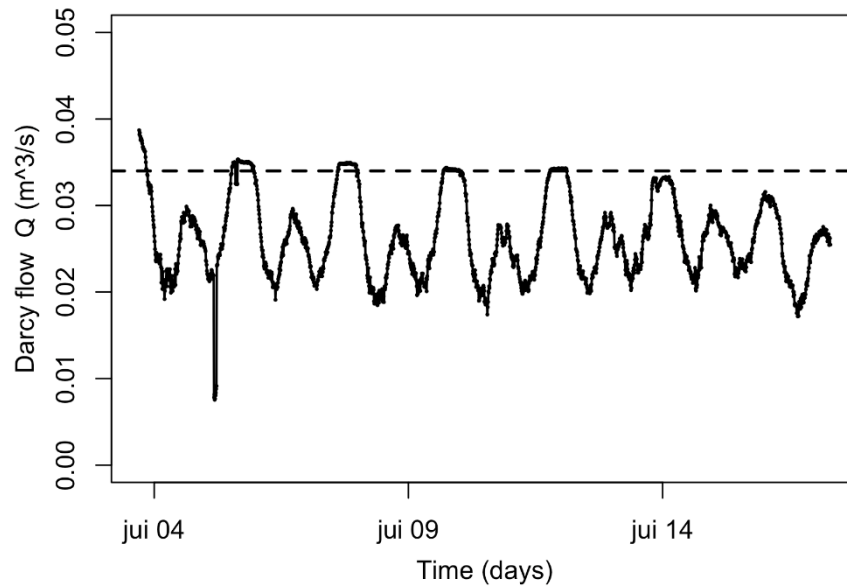


Figure 8- Time series of Darcy flow measured computed from head gradients between Pz1 and Pz2. The dashed line is the mean maximal Q value calculated over the 14-day study.

#### *Total alkalinity and non carbonate alkalinity*

A mixture of inorganic and organic bases and acids make up the total alkalinity (TA). It is calculated as follows equation 8:

$$\begin{aligned}
 & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] \\
 & + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HS^-] + 2[S^-] + [NH_3^+] + [Org^-] - [H^+] - [H_3PO_4] \quad [Éq. 8]
 \end{aligned}$$

In seawater, TA is dominated by the carbonate species ( $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$ ) and borate. However, in freshwater where dissolved organic matter and fulvic acid concentrations are high, the non-carbonate fraction of TA (also labeled NCA for non-carbonate alkalinity) may be an important component of TA (Abril et al., 2015). In natural systems where the concentrations of organic matter are expected to be high, the quantification of NCA is then necessary to accurately estimate DIC speciation and CO<sub>2</sub> degassing fluxes. NCA can be estimated as the difference between TA measured by titration and TA calculated using the DIC-pH(NBS) pair (Hunt et al., 2011) in fresh and low salinity water samples. In brackish and seawater, Sp was also considered to integrate the contribution of borate to TA.

*Carbonate system calculation*

Measured pH(NBS), DIC, and TA were input to the R package “AquaEnv: An Aquatic Acid–Base Modelling Environment in R” (Hofmann et al., 2010) for experimental aquatic chemistry, a package focused on acidification and CO<sub>2</sub> air-water exchange adapted to marine, estuaries, and freshwater. The dissociation constants of carbonic acid (K1 and K2) used are from Millero et al. (2006) and have been calculated for the practical salinity and temperature ranges of our set of data. In 2013, the values of pH measured by the multiparametric sonde (pH at NBS scale) were compared to potentiometric pH electrode measurements calibrated using NIST traceable buffer solutions. The mean standard deviation for the samples (N=19) was 0.021 with no deviation for fresh and low salinity samples with Sp<5 and the highest deviation values for seawater samples with Sp>20. For the rest of the calculations, pH at NBS scale was transformed to free proton scale pH following the conversion of Roy et al. (1993) by considering the mean deviation of 0.021 for Sp>20 samples. The saturation states of waters with respect to calcite and aragonite ( $\Omega_{\text{cal}}$ , and  $\Omega_{\text{arag}}$ , respectively) as well as the NCA values and CO<sub>2</sub> concentrations were calculated. The NCA values were then subtracted from the TA to obtain the carbonate alkalinity ( $A_c$ ), and, finally,  $p\text{CO}_2$  was computed from the DIC-pH pair.

*Calcium anomalies*

Assuming that Ca behaves conservatively, we calculated a theoretical Ca content based on the two potential water mass end-members (e.g. inland groundwater and seawater) and the practical salinity. The  $\Delta\text{Ca}$  is the difference between the theoretical Ca content and the values of Ca measured in samples. Therefore, when  $\Delta\text{Ca}$  is positive, it is a sign of carbonate dissolution whereas when the  $\Delta\text{Ca}$  is negative, it is an indication of carbonate mineral precipitation.

## Results

### *Groundwater flow at the shoreline*

Hydraulic heads were used to compute hydraulic gradients along the STE and to calculate Darcy flow at the discharge zone. The flow was maximal at low tide and supported a mean maximal flow of  $0.038 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and it fell to minimum values at high tide with a mean flow of  $\sim 0.020 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , identical to the mean regional groundwater flow (see Chaillou et al. (2016) (figure 8). Based on the time series over the study period, we calculated a mean flow of  $0.034 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . This corresponded to an average shoreline flow of  $2.450 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$  over the 1200 m length of the beach, a value in the range of those previously reported at the same site (between 1.5 to  $3.1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ; see Chaillou et al. (2018) and to others microtidal STEs (table 2).

Table 2- Shoreline flow of different studies on microtidal subterranean estuaries

<i>Location</i>	<i>Shoreline flow (<math>\text{m}^3 \text{m}^{-1} \text{d}^{-1}</math>)</i>	<i>Authors</i>
<i>Waquoit Bay (Cape Cod) Massachusetts</i>	<i>4-5.6</i>	<i>Mulligan and Charette (2006)</i>
<i>Western Australia</i>	<i>2.5-8</i>	<i>Smith and Nield (2003)</i>
<i>Shelter Island, New York</i>	<i>0.4-17</i>	<i>Burnett et al. (2006)</i>
<i>Turkey Point, Florida</i>	<i>0.7-22</i>	<i>Santos et al. (2009)</i>

### *Biogeochemical results*

#### *Characteristics of the the end members*

Inland groundwater and seawater are two potential sources of DIC and TA into the STE. Based on the isotopic composition of water, Chaillou et al. (2018) confirmed the absence of additional domestic wastewater and runoff infiltration as sources of carbon. The  $S_p$  of inland groundwater collected in municipal and private wells averaged 0.30 with a temperature around  $7^\circ\text{C}$  (table 3). The pHs were slightly acidic with a mean value of 6.30.

DIC concentrations were  $\sim 0.90 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  accounting for  $\sim 50\%$  of total DIC. Calculated TA was  $\sim 1.78 \text{ mmol kg}^{-1}$ . The Ca concentration was low and close to  $0.20 \text{ mmol kg}^{-1}$  and, thus, the saturation state of the water with respect to the carbonate were close to 0, indicating carbonate mineral dissolution should be occurred in the groundwater. The  $p\text{CO}_2$  calculated based on the DIC-pH pair were higher than 17 000 ppm, indicating the groundwater was supersaturated with respect to the atmosphere. In the seawater samples, the  $S_p$  was around 33 and the temperature was approximately  $12^\circ\text{C}$ . The mean pH was 8.10 and DIC concentrations were  $\sim 2.26 \text{ mmol kg}^{-1}$ , leading to a calculated TA of  $2.10 \text{ mmol kg}^{-1}$ .  $\text{CO}_2$  concentrations were low, accounting for less than 1% of total DIC. The seawater calcium concentrations were  $10.63 \text{ mmol kg}^{-1}$ , slightly higher than the expected value at the corresponding salinity ( $9.69 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Seawater samples were largely oversaturated, indicating the precipitation of carbonate mineral should be occurred. The ORP values were all positive, consistent with the fact that the water column is well oxygenated in the Martinique Bay.

Table 3- Geochemical characteristics of inland groundwater and seawater used as end-members in the salinity-based mixing models. Mean values (and standard deviation) are reported. Note that carbonate parameters were calculated computed from the DIC-pH pair. n.d. no ORP data available for inland groundwater.

	<b>Inland groundwater</b>	<b>Seawater</b>
<i>2013-2015</i>	<i>N=6</i>	<i>N=3</i>
<b><math>S_p</math></b>	0.30 (0.30)	31.30 (0.09)
<b>T(<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	7.10 (0.40)	12.00 (1.00)
<b>pH(NBS)</b>	6.30 (0.20)	8.10 (0.20)
<b><math>A_c</math> (<math>\text{mmol kg}^{-1}</math>)</b>	0.455	2.10
<b>DIC (<math>\text{mmol kg}^{-1}</math>)</b>	0.90	2.26
<b>Ca (<math>\text{mmol kg}^{-1}</math>)</b>	0.20 (0.20)	10.63 (0.04)
<b><math>p\text{CO}_2</math> (ppm)</b>	17 561	440
<b><math>\Omega_{\text{calcite}}</math></b>	0.00	3.37
<b><math>\Omega_{\text{aragonite}}</math></b>	0.00	2.14
<b>ORP (mV)</b>	n.d.	236
<b>Mn (<math>\mu\text{mol kg}^{-1}</math>)</b>	1.70 (0.05)	0.00 (0.00)
<b>Fe (<math>\mu\text{mol kg}^{-1}</math>)</b>	3.20 (0.00)	3.30 (0.08)
<b><math>\text{NH}_4^+</math> (<math>\mu\text{mol kg}^{-1}</math>)</b>	0.010 (0.30)	0.80 (0.50)



### *Physico chemical features along the STE*

Variations of the physicochemical parameters (e.g.,  $S_p$ , T,  $pH_{NBS}$ , and oxygen saturation) along the groundwater flow path were previously reported (Sirois et al., 2018). Briefly,  $S_p$  ranged from  $\sim 0$  to 31 along the STE. The 2D cross section profile revealed the presence of fresh and low salinity groundwaters with  $S_p < 5$  in the deepest samples and in the landward part of the transect (figure 7c). In contrast, between the high and low tide marks,  $S_p$  was higher than 20 in a narrow recirculation seawater cell located in the first 0.3 m below the beach surface. The sharp  $S_p$  gradient observed along this recirculation cell is characteristic of a microtidal unconfined beach aquifer dominated by fresh groundwater discharge, where most of the STE is stratified and the tidal induced seawater recirculation limited to the surface (Heiss & Michael, 2014; Robinson et al., 2007). The pH ranged from 5.90 to 7.03 (figure 10a). The lowest values ( $5.90 < pH < 6.23$ ), which were lower than the pH measured in the inland fresh groundwater (e.g.,  $pH \sim 6.34$ , table 3), were measured in the middle of the intertidal zone, 1.2 m below the surface. The highest values ( $> 7.00$ ) were mainly measured at the high tide mark. Ca anomalies ( $\Delta Ca$ ) ranged from 5.2 to 3.9, but for most of the samples, it was null (figure 10b). The most positive  $\Delta Ca$  was at a single point associated to the lowest pH, approximately 1.2 m below the surface. The negative  $\Delta Ca$  were only observed in the first meter below the surface, mainly centered between M2 and M3.

### *Redox gradients along the STE*

Redox-sensitive species are plotted against  $S_p$  (figure 9). For the purpose of the discussion, we defined three zones of salinity: low ( $S_p < 5$ ), mid ( $5 < S_p < 20$ ) and high ( $S_p > 21$ ) salinity. As in surficial estuaries, the spatial distribution of parameters can be examined within a theoretical conservative mixing framework, where  $S_p$  is used as the conservative property and the composition of the two mixing end members (fresh groundwater and seawater) is assumed to be constant. The redox potential (ORP) ranged from +19 mV in the recirculation seawater cell (with a  $S_p = 22$ , in M3) to negative values ( $< 100$  mV) in the deepest part of the STE, where salinity was low ( $S_p < 5$ ; figure 9A). The most negative values were measured around the pH minimum point. Total dissolved Fe increased with  $S_p$  and were maximal at salinities between 15 and 20 (figure 9C). At higher salinities, concentrations

decreased. The concentrations of sulfides were highest in low salinity waters ( $S_p < 5$ , figure 9E) with values up to  $1.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (with one outlier at  $3.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) at the high tide mark. Concentrations decreased and remained relatively constant at salinities up to 5, with concentrations around  $0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ . Methane concentrations ranged from a few  $\mu\text{mol}$  to  $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (figure 9F). High  $\text{CH}_4$  concentrations were measured in mid ( $5 < S_p < 20$ ) and high salinity ( $S_p > 21$ ) waters. The highest concentrations were located in the recirculation seawater cell at M3. The concentrations of the redox-sensitive species in the STE exhibited non-conservative mixing along the groundwater flow path.

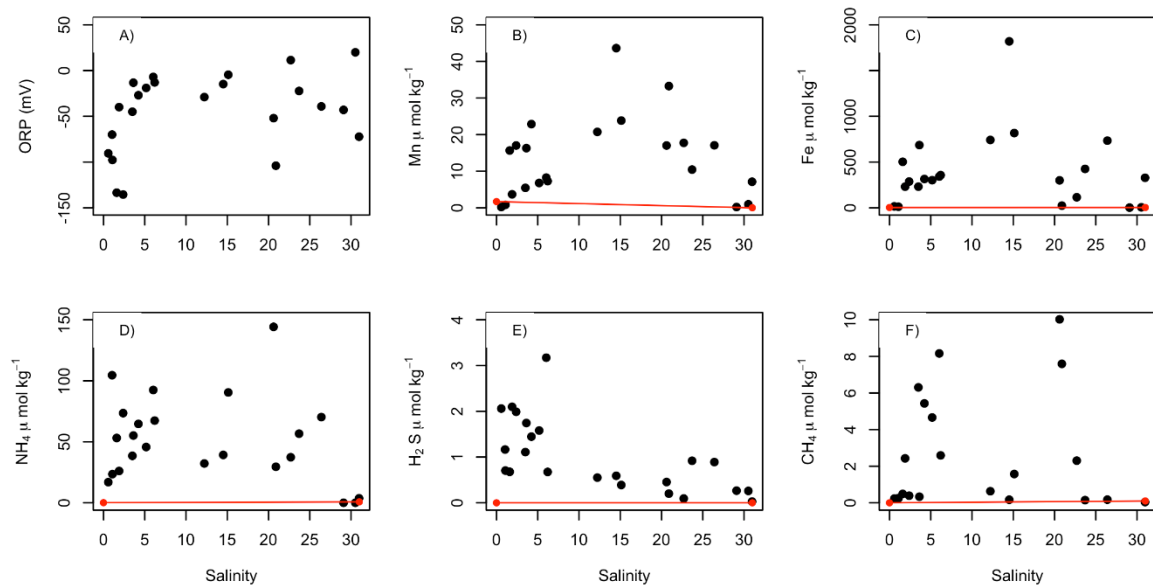


Figure 9- Distribution of redox-sensitive species along the practical salinity gradient in the STE. A) Redox potential, B) total dissolved Mn, C) total dissolved Fe, D) ammonia, E) sulfides and F) methane concentrations. Concentrations of redox-sensitive species in inland groundwater and seawater (in table 3) are also reported (red dots) and a conservative mixing line are drawn for each species (red lines).

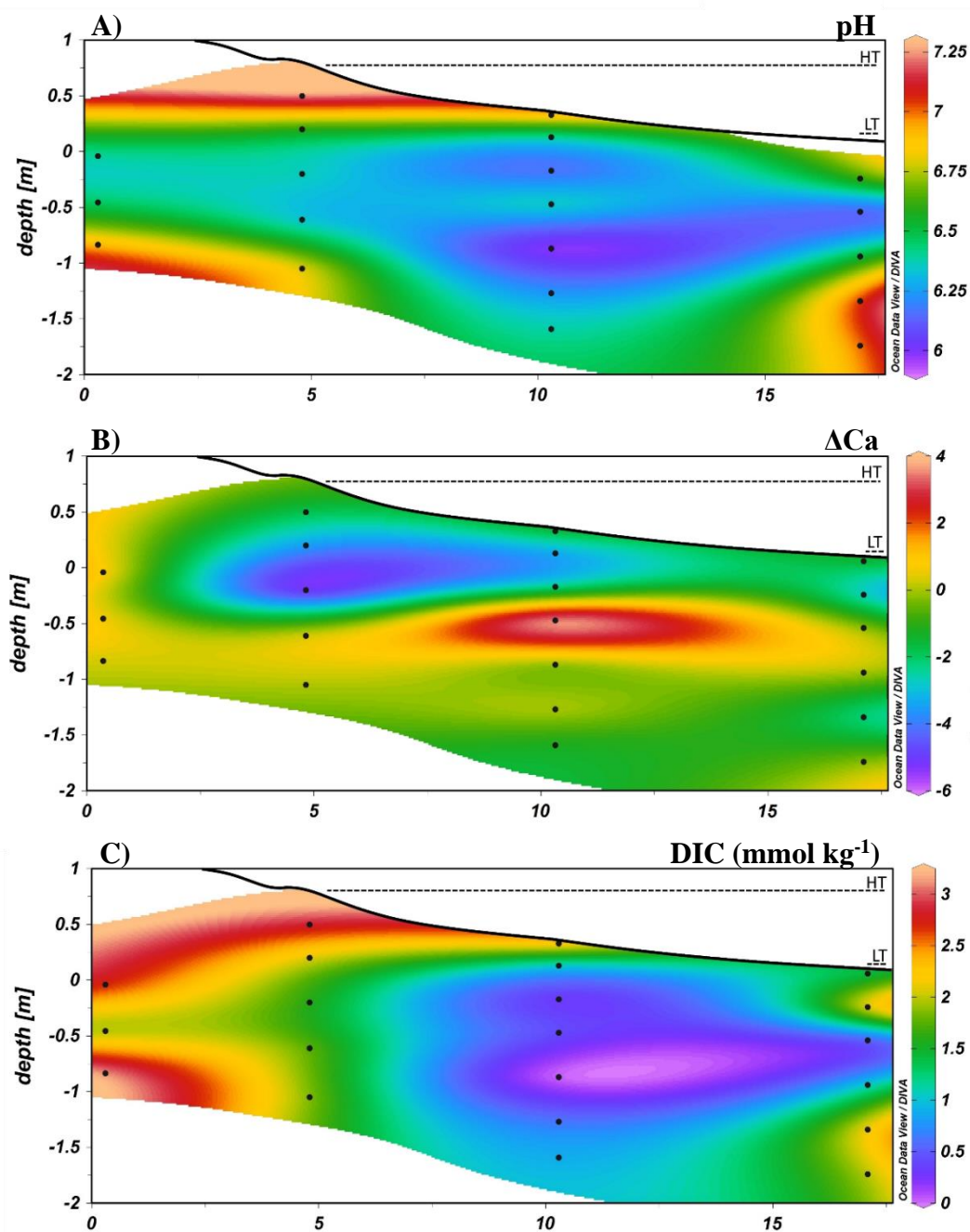


Figure 10- Cross-section of transect M1–M4 showing the topography and distribution of A) pH and B) calcium anomaly along the STE. The high tide (Ht) and low tide (Lt) marks were reported in dashed lines. Contour lines were determined by linear interpolation on Ocean Data View software that reproduced the empirical data set with a 0.95 confidence level. Depth was reported relative to the mean sea level (0 m) and was determined from DGPS measurements. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers.

*Carbonate parameters and saturation states of carbonate minerals*

Like the redox-sensitive species, both DIC and TA distributions showed a non-conservative mixing within the STE. DIC exhibited a wide range of concentrations, from below the limit of detection ( $<0.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) to  $3.0 \text{ mmol kg}^{-1}$  (figure 10C). The concentrations were high in low- ( $S_p < 5$ ) and high- ( $S_p > 21$ ) salinity groundwater reaching the highest concentrations at the top of the recirculation seawater cell (e.i. M2 and M3, figure 7C). The concentrations were lower in the middle of the intertidal zone, near the M3 sampler, with the lowest concentration associated to the lowest pH and the maximum  $\Delta\text{Ca}$ . The concentrations, however, were 2 to 5 times lower than previously reported by Chaillou et al. (2016) at the same site where DIC concentrations reached  $15 \text{ mmol kg}^{-1}$  in June 2013. Total alkalinity paralleled the DIC distribution. TA values ranged from 0.0 to  $2.8 \text{ mmol kg}^{-1}$  (figure 11B). Like DIC, the highest TA values were measured for low- and high- salinity groundwater and the lowest value was located at the pH minimum point. Inland fresh groundwater and seawater samples were all under saturated in respect to calcite and aragonite with  $\Omega$  values near 0. In the STE,  $\Omega_{\text{cal}}$  and  $\Omega_{\text{arag}}$  were also well below 1 all along the flow path (figure 11D). Saturation state was near 0 at low ( $S_p < 5$ , as in inland groundwater) to mid salinities, indicating that dissolution of carbonate minerals was possible. The  $\Omega$  values increased with high salinity groundwater and reached values near  $\sim 1$  at  $S_p > 30$ . The conditions are favorable to the precipitation of carbonate minerals only at or near the beach surface.

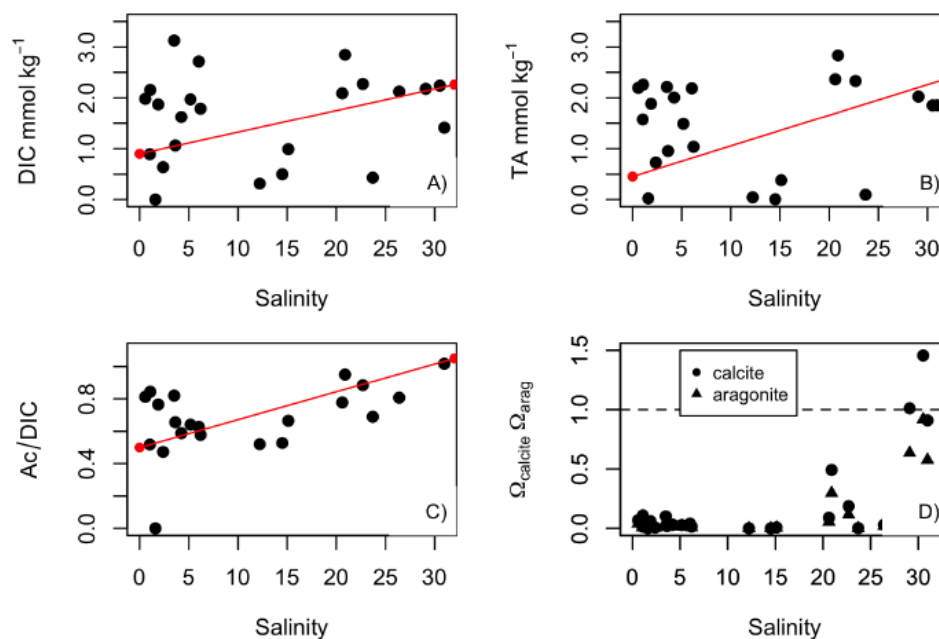


Figure 11- Distribution of carbonate parameters along the practical salinity gradient in the STE. A) DIC, B) TA, C) Ac/DIC, and D) saturation states of calcite and aragonite minerals. The theoretical mixing lines for DIC, TA, and AC/DIC between the inland groundwater and seawater samples are in red. In panel D, the dashed line represents the equilibrium state in respect to calcite and aragonite.

## Discussion

The distribution of redox-sensitive species and carbonate parameters in the Martinique Beach STE is not determined by a conservative mixing of inland groundwater and seawater, but unveils the occurrence of internal redox reactions that control both the production and consumption of DIC and TA. Physical forces that drive subsurface flow and residence times control the reactions and thus the chemical transformations in this transient biogeochemical zone (see Santos et al. (2012) and reference therein). Based on Darcy flow and assuming that the beach aquifer was isotropic, the flow velocity was estimated at between 30 and 40 cm d<sup>-1</sup>. The residence time, defined as the time-required groundwater to transit horizontally along the 20 m-long transect was therefore 50 to 66 days. This is likely an overestimate of the time spent in the subsurface because it excludes the vertical movement of the water mass under the effect of the piston flow by the vertical infiltration of seawater (Chaillou et al., 2018;

Martin et al., 2007). However, these residence times and the high organic carbon content are conducive to the development of anoxic processes, metabolite production, and the onset of a complex web of redox reactions. All these reactions can produce and consume DIC and TA and, therefore, can have a large impact on inorganic carbon fluxes to coastal water and atmosphere.

### ***The role of organic matter on the carbonate system***

In carbonate mineral rich aquifers, DIC, CO<sub>2</sub> and TA concentrations are generally high and generated by the acidic dissolution of carbonate minerals in the aquifer matrix (Cyronak et al., 2014). In siliciclastic systems, much of the dissolved inorganic carbon is generated by heterotrophic and autotrophic processes (Cai, 2003; Chaillou et al., 2016; Charbonnier et al., 2022; Pain et al., 2019). Irrespective, the origin and the reactivity of the organic matter (marine vs terrestrial) in the STE influence the production of these metabolites. Most studies have highlighted the importance of the marine organic matter, specifically in the recirculation cell where tides and waves continuously force seawater to infiltrate (Anschutz et al., 2009; Charbonnier et al., 2013; Kim & Kim, 2017). In systems, where relative sea level has risen rapidly over the last centuries, buried soils also contribute to a reactive pool of organic matter. This leached terrestrial organic matter, exhibits high molecular weight and lignin enriched compounds (Couturier et al., 2016) and has a very high affinity for Fe-oxyhydroxides (Linkhorst et al., 2017; Seidel et al., 2014). The role of the Fe curtain in STE is still not well known but it may modulate the export and the remineralization of the released terrestrial organic matter. In the Martinique Beach, despite a fraction of the leached DOM being trapped into the Fe curtain, the dissolved organic carbon concentrations are still high with concentrations ranging between 1 to 10 mmol kg<sup>-1</sup> (Sirois et al., 2018). The δ<sup>13</sup>C signature of this DOC was ~-25‰, and even more depleted in <sup>13</sup>C above the high tide mark, where they dropped to about -30‰, revealing the dominance of terrestrial DOM along the entire system. Dissolved organic matter, and more specifically humic substances, acts as both proton acceptors and donors that influence the acid-base properties of coastal waters (Kuliński et al., 2014). The organic fraction of TA (noted [Org<sup>-</sup>] in the Eq.7 is generally much smaller than the alkalinity provided by inorganic species, mostly bicarbonate. In DOM-rich

system, such as in the Martinique Beach STE, ignoring the organic fraction of alkalinity may affect calculations of the carbonate system parameters and generate errors when TA is used as input parameters (Abril et al., 2015; Kuliński et al., 2014). Based on Hunt et al. (2011), the non-carbonate alkalinity, which includes the  $[\text{Org}^-]$  term, was calculated by subtracting the carbonate alkalinity ( $A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ), derived from the DIC-pH pair, from measured TA. NCA values ranged from -1.07 to +1.11  $\text{mmol kg}^{-1}$  with a mean value of -0.26  $\text{mmol kg}^{-1}$ . The occurrence of negative NCA (i.e. acidity:  $A_c > \text{TA}$ ) implies that some of the DOM behaves as a proton donor in agreement with the low pH. Based on the absolute values, we calculated that NCA contributed to approximately 32% of TA. Where TA values were low ( $\text{TA} < 0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), NCA contributed to 100% of TA and the pH were lower than 6.8. At pH higher than 6.8, the NCA contributions dropped to ~20%, as it is commonly observed in river (Abril et al., 2015) and coastal waters (Kuliński et al., 2014; Yang et al., 2015).

### ***Sinks and sources of DIC and $A_c$ along groundwater flow path***

Various diagenetic reactions contribute to modifying the DIC and  $A_c$  in the STE and, therefore, the  $A_c/\text{DIC}$  is used to identify the geochemical processes that occur along the groundwater flow path. In addition to precipitation and dissolution of carbonate minerals (reactions R1 and R1' in table 4), other diagenetic reactions that modify the DIC and  $A_c$  include the aerobic respiration (R2), denitrification (R3), iron (R4) and sulfate reduction (R5) and methanogenesis (R6). To discriminate between them, DIC and  $A_c$  were expressed as  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta A_c$ , the differences between the conservative mixing and measured concentrations. Figure 12 shows the relationship between  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta A_c$  compare to  $\Delta A_c/\Delta\text{DIC}$  produced by the selected diagenetic reactions listed in table 4. The overall distribution of  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta A_c$  exhibits a ratio around 0.7 ( $R^2=0.800$  with a p value  $< 0.001$ ), near the slope of denitrification (R3) and sulfate (R5) reduction. Nevertheless, a detailed examination reveals that for low and mid salinity ( $S_p < 20$ ) groundwater, the distribution yields a ratio near 0.7 while for high salinity ( $S_p > 21$ ) groundwater the ratio is closer to 0.9. This change in  $A_c/\text{DIC}$  indicates a change in the dominant reactions that affect the ratio and increase the buffering capacity of groundwater in high salinities. In other words, along the

groundwater transit, more alkalinity is generated which neutralizes the metabolically produced  $\text{CO}_2$ . In sediment containing carbonate minerals,  $\text{CaCO}_3$  dissolution is involved in the neutralization of the produced metabolic  $\text{CO}_2$  as  $\text{HCO}_3^-$ . The low saturation states relative to calcite and aragonite calculated in inland groundwater and low- and mid-salinities (figure 11D) indicate that carbonate minerals tend to dissolve in groundwater. Nevertheless, the low Ca content in these samples ( $<0.8 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), and  $\Delta\text{Ca}$  values close to or higher than 0 suggest a limited interaction with  $\text{CaCO}_3$  minerals. Along the gradient, Ca concentrations increase with salinity and the  $\Delta\text{Ca}$  values reach positive values at high salinity indicating the dissolution  $\text{CaCO}_3$  occurs in agreement with negative  $\Omega_{\text{cal}}$  and  $\Omega_{\text{arag}}$  calculations.

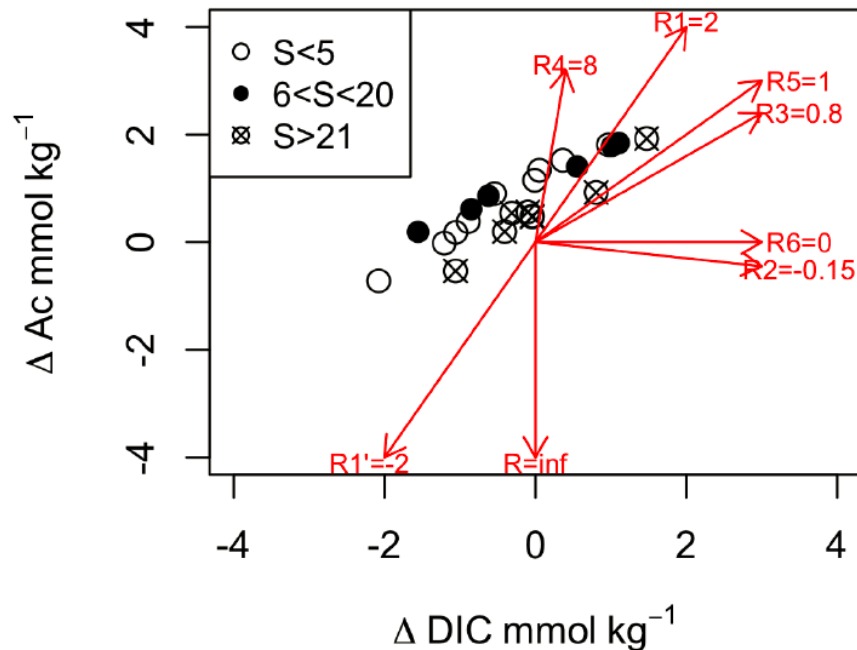


Figure 12- Relationship between DIC and  $\text{A}_c$  along the Martinique Beach STE. The stoichiometric ratio of  $\text{A}_c/\text{DIC}$  is reported in red as indicated in table 4. Note that the oxidation of reduced iron and sulfides by oxygen leads to an infinite ratio.



Here,  $\text{CaCO}_3$  dissolution may neutralize the metabolically produced DIC if carbonate is available. If seawater is mixed with the inland groundwater that had gone through aerobic and anaerobic respiration, and  $\text{CaCO}_3$  dissolution,  $A_c/\text{DIC}$  will increase to a ratio between 1 and 2 (table 4, R1; see Cai, (2003)). This pathway could not explain the measured ratios comprised between 0 and 1. The low  $\text{CaCO}_3$  content (Chaillou et al., 2014) and the very depleted  $\delta^{13}\text{C}$  signature of DIC (i.e.  $\sim -25\%$ ; Chaillou et al., 2016), well below the signature for marine carbonates, agreed with the limited interaction of carbonate minerals or relevance of metabolic pathways. Despite carbonate interaction cannot be ruled out in the recirculation seawater cell, the role of  $\text{CaCO}_3$  dissolution reactions is likely limited in the rest of the STE. In the following sections, we will use the stoichiometry of relevant diagenetic reactions to interpret our field-measured quantities.

At circumneutral pH, denitrification likely occurs and reduces  $\text{NO}_3^-$  to  $\text{N}_2$  with a  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta A_c$  ratio of 0.8 (table 4, R3).  $\text{NO}_3^-$  concentrations were low within the STE in contrast to the high concentrations measured in inland groundwater: there was strong attenuation from a mean concentration of  $65 \mu\text{mol kg}^{-1}$  in inland wells, dropping to  $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$  near the discharge zone (Couturier et al., 2017). Couturier et al. (2017) showed that the groundwater-born  $\text{NO}_3^-$  would be totally reduced by the organic matter present in the STE, leading to the production of  $\sim 82 \mu\text{mol kg}^{-1}$  of DIC, quantities well below those measured. In STE, where fresh groundwater mixes with seawater, sulfate reduction and methanogenesis are also relevant pathways to produce DIC (Cai, 2003; Pain et al., 2019) leading to  $\Delta\text{DIC}$  and  $\Delta A_c$  ratio of 1 and 0, respectively. With sulfides and methane concentrations of few  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , these reactions yield to the production of DIC concentrations three order of magnitude lower than those measured in the STE. When dissolved  $\text{O}_2$  is available, the oxidation of sulfides to sulfate would favor the consumption of the previously produced  $A_c$ , increasing the acidity and lowering the pH. Because the advection of dissolved  $\text{O}_2$  is limited to the first centimeter below the beach surface (Chaillou et al., 2018),  $\text{O}_2$  is likely consumed at the surface with no impact on  $A_c$ . However, measured concentrations of sulfides do not reflect the full extent of anaerobic reactions and alternative reactions, including Fe cycle, would increase the  $\Delta A_c/\Delta\text{DIC}$  ratio and the buffering capacity of groundwater.

Table 4- Selected diagenetic reactions and their effect on Ac and DIC. R2 is from Chen & Wang, (1999). R7 and R8 are from Rassmann et al. (2020). Stoichiometry was based on Redfield ratio.

Individual reactions	$\Delta\text{Ac}/\Delta\text{DIC}$
<p><u>(R1) Carbonate dissolution</u>  <math>\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-</math></p>	+2/1 = 2
<p><u>(R'1) Carbonate precipitation</u>  <math>\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2</math></p>	-2/1 = -2
<p><u>(R2) Aerobic respiration</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O} + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	-16/106 = -0,15 *
<p><u>(R3) Nitrate reduction</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 84.8\text{NO}_3 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 42.4\text{N}_2 + 16\text{NH}_3 + 148.4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	84.8/106=0.8
<p><u>(R4) Iron reduction</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 424\text{FeOOH} + 848\text{H}^+ \rightarrow 106\text{CO}_2 + 742\text{H}_2\text{O} + 424\text{Fe}^{2+} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	848/106=8
<p><u>(R5) Sulfate reduction</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 106\text{H}_2\text{O} + 53\text{H}_2\text{S} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(53x2)/106=1
<p><u>(R6) Methanogenesis</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 53\text{CO}_2 + 54\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	0/53=0
<p><u>(R7) Abiotic reduction of Fe(III) and precipitation of sulfide minerals as FeS</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{SO}_4^{2-} + 70.6\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \rightarrow 212\text{CO}_2 + 35.3\text{S}_0 + 70.6\text{FeS}_{(\text{s})} + 106\text{H}_2\text{O} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(106x2)/2012=1**
<p><u>(R8) Abiotic reduction of Fe(III) and precipitation of sulfide minerals as FeS2</u>  <math>(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{SO}_4^{2-} + 42.4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \rightarrow 212\text{CO}_2 + 21.2\text{S}_0 + 42.4\text{FeS}_{2(\text{s})} + 127.2\text{H}_2\text{O} + 42.4\text{H}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	(106x2)/2012=1**

Iron play a pivotal role in the chemistry of STEs. Redox oscillations induced by tides, waves, seasonal water table levels, and long-term sea-level changes control the location of the redox front and, therefore, where precipitation of Fe-oxihydroxides occurs (Charette & Sholkovitz, 2002). This Fe curtain acts as an oxidative barrier for redox-sensitive species such as nitrogen species, sulfides, and other elements with a strong affinity with Fe-

oxyhydroxide surfaces (e.g. phosphate, arsenate) (Charette et al., 2005; Charette & Sholkovitz, 2002; Spiteri et al., 2006). Total dissolved Fe concentrations were high in the studied STE, with a mean of  $\sim 0.4 \text{ mmol kg}^{-1}$  and concentrations as high as  $1.8 \text{ mmol kg}^{-1}$  at some locations (figure 9C). The microbial reduction of Fe(III) to Fe(II) (reaction R4, table 4) leads to the production of  $0.1$  to  $0.45 \text{ mmol DIC kg}^{-1}$  which accounts for 10 to 50% of the DIC produced between the fresh groundwater sampled in inland wells and the beach groundwater (figure 9C). This reaction also produces much  $A_c$ , from  $0.8$  to  $3.6 \text{ mmol kg}^{-1}$  that would explain why  $A_c$  is much higher at the low salinities than in inland groundwater ( $2.30$  vs.  $0.45 \text{ mmol kg}^{-1}$ , respectively). The produced  $A_c$  would be then consumed by the concomitant oxidation of reduced Fe(II) by  $O_2$  or  $NO_3$ , and the acidity generated by these two reactions would be too important to explain the observed  $\Delta A_c/\Delta DIC$  ratio. Alternately, the precipitation of sulfide minerals, as FeS and FeS<sub>2</sub> (table 4, reactions R7 and R8), may consume  $A_c$  and lower pH as observed in the mid salinity ( $5 < S_p < 20$ ) groundwater. A variety of biotic and abiotic reactions is also thermodynamically favorable under anoxic conditions and in the presence of sulfate. For example, in high salinity ( $S_p > 21$ ) groundwater, the concomitant dissimilatory Fe and  $SO_4^{2-}$  reduction with precipitation of sulfide minerals (FeS and FeS<sub>2</sub>) would produce  $\Delta A_c/\Delta DIC$  ratios close to 1 (see Rassmann et al. (2020)). The exact mechanism (i.e., biotic or abiotic) cannot be known without a detailed examination of the S speciation. Nevertheless, the range of  $\Delta A_c/\Delta DIC$  (from 0.68 to 1.13; figure 11C), in the high salinity groundwater is fully compatible with sulfate reduction coupled to iron reduction and FeS precipitation, and potentially pyrite precipitation. If the system permanently stores FeS, it would serve as a long-term source of  $A_c$  and act as a buffer to metabolically produced  $CO_2$  along the groundwater flow path.

***The buffering capacity of submarine groundwater discharges: impact on nearshore water chemistry?***

The carbonate system parameters varied greatly along the groundwater flowpath in response to organic matter remineralization and redox reactions. The high DIC,  $A_c$  (and TA) and  $pCO_2$  measured in STE groundwater are consistent with results from previous studies in intertidal zones where porewater seepages were considered as the main source of solutes to

tidal creeks (Borges et al., 2003; Sadat-Noori et al., 2015). Whereas groundwater exported from the Martinique Beach STE clearly delivered large amounts of carbon to coastal water, the DIC/A<sub>c</sub> determines whether the STE serves as a source or sink of atmospheric CO<sub>2</sub>. In non-conservative systems, such as the studied STE, inorganic carbon speciation for flux calculation is not straightforward, in particular if metabolically produced CO<sub>2</sub> escapes into the atmosphere along the groundwater transit. The set of data provided here allows for an in-depth analysis of the behaviour of inorganic carbon as well as the possibility to estimate the CO<sub>2</sub> emission rate in the discharge zone.

Because of the occurrence of NAC, the  $p\text{CO}_2$  was computed from the DIC-pH pair. The range of calculated  $p\text{CO}_2$  is extremely high (figure 13), with concentrations 10- to 50-fold those of seawater. The  $p\text{CO}_2$  reached 6 000 ppm in the discharge zone implying that CO<sub>2</sub> groundwater could degas to the atmosphere. The flux across the (ground)water-air interface was estimated between M3 and M4 with a mean surficial  $p\text{CO}_2$  of 4 010 ppm (calculated between the overlying bottom water to 30 cm depth, N=6) following Wanninkhof (1992) relationship. As a rough approximation, the gas transfer velocity parametrization was computed based on a mean daily wind speed  $u_{10}$  of 4.8 m s<sup>-1</sup> and by assuming the water turbulence is null (which is probably not true). The value was then normalized to a Schmidt number of 600 ( $Sc = 600$ , for CO<sub>2</sub> at 20°C) to obtain a  $k_{600}$  value of 1.6 m d<sup>-1</sup> which is in the range of values reported by Raymond & Cole (2001). Accordingly, the CO<sub>2</sub> flux was estimated at 310 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. This emission rate is higher than estimates reported for tidal creeks in mangroves (e.i. 1-200 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, Borges et al. (2003); 1-80 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> Bouillon et al. (2007)). In a small subtropical estuary, Sadat-Noori et al. (2016) estimated water to air CO<sub>2</sub> fluxes as high as 1 650 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> in the wet season when the contribution of SGD is also high. Comparison of our result to literature values is difficult given the assumptions used to estimate the CO<sub>2</sub> flux from (ground)water to air, including the gas transfer velocity. Despite these uncertainties, if we consider the extent of the intertidal zone over the 1 200 m of the Martinique Beach, this emission rate results in a loss of 5 590 mol d<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub> (246 Kg d<sup>-1</sup>, figure 11).

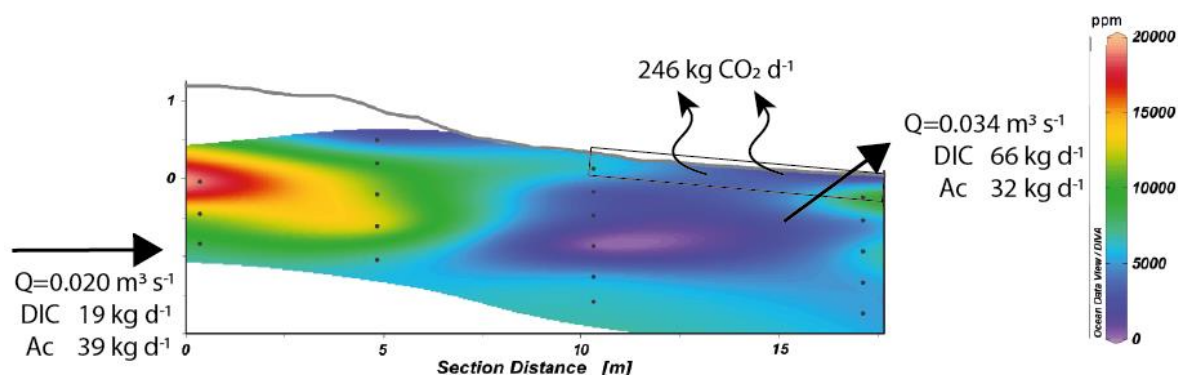


Figure 13- Cross-section of transect M1-M4 showing the topography and distribution of  $p\text{CO}_2$  along the STE (calculated with DIC-pH pair). Contour lines were determined by linear interpolation on Ocean Data View software that produced the empirical data set with a 0,93% confidence level. Depth was reported relative to the mean sea level (0m) and was determined from DGPS measurements. Black dots represent the depths at which samples were collected using multi-level samplers. Emanation of  $\text{CO}_2$  to the atmosphere, volumetric groundwater discharge and associated DIC and Ac fluxes were reported.

The DIC and alkalinity fluxes from the groundwater to coastal water were calculated by multiplying the volumetric groundwater flow rate by the average concentrations. Based on inland well concentrations (table 3) and an inland volumetric groundwater flow of  $0.020 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , the DIC and  $A_c$  input was  $1\,555$  and  $778 \text{ mol d}^{-1}$ , respectively. Given a mean volumetric groundwater flow of  $0.034 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and the mean DIC concentrations between M3 and M4, the inorganic carbon export was of  $5\,520 \text{ mol d}^{-1}$  from the STE. The flux of carbonate alkalinity was twice as low, close to  $2\,700 \text{ mol d}^{-1}$ . These latter fluxes are 3.5 times higher than fluxes derived from inland groundwater, and highlight the importance of considering the redox reactions along the flow path. The loss of  $\text{CO}_2$  to the atmosphere probably limits the export of metabolically produced DIC and the export of acidic SGD to coastal waters. Given the surface area of the aquifer at the shoreline, the SGD-derived DIC and  $A_c$  fluxes were  $1.45$  and  $0.70 \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectively. The DIC flux was lower than estimated in June 2013 in the same area because of the very high concentrations of DIC previously measured in the intertidal zone (Chaillou et al., 2014). Nevertheless, it remains in the upper range of values reported in temperate and tropical systems, indicating that subarctic STE must be also considered as potential source of acidity to nearshore waters. For example,

Moore et al. (2006) reported SGD-derived DIC fluxes of  $1.9 \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  to the Okatee Estuary (USA), and Atkins et al. (2013) estimated fluxes around  $1.6 \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in North Creek, Australia. We note that most of these solute fluxes were calculated from radon-based SGD. Despite a major part of the metabolically produced  $\text{CO}_2$  being lost and neutralized along the groundwater flow path, the SGD-derived DIC flux calculated in June 2015 was still greater, nearly twice, than the  $A_c$  flux reduce the buffering capacity of receiving nearshore water.

## Conclusions

This study provides a snapshot of SGD-derived  $A_c$  and DIC fluxes in spring when the unconfined aquifer had been recharged after a few weeks of snowmelt. Although an examination of the net annual effect of SGD on nearshore water chemistry is not possible here, we observe that the groundwater exported from the Martinique Beach STE is a net source of acidity to coastal water, at least in the spring. The net production of acidity mainly results from the remineralization of organic matter released by the old buried forest soil. The biogeochemical role of paleo-soil on groundwater chemistry is complex and further investigations are necessary to determine the impact of weak organic acids on the acid-base properties of a STE system. In our region, where relative sea-level rises rapidly (Barnett et al., 2017), marine submersion and coastline retreat will favor the burial of coastal boreal forest soil which, upon their diagenetic remineralization, could then become a major source of inorganic carbon to the atmosphere and coastal waters. In the St. Lawrence Gulf region, where deep waters are already experiencing the effects of acidification (Nesbitt & Mucci, 2020), considering  $\text{CO}_2$  rich groundwater input is critical to determine the impact of sea-level rise on regional and global carbon budgets.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Alors que la réserve d'eau souterraine est 10 fois plus importante que celle des lacs et rivières (respectivement 0,75% et 0,006% des eaux douces mondiales), les flux de carbone à l'océan côtier par les rivières sont relativement bien contraints alors que ceux des eaux souterraines commencent à peine à être abordés. Localement, les apports de carbone par les eaux souterraines pourraient excéder les apports de surface et ainsi contrôler la chimie des eaux côtières. Ces apports souterrains pourraient alors contribuer à l'acidification, l'hypoxie ou l'eutrophisation de ses zones économiquement et patrimonielement importantes. C'est pourquoi cette étude s'est intéressée particulièrement aux rôles des plages dans le transfert de carbone et d'alcalinité vers l'océan et à leurs rôles en tant que sources ou puits de carbone inorganique pour l'océan et pour l'atmosphère.

Cette étude a permis de mettre en lumière le rôle important des milieux transgressifs dans le cycle du carbone (figure 14). En effet, il a été montré que les anciens sols enfouis produisent, même plusieurs centaines d'années plus tard après leur enfouissement, du carbone organique qui est toujours dégradée dans ce type d'environnement (voir Hébert et al. (2022)). Les conditions particulières des estuaires souterrains, soit le mélange entre les eaux douces et salines et l'oscillation redox causée par les marées, favorisent la dégradation anaérobie de la MO disponible. L'alcalinité, qui sert de tampon acido-basique, est pour sa part complètement contrôlée par le cycle du fer dans le cas de sédiment ferrugineux (Friese et al., 2021), comme c'est le cas sur notre site d'études. Ici, le fer jouerait donc un rôle central dans le système des carbonates. L'oxydation et la réduction successives sont non seulement une source nette de DIC mais sont aussi une source de production d'ions hydroxydes, des ions fortement efficaces dans la dégradation des acides humiques. Cette réaction produit également du DIC. De plus, en grande quantité telle que retrouvée sur le site d'étude, le fer dissous est susceptible d'induire des réactions de précipitation de minéraux sulfurés tels que

le FeS. Ces réactions consomment de l'alcalinité. Le soufre nécessaire pour la précipitation de FeS est produit dans le milieu par la réaction de sulfato-réduction qui pourrait agir comme la source majeure de production de DIC au niveau du bas de plage. La méthanogénèse quant à elle jouerait un rôle non négligeable en haut de plage, là où l'eau est majoritairement douce ou légèrement saumâtre.

De plus, ont été abordés deux phénomènes rarement pris en compte lorsqu'il est question d'alcalinité, soit l'alcalinité organique, présente sous forme d'acides humiques issus de la MO terrigène et l'alcalinité négative. L'alcalinité non carbonatée (NCA) contribuait en moyenne à  $\pm 25\%$  de l'alcalinité totale (TA), la contribution positive étant sans doute reliée à la présence d'acide humique tel que montré par Couturier et al, 2017. L'alcalinité négative pour sa part est directement liée à la concentration en ion  $H^+$  du milieu, révélant par le fait même l'absence de pouvoir tampon à ses endroits. L'utilisation de la mesure de DIC a donc été préférée pour le calcul de l'alcalinité carbonatée, mais également pour les calculs de pression partielle de  $CO_2$ . Malgré la présence d'alcalinité négative dans le milieu, de fortes  $pCO_2$  ont été calculées, allant de 800 ppm à un maximum de 16 000 ppm, faisant état de la sursaturation de la plage en comparaison avec l'atmosphère ( $\sim 420$  ppm). Cette différence de pression force inévitablement un dégazage vertical du  $CO_2$ . De plus, le faible rapport  $A_c/DIC$  ( $<1$ ) indique que la plage d'étude est une source d'émission de  $CO_2$  non seulement à l'atmosphère, mais également pour l'océan côtier.





De plus, le cycle du fer semblant jouer un rôle central dans le cycle du carbone, celui-ci gagnerait à être davantage contraint, entre autres par la spéciation de l'état d'oxydation du fer (FeII ou FeIII). La production, via le cycle du fer, de radicaux hydroxyles, hautement oxydant pour les acides humiques, a également été abordé comme étant une des raisons de la dégradation et production de DOC par le paléosol. Bien que toutes les précautions nécessaires aient été prises pour éviter la diffusion des gaz durant l'échantillonnage, les gaz plus sensibles à la diffusion et à l'oxydation telle que le sulfure et le méthane gagneraient à être mesurés in situ à l'aide de sonde expressément conçue pour leurs mesures.

Finalement, cette étude est une image des processus évoluant dans la plage à un moment bien précis de l'année. Des suivis annuels sont nécessaires afin d'affirmer que dans un contexte spatio-temporel, la plage agirait de façon similaire, par exemple, à l'automne en période d'étiage, où la décharge d'eau douce souterraine pourrait être plus faible. Ou encore à l'hiver lorsque les basses températures sont susceptibles d'influencer l'activité biologique de dégradation de la matière organique.

### **PERSPECTIVE DE RECHERCHE**

Bien que cette étude nous ait permis d'en connaître davantage sur le cycle du carbone dans les estuaires souterrains, de nombreuses autres questions ont également émergé durant l'étude.

À court terme, il serait intéressant d'étudier la dynamique du DIC de façon temporelle sur le site d'étude afin de déterminer l'impact qu'ont les saisons sur les réactions biogéochimiques qui ont lieu dans l'estuaire souterrain. Ceci permettrait de déterminer si la période d'échantillonnage choisie ne correspondait pas uniquement à un « hot moment » biogéochimique, c'est-à-dire un moment où les réactions et la production de DIC sont à leur maximum.

Sur le long terme, plusieurs questions reposant sur les résultats obtenus ont été identifiées :

- 1) Quels sont les flux de DIC et d'alcalinité à l'interface sédiment-eau ?
- 2) Quels sont les flux de CO<sub>2</sub>, à l'interface sédiment-air?

3) Quel est le rôle des acides humiques (c.-à-d. l'alcalinité organique) sur les paramètres du système des carbonates.

1) Malgré les concentrations précises calculées à quelques centimètres sous la surface du sédiment à la ligne de marée basse, l'instrumentation en notre possession ne permettait pas de déterminer l'endroit exact de la décharge d'eau douce. Une investigation plus approfondie sur l'endroit de la décharge et l'installation de chambre benthique à cet endroit permettrait un calcul exact de la quantité de carbone et d'alcalinité qui sont exportés directement à l'océan côtier. Compte tenu des faibles pH mesurés, le DIC sous forme de  $\text{CO}_2$  s'échappe-t-il vers l'atmosphère avant d'atteindre l'océan côtier ?

2) Pour faire écho à la question 1, puisque la vitesse d'écoulement de l'eau est plutôt lente et en fonction des forts  $\text{pCO}_2$  calculés, quel est le flux de dégazage du sédiment durant son transit jusqu'à l'océan ? Ses flux pourraient être mesurés directement sur la plage à l'aide de chambres de flux dynamique posées dans un transect haut de plage-bas de plage. Au vu des grandes concentrations de DIC mesurées, le flux de  $\text{CO}_2$  de la plage vers l'atmosphère pourrait alors représenter un apport conséquent dans le cycle global du carbone.

3) L'alcalinité organique est seulement abordée dans les articles scientifiques depuis le début des années 1990. Elle est généralement prise en compte lorsqu'il est question de décontamination des eaux usées. Mais en milieu naturel, elle reste encore peu prise en compte, quoique de plus en plus abordée en milieu lacustre. Les conditions particulières retrouvées dans les estuaires souterrains pourraient par contre jouer un rôle important dans la dégradation des acides humiques, la production de matière organique de plus petite taille et la dégradation bactérienne de celle-ci pour former du  $\text{CO}_2$ . La notion de « priming effect » abordée entre autres par Bianchi et al. en 2015) pourrait vraisemblablement s'appliquer dans ce milieu et contribuer à une augmentation de la production de DIC et un déséquilibre dans le rapport  $A_c/\text{DIC}$ .



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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*(5), 2473–2488. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20075>
- Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C. R., Marwick, T. R., Tamooh, F., Ochieng Omengo, F., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polsenaere, P., & Borges, A. V. (2015). Technical note: Large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences*, *12*(1), 67–78. <https://doi.org/10.5194/bg-12-67-2015>
- Abril, G., Commarieu, M. V., & Guérin, F. (2007). Enhanced methane oxidation in an estuarine turbidity maximum. *Limnology and Oceanography*, *52*(1), 470–475. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.1.0470>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.06.015>
- Arndt, S., Jørgensen, B. B., LaRowe, D. E., Middelburg, J. J., Pancost, R. D., & Regnier, P. (2013). Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews*, *123*, 53–86. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008>
- Atkins, M. L., Santos, I. R., Ruiz-Halpern, S., & Maher, D. T. (2013). Carbon dioxide dynamics driven by groundwater discharge in a coastal floodplain creek. *Journal of Hydrology*, *493*, 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.04.008>
- Barnett, R. L., Bernatchez, P., Garneau, M., & Juneau, M.-N. (2017). Reconstructing late

- Holocene relative sea-level changes at the Magdalen Islands (Gulf of St. Lawrence, Canada) using multi-proxy analyses. *Journal of Quaternary Science*, 32(3), 380–395. <https://doi.org/10.1002/jqs.2931>
- 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 and Coastal Management*, 68, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2012.05.026>
- Beck, M., Dellwig, O., Kolditz, K., Freund, H., Liebezeit, G., Schnetger, B., & Brumsack, H.-J. (2007). In situ pore water sampling in deep intertidal flat sediments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 5(5), 136–144. <https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.136>
- Bianchi, T. S., Thornton, D. C. O., Yvon-lewis, S. A., King, G. M., Eglinton, T. I., Shields, M. R., Ward, N. D., & Curtis, J. (2015). *Organic Matter in a Freshwater Microcosm System*. 1–8. <https://doi.org/10.1002/2015GL064765>.Received
- Borges, A. V., Djenidi, S., Lacroix, G., Théate, J., Delille, B., & Frankignoulle, M. (2003). Atmospheric CO<sub>2</sub> flux from mangrove surrounding waters. *Geophysical Research Letters*, 30(11).
- Bouillon, S., Middelburg, J. J., Dehairs, F., Borges, A. V., Abril, G., Flindt, M. R., Ulomi, S., & Kristensen, E. (2007). Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences*, 4(3), 311–322.
- 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 Energies Conventionnelles, Service de l'Exploration, Québec, Canada, Rep. DPV-796, 1981.
- Burnett, W. C., Aggarwal, P. K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J. E., Charette, M. A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K. M., Loveless, A., Moore, W. S., Oberdorfer, J. A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A. M. G., Rajar, R., Ramessur, R. T.,

- Scholten, J., ... Turner, J. V. (2006). Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367(2–3), 498–543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.009>
- Burnett, W. C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. S., & Taniguchi, M. (2003). Groundwater and Pore Water Inputs to the Coastal Zone. *Biogeochemistry*, 66(1), 3–33. <http://www.jstor.org/stable/1469879>
- Cai, W.-J. (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.
- Cai, W.-J. (2011). Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO<sub>2</sub> Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? *Annual Review of Marine Science*, 3(1), 123–145. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120709-142723>
- Cai, W.-J., Wang, Y., & Hodson, R. E. (1998). Acid-Base Properties of Dissolved Organic Matter in the Estuarine Waters of Georgia, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 473–483. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00363-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00363-3)
- Chaillou, G., Couturier, M., Tommi-Morin, G., & Rao, A. (2014). Total alkalinity and dissolved inorganic carbon production in groundwaters discharging through a sandy beach. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10(10), 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.017>
- 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. <https://doi.org/10.1080/07011784.2015.1111775>
- Chaillou, G., Lemay-Borduas, F., Larocque, M., Couturier, M., Biehler, A., & Tommi-Morin, G. (2018). Flow and discharge of groundwater from a sandy beach : Îles-de-la-Madeleine , Quebec ( Canada ). *Journal of Hydrology*, 557, 1–51.

<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.12.010>

Charbonnier, C., Anschutz, P., Abril, G., Mucci, A., Deirmendjian, L., Poirier, D., Bujan, S., & Lecroart, P. (2022). Carbon dynamics driven by seawater recirculation and groundwater discharge along a forest-dune-beach continuum of a high-energy meso-macro-tidal sandy coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *317*, 18–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.10.021>

Charbonnier, C., Anschutz, P., Poirier, D., Bujan, S., & Lecroart, P. (2013). Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. *Marine Chemistry*, *155*, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.003>

Charette, M. A., & Sholkovitz, E. R. (2002). Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophysical Research Letters*, *29*(10), 85-1-85–4. <https://doi.org/10.1029/2001GL014512>

Charette, M. A., Sholkovitz, E. R., & Hansel, C. M. (2005). Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*(8), 2095–2109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.024>

Chen, T. A., & Wang, S. L. (1999). Carbon, alkalinity and nutrient budgets on the East China Sea continental shelf. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *104*(C9), 20675–20686. <https://doi.org/10.1029/1999JC900055>

Christen, N., Calosi, P., McNeill, C. L., & Widdicombe, S. (2013). Structural and functional vulnerability to elevated pCO<sub>2</sub> in marine benthic communities. *Marine Biology*, *160*(8), 2113–2128. <https://doi.org/10.1007/s00227-012-2097-0>

Cole, J. 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*(1), 171–184. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>



- Couturier, M., Nozais, C., & Chaillou, G. (2016). Microtidal subterranean estuaries as a source of fresh terrestrial dissolved organic matter to the coastal ocean. *Marine Chemistry*, *186*, 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.08.001>
- Couturier, M., Tommi-Morin, G., Sirois, M., Rao, A., Nozais, C., & Chaillou, G. (2017). Nitrogen transformations along a shallow subterranean estuary. *Biogeosciences*, *14*(13), 3321–3336. <https://doi.org/10.5194/bg-14-3321-2017>
- Cyronak, T., Santos, I. R., 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. <https://doi.org/10.5194/bg-10-2467-2013>
- Cyronak, T., Santos, I. R., Erler, D. V., & Eyre, B. D. (2014). Corrigendum to “Groundwater and porewater as major sources of alkalinity to a fringing coral reef lagoon (Muri Lagoon, Cook Islands)” published in *Biogeosciences*, *10*, 2467–2480, 2013. *Biogeosciences*, *11*(20), 5907.
- Devault, D. A. (2017). *Université des Antilles Spécialité : Sciences de la Vie Etude du comportement et du devenir des Présentée par. May.*
- Diaz, R. J., & Rosenberg, R. (2008). Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. *Science*, *321*(5891), 926–929. <https://doi.org/10.1126/science.1156401>
- Dinauer, A., & Mucci, A. (2017). Spatial variability in surface-water pCO<sub>2</sub> and gas exchange in the world’s largest semi-enclosed estuarine system: St. Lawrence Estuary (Canada). *Biogeosciences*, *14*(13), 3221–3237. <https://doi.org/10.5194/bg-14-3221-2017>
- 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 <sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C mass balance approach. *Marine Chemistry*, *127*(1–4), 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.07.007>
- Dufour, R., & Ouellet, P. (2007). Estuary and Gulf of St. Lawrence Marine Ecosystem

Overview and Assessment Report. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*.

Fabry, V., Seibel, B., Feely, R., & Orr, J. (2008). Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science*, 65(Dic), 414–432. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn048>

Friese, A., Bauer, K., Glombitza, C., Ordoñez, L., Ariztegui, D., Heuer, V. B., Vuillemin, A., Henny, C., Nomosatryo, S., Simister, R., Wagner, D., Bijaksana, S., Vogel, H., Melles, M., Russell, J. M., Crowe, S. A., & Kallmeyer, J. (2021). Organic matter mineralization in modern and ancient ferruginous sediments. *Nature Communications*, 12(1), 2216. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22453-0>

Groupe Madelin'Eau. (2004). *Gestion des eaux souterraines aux Îles-de-la-Madeleine; Un défi de développement durable 2* (Vol. 2, Issue 3).

Hall, P. O. J., & Aller, R. C. (1992). Rapid, small volume, flow injection analysis for CO<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in marine and freshwaters. *Limnol. Oceanogr.*, 37(5), 1113–1119. <https://doi.org/http://www.jstor.org/stable/2837857>

Hébert, A.-J., Flamand, A., & Chaillou, G. (2022). Origins and transformations of terrigenous dissolved organic matter in a transgressive coastal system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 279, 108137. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2022.108137>

Heiss, J. W., & Michael, H. A. (2014). Saltwater-freshwater mixing dynamics in a sandy beach aquifer over tidal, spring-neap, and seasonal cycles. *Water Resources Research*, 50(8), 6747–6766. <https://doi.org/10.1002/2014WR015574>

Hinzman, L. D., Bettez, N. D., Bolton, W. R., Chapin, F. S., Dyrgerov, 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., ... Yoshikawa, K. (2005). Evidence and Implications of Recent Climate Change in Northern Alaska and Other Arctic Regions. *Climatic Change*, 72(3),

251–298.

- Hofmann, A. F., Soetaert, K., Middelburg, J. J., & Meysman, F. J. R. (2010). AquaEnv : An Aquatic Acid–Base Modelling Environment in R. *Aquatic Geochemistry*, *16*(4), 507–546.
- Hunt, C. W., Salisbury, J. E., & Vandemark, D. (2011). Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO<sub>2</sub> in New England and New Brunswick rivers. *Biogeosciences*, *8*(10), 3069–3076. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3069-2011>
- Hwang, D. W., Kim, G., Lee, Y. W., & Yang, H. S. (2005). Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. *Marine Chemistry*, *96*(1–2), 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.11.002>
- IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Juneau, M.-N. (2012). *Hausse récente du niveau marin relatif aux îles de la Madeleine*. 151.
- Kim, J., & Kim, G. (2017). Inputs of humic fluorescent dissolved organic matter via submarine groundwater discharge to coastal waters off a volcanic island (Jeju, Korea). *Scientific Reports*, *7*(1), 1–9.
- Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., Van Cappellen, P., & Regnier, P. (2013). Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: Model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change. *Biogeosciences*, *10*(1), 371–398. <https://doi.org/10.5194/bg-10-371-2013>
- Kuliński, K., Schneider, B., Hammer, K., Machulik, U., & Schulz-Bull, D. (2014). The influence of dissolved organic matter on the acid–base system of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, *132*, 106–115. <https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2014.01.011>
- Kwon, H. K., Kang, H., Oh, Y. H., Park, S. R., & Kim, G. (2017). Green tide development

- associated with submarine groundwater discharge in a coastal harbor, Jeju, Korea. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06711-0>
- Lee, J., & Kim, G. (2015). Dependence of pH in coastal waters on the adsorption of protons onto sediment minerals. *Limnology and Oceanography*, 60(3), 831–839.
- Linkhorst, A., Dittmar, T., & Waska, H. (2017). Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter in a Shallow Subterranean Estuary: The Role of the Iron Curtain. *Environmental Science and Technology*, 51(3), 1312–1320. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03608>
- Liu, Q., Charette, M. A., Breier, C. F., Henderson, P. B., McCorkle, D. C., Martin, W., & Dai, M. (2017). Carbonate system biogeochemistry in a subterranean estuary – Waquoit Bay, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203, 422–439. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.041>
- Liu, Q., Charette, M. A., Henderson, P. B., McCorkle, D. C., Martin, W., & Dai, M. (2014). Effect of submarine groundwater discharge on the coastal ocean inorganic carbon cycle. *Limnology and Oceanography*, 59(5), 1529–1554. <https://doi.org/10.4319/lo.2014.59.5.1529>
- Liu, Q., Dai, M., Chen, W., Huh, C. -a., Wang, G., Li, Q., & Charette, M. A. (2012). How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system? *Biogeosciences*, 9(5), 1777–1795. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1777-2012>
- Luijendijk, A., Hagenaaars, G., Ranasinghe, R., Baart, F., Donchyts, G., & Aarninkhof, S. (2018). The State of the World's Beaches. *Scientific Reports 2018 8:1*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24630-6>
- Maher, D. T., Santos, I. R., Golsby-Smith, L., 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. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.2.0475>

- Martin, J. B., Cable, J. E., Smith, C., Roy, M., & Cherrier, J. (2007). Magnitudes of submarine groundwater discharge from marine and terrestrial sources: Indian River Lagoon, Florida. *Water Resources Research*, 43(5). <https://doi.org/10.1029/2006WR005266>
- McLachlan, A., & Brown, A. C. (2006). The Ecology of Sandy Shores. In *The Ecology of Sandy Shores* (Academic P). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372569-1.X5000-9>
- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., & Pierrot, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100(1–2), 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>
- Millham, N. P., & Howes, B. L. (1994). Freshwater flow into a coastal embayment: Groundwater and surface water inputs. *Limnology and Oceanography*, 39(8), 1928–1944. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.8.1928>
- Moore, W. S. (1999). The subterranean estuary: A reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 65(1–2), 111–125. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00014-6)
- Moore, W. S. (2010). The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2, 59–88. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081019>
- Mucci, A., Starr, M., Gilbert, D., & Sundby, B. (2011). Acidification of Lower St. Lawrence Estuary Bottom Waters. *Atmosphere-Ocean*, 49(3), 206–218. <https://doi.org/10.1080/07055900.2011.599265>
- NASA. (2016). *NASA: Climate Change and Global Warming*. 2016. <http://climate.nasa.gov/>
- Nesbitt, W. A., & Mucci, A. (2020). Direct evidence of sediment carbonate dissolution in

- response to bottom-water acidification in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Canadian Journal Of Earth Sciences*, cjes--2020--0020.
- Pain, A. J., Martin, J. B., & Young, C. R. (2019). Sources and sinks of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in siliciclastic subterranean estuaries. *Limnology and Oceanography*, *64*(4), 1500–1514.
- Paytan, A., Shellenbarger, G. G., Street, J. H., Gonneea, M. E., Davis, K., Moore, W. S., & Young, M. B. (2006). Submarine groundwater discharge: An important source of new inorganic nitrogen to coral reef ecosystems. *Limnology and Oceanography*, *51*(1), 343–348. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1.0343>
- Porowska, D. (2015). Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes. *Waste Management*, *39*, 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.044>
- Rassmann, J., Eitel, E. M., Lansard, B., Cathalot, C., Brandily, C., Taillefert, M., & Rabouille, C. (2020). Benthic alkalinity and dissolved inorganic carbon fluxes in the Rhône River prodelta generated by decoupled aerobic and anaerobic processes. *Biogeosciences*, *17*(1), 13–33. <https://doi.org/10.5194/BG-17-13-2020>
- Raymond, P. A., & Cole, J. J. (2001). Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. *Estuaries*, *24*(2), 312.
- Réseau québécois sur les eaux souterraines. (2012). *Écoulement de l'eau souterraine*. <http://rqes-gries.ca/fr/notions-dhydrogeologie/les-eaux-souterraines/323-ecoulement-de-leau-souterraine.html>
- Robinson, C., Li, L., & Barry, D. A. (2007). Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. *Advances in Water Resources*, *30*(4), 851–865. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.07.006>
- Robinson, C., Xin, P., Santos, I. R., Charette, M. A., Li, L., & Barry, D. A. (2018). Groundwater dynamics in subterranean estuaries of coastal unconfined aquifers:

- Controls on submarine groundwater discharge and chemical inputs to the ocean. *Advances in Water Resources*, 115(April), 315–331. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.10.041>
- Roulet, N. T., Lafleur, P. M., Richard, P. J. H., Moore, T. R., Humphrey, E. R., & Bubier, J. (2007). Contemporary carbon balance and late Holocene carbon accumulation in a northern peatland. *Global Change Biology*, 13(2), 397–411. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2006.01292.x>
- Roy, R. N., Roy, L. N., Vogel, K. M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C. E., Millero, F. J., & Campbell, D. M. (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry*, 44(2–4), 249–267. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90207-5)
- Sadat-Noori, M., Maher, D. T., & Santos, I. R. (2015). Groundwater Discharge as a Source of Dissolved Carbon and Greenhouse Gases in a Subtropical Estuary. *Estuaries and Coasts*, 39(3), 639–656. <https://doi.org/10.1007/s12237-015-0042-4>
- Sadat-Noori, M., Santos, I. R., Tait, D. R., & Maher, D. T. (2016). Fresh meteoric versus recirculated saline groundwater nutrient inputs into a subtropical estuary. *Science of the Total Environment*, 566–567, 1440–1453. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.008>
- Santos, I. R., Burnett, W. C., Dittmar, T., Suryaputra, I. G. N. A., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.029>
- Santos, I. R., Cook, P. L. M., Rogers, L., de Weys, J., & Eyre, B. D. (2012). 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. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.5.1415>

- Santos, I. R., de Weys, J., & Eyre, B. D. (2011). Groundwater or Floodwater? Assessing the Pathways of Metal Exports from a Coastal Acid Sulfate Soil Catchment. *Environmental Science & Technology*, *45*(22), 9641–9648. <https://doi.org/10.1021/es202581h>
- Santos, I. R., & Eyre, B. D. (2011). Radon tracing of groundwater discharge into an Australian estuary surrounded by coastal acid sulphate soils. *Journal of Hydrology*, *396*(3–4), 246–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.013>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.038>
- Sirois, M., Couturier, M., Barber, A., Gélinas, Y., & Chaillou, G. (2018). Interactions between iron and organic carbon in a sandy beach subterranean estuary. *Marine Chemistry*, February, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.02.004>
- Slangen, A. B. A., Carson, M., Katsman, C. A., van de Wal, R. S. W., Köhl, A., Vermeersen, L. L. A., & Stammer, D. (2014). Projecting twenty-first century regional sea-level changes. *Climatic Change*, *124*(1–2), 317–332. <https://doi.org/10.1007/s10584-014-1080-9>
- Slomp, C. P., & Van Cappellen, P. (2004). Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: Controls and potential impact. In *Journal of Hydrology* (Vol. 295, Issues 1–4, pp. 64–86). <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.02.018>
- Sophocleous, M. (2002). Interactions between groundwater and surface water: The state of the science. *Hydrogeology Journal*, *10*(1), 52–67. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0170-8>
- Spiteri, C., Regnier, P., Slomp, C. P., & Charette, M. A. (2006). pH-Dependent iron oxide precipitation in a subterranean estuary. *Journal of Geochemical Exploration*, *88*(1–3),



399–403. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.084>

Stewart, B. T., Santos, I. R., Tait, D. R., Macklin, P. A., & Maher, D. T. (2015). Submarine groundwater discharge and associated fluxes of alkalinity and dissolved carbon into Moreton Bay (Australia) estimated via radium isotopes. *Marine Chemistry*, *174*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.03.019>

Taniguchi, M., Burnett, W. C., Cable, J. E., & Turner, J. V. (2002). Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes*, *16*(11), 2115–2129. <https://doi.org/10.1002/hyp.1145>

UNESCO. (2004). *Submarine Groundwater Discharge; Management implications, measurements and effects*.

Valiela, I., Teal, J. M., Volkmann, S., Shafer, D., & Carpenter, E. J. (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.

Wang, G., Jing, W., Wang, S., Xu, Y., Wang, Z., Zhang, Z., Li, Q., & Dai, M. (2014). *Coastal Acidification Induced by Tidal-Driven Submarine Groundwater Discharge in a Coastal Coral Reef System*.

Wang, G., Wang, Z., Zhai, W., Moore, W. S., Li, Q., Yan, X., Qi, D., & Jiang, Y. (2015). Net subterranean estuarine export fluxes of dissolved inorganic C, N, P, Si, and total alkalinity into the Jiulong River estuary, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *149*, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.001>

Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, *97*(C5), 7373. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>

Yamamoto, S., Alcauskas, J. B., & Crozier, T. E. (1976). Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *21*(1), 78–80. <https://doi.org/10.1021/je60068a029>

Yang, B., Byrne, R. H., & Lindemuth, M. (2015). Contributions of organic alkalinity to total alkalinity in coastal waters: A spectrophotometric approach. *Marine Chemistry*, *176*, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.09.008>





