



UFR SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

Licence Sciences de la Vie et de la Terre

3^{ème} Année

Parcours Sciences de l'environnement

Année universitaire 2023-2024

Etude géochimique de carottes sédimentaires prélevées en rade de Brest

Loeiz SAGUET

Mémoire présenté le 08/06/23

Structure d'accueil :
Institut Universitaire Européen de la Mer, Laboratoire Geo-Ocean

Directrice de stage : Aurélie PENAUD
Co-encadrantes : Clara VALERO et Céline LIORZOU

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement Aurélie PENAUD et Clara VALERO, qui m'ont encadré durant ce stage qui a été très enrichissant. Il m'a permis d'apprendre beaucoup de choses dans un environnement convivial. Merci aussi à Céline Liorzou auprès de qui j'ai pu réaliser les analyses chimiques par la technique d'analyse ICP-AES. Je remercie aussi l'IFREMER qui m'a ouvert ses portes pour son banc XRF et son banc photo. Enfin, merci à Stefan LALONDE pour les échanges partagés en géochimie sédimentaire. Je finirais par remercier Mathilde LEVACHER et Angel ECHARD, stagiaires de M2 Géosciences Océan, pour avoir répondu à de potentielles questions que je pouvais avoir en l'absence de mes encadrantes de stage.

Liste des figures et tableaux

FIGURE 1 : BASSIN VERSANT DE LA RADE DE BREST (D'APRES CONTRAT DE BAIE, 1997)	3
FIGURE 2 : QUANTITE D'ADN DE S. DONGHAINIS ET A. MINUTUM AU SEIN DES CAROTTES EE ET DE (OU I-09 DANS LAMBERT ET AL., 2018) (D'APRES KLOUCH ET AL., 2016)	4
FIGURE 3 : CARTE SEDIMENTAIRE DE LA RADE DE BREST (DONNEE GREGOIRE ET AL., 2016), DES BANCS DE MAERL (D'APRES EHRHOLD ET AL., 2021) ET DES CAROTTES SELECTIONNEES POUR CETTE ETUDE.	5
FIGURE 4 : LOGS DES CAROTTES ISSUES DU VIBROCAROTTAGE DE LA MISSION VIBARMOR, 2003.....	10
FIGURE 5 : SIGNAUX XRF DE LA CAROTTE C.....	11
FIGURE 6 : COMPARAISONS ICP-AES VS XRF DU TITANE (Ti) ET NICKEL (Ni) DE LA CAROTTE C.....	12
FIGURE 7 : MATRICE DE CORRELATION DES ELEMENTS CHIMIQUES DE LA CAROTTE C (A) PAR ICP-AES AVEC LES ELEMENTS HIRACHISES (B) PAR XRF AVEC LES ELEMENTS ORDONES SUR LE MODELE DE (A)	13
FIGURE 8 : BOXPLOTS DES ELEMENTS DES CAROTTES EE, KS-03, KS-06 ET C. (A) ET (B) ELEMENTS MAJEURS ET (C) ET (D) ELEMENTS MINEURS, AVCE (A) ET (C) BOXPLOTS COMPLETS (B) ET (D) ZOOM SUR LES ELEMENTS MOINS REPRESENTES	14
FIGURE 9 : MATRICE DE CORRELATION DES ELEMENTS CHIMIQUES DES CAROTTES EE(A) ET KS (CAROTTES KS-03 ET KS-06 REGROUPEES) (B), AVEC UNE HIERARCHISATION DES CORRELATIONS REALISEE A PARTIR DE (B) QUI A ENSUITE SERVI DE MODELE POUR L'ORDRE DES ELEMENTS PRESENTES EN (A).....	15
FIGURE 10 : SITE PILOTE DE LA BAIE DE DAOULAS RETENU POUR LES ACTIONS DE RESTAURATION QUE METTRA EN OEUVRE TERRARADE SUR LE BASSIN VERSANT ET EN RADE DANS LES PROCHAINES ANNEES. CARTE ISSUE D'UN RAPPORT DU CONSEIL SCIENTIFIQUE DE TERRARADE DEDIE A UNE REFLEXION SUR LA DEFINITION DE 4 SITES PILOTES EN RADE DANS LE CADRE DU PROGRAMME INITIE EN 2022.	16
FIGURE 11 : GRAPHIQUE DE L'EVOLUTION DE DIFFERENTS FACTEURS DES CAROTTES DU PORT DE BREST (KS-06 ET KS-03), ELORN (EE) MISE EN VIS-A-VIS DES DONNEES DE LA CAROTTE I-09 (LAMBERT ET AL., 2018) ET DE LA QUANTITE D'ADN DE A. MINUTUM MESURE DANS LES SEDIMENTS (KLOUCH ET AL., 2016), ET DONNEE Ni/Al (SIANO ET AL., 2021).....	18
TABLEAU 1 : LISTE DES CAROTTES D'ETUDE ET DES TRAVAUX ANTERIEURS (REFERENCES DANS LE TABLEAU) ET EFFECTUES DURANT CE STAGE (CROIX AVEC NOMBRE D'ECHANTILLONS EFFECTUE ENTRE PARENTHESES).	6
TABLEAU 2 : ELEMENTS SELECTIONNES POUR L'ANALYSE ICP-AES	8

Sommaire

Introduction.....	1
I. Contexte environnemental	2
II. Matériel et Méthodes	5
A. Description des faciès des carottes C, D, H et I.....	7
B. Analyses géochimiques	7
B1. Analyses de perte au feu (LOI pour Loss On Ignition)	7
B2. Analyses ICP-AES	8
B3. Analyses XRF	8
III. Résultats.....	9
A. Description des faciès.....	9
B. Analyses géochimiques semi-quantitatives (XRF) des carottes C et D	10
C. Analyses géochimiques quantitatives (ICP-AES) des carottes C et D	12
D. Analyses géochimiques quantitatives (ICP-AES) des carottes KS-03, KS-06 et EE	13
IV. Discussion	14
A. Echec de la calibration des données XRF vs. ICP-AES.....	14
B. Matrices de corrélation des données ICP-AES pour le Port et l'Elorn	15
C. La singularité de la Baie de Daoulas.....	16
D. Mise en relation des données chimiques Port-Elorn avec le modèle paléocéologique de Daoulas	17
Conclusion et perspectives	20
Bilan Personnel	20
Bibliographie	21

Introduction

La rade de Brest s'établit selon un continuum 'Terre-Mer' soumis à de nombreuses contraintes naturelles (géologie, hydrologie, bathymétrie et hydrodynamisme) et anthropiques (pressions par l'Homme nombreuses et conséquentes) et abrite une grande diversité d'écosystèmes terrestres (bassins versants) et marins (rade). Ce socio-écosystème se dégrade et affecte en retour les usages et activités humaines (ex : interdiction de pêche). Il est important de se questionner sur la trajectoire passée de ce socio-écosystème afin d'évaluer les facteurs de forçage qui ont pu mener à la dégradation contemporaine de la qualité de ses eaux côtières.

Des carottes de la rade de Brest ont d'ores et déjà permis de retracer des transformations environnementales majeures post-seconde guerre mondiale, et notamment des changements paysagers (Lambert et al., 2018) et des contaminations chimiques (Siano et al., 2021), permettant d'émettre des hypothèses sur les différentes étapes qui ont mené à modifier profondément les communautés protistes (Siano et al., 2021) et à voir croître de manière très spectaculaire des blooms d'algues toxiques tels que ceux de *Scrippsiella donghaiensis* et *Alexandrium minutum* depuis les années 1980 (Klouch et al., 2016).

Dans le cadre de ce stage, l'analyse géochimique de sédiments issus de carottes prélevées dans l'Elorn et au Port de Brest par la technique chimique quantitative ICP-AES (spectrométrie d'émission optique - plasma à couplage inductif), et dans un secteur médian-sud de la rade par ICP-AES couplée à la technique semi-quantitative et non destructive XRF (fluorescence X), ont permis de discuter la nature chimique des sédiments en différents points d'échantillonnage de la rade et également de tenter une discussion préliminaire sur la variabilité des signaux chimiques reconstruits sur la période « Anthropocène ».

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ISblue « PACTE » (*PAsT to Current land-sea Continuum : socio-ecosystem Trajectories derived from a regional pilot site* ; coord. Aurélie Penaud), et de la thèse de Clara Valero (2022-2025) « RETROSED » (*Etude rétrospective des socio-écosystèmes côtiers anthropocènes à partir des sédiments estuariens : application à la rade de Brest*) directement connectée à ce même projet, qui visent à comprendre l'ampleur des déséquilibres auxquels la rade de Brest est confrontée depuis 1800 en tenant compte des forçages climatiques et anthropiques (usages et pratiques humaines sur les bassins versants, notamment agricoles et industrielles).

I. Contexte environnemental

La rade de Brest se situe à l'extrême ouest de la Bretagne. Il s'agit d'un bassin semi-fermé de 181 km² entouré d'un linéaire côtier majoritairement rocheux de 250 km, communiquant avec l'océan Atlantique par le biais d'un goulet de 1,8 km de large. La rade de Brest est à la jonction de deux domaines géologiques du Massif Armoricaïn, héritages de l'orogénèse hercynienne (342-251 Ma) : le domaine du Léon et le domaine centre Armoricaïn (Balleve *et al.*, 2013), séparés par la faille de l'Elorn d'orientation N70°E (Gregoire *et al.*, 2016), qui se trouvent en prolongement du CNA (Cisaillement Nord Armoricaïn). Au nord de la rade, le socle est constitué de granites et de schistes du Briovérien tandis qu'au Sud, le socle est constitué en grande majorité de schistes du Paléozoïque.

La rade est à l'interface entre les dynamiques macrotidales et fluviales. Par effet venturi, le goulet permet l'accélération des courants marins qui peuvent atteindre plus de 2 mètres/seconde à l'entrée de la rade (Gregoire *et al.*, 2016, 2017). Egalement, les rivières majeures de la rade sont l'Aulne et l'Elorn, dont les bassins versants représentent 2 650 km² et contribuent à 85 % du débit total des cours d'eau se jetant dans la rade (Lambert *et al.*, 2018) ; le débit de l'Aulne étant supérieur de 5 à 6 fois à celui de l'Elorn. Il est à noter qu'à la fin de la dernière période glaciaire, l'envasement de la rade s'est fait de façon progressive en fonction de la profondeur des terrasses, chenaux, plateaux, baies et criques (Gregoire *et al.*, 2017). La sédimentation Holocène (i.e. notre période interglaciaire débutée à 11 700 ans BP) n'est pas uniforme sur l'ensemble de la rade mais s'est faite par étapes successives. En effet, la diminution de l'espace d'accommodation et le recul rapide du littoral ont parfois empêché la sédimentation dans certains secteurs et ont pu même provoqué l'érosion de précédents dépôts en d'autres zones (Gregoire *et al.*, 2017). Ainsi, la sédimentation en rade est complexe, compartimentée et consiste en de nombreux dépôts d'âges différents sur les 10 000 dernières années parfois caractérisés par des surfaces d'érosion majeures (Gregoire *et al.*, 2017). La sédimentation peut être schématisée selon 3 grandes entités dominées par des régimes hydrodynamiques différents : externe (influence Atlantique à l'ouest du goulet), intermédiaire (représenté par le goulet et les paléochenaux de l'Aulne et de l'Elorn), interne (représenté par les baies et criques peu profondes) (Gregoire *et al.*, 2016).

La rade de Brest est ainsi un bassin sédimentaire propice au carottage dans ses baies peu profondes (<8m de profondeur) soumises à un faible hydrodynamisme et caractérisées par un taux de sédimentation de l'ordre de 0.15 cm/an (Gregoire *et al.*, 2016; Lambert *et al.*, 2018). Les carottes sédimentaires sont alors des archives du passé qui permettent de retracer l'histoire paléoenvironnementale d'une zone d'étude (Weltje *et al.*, 2015). Cela est notamment possible grâce aux marqueurs biologiques (i.e. pollen, plancton) et lithologiques (i.e. granulométrie, chimie).

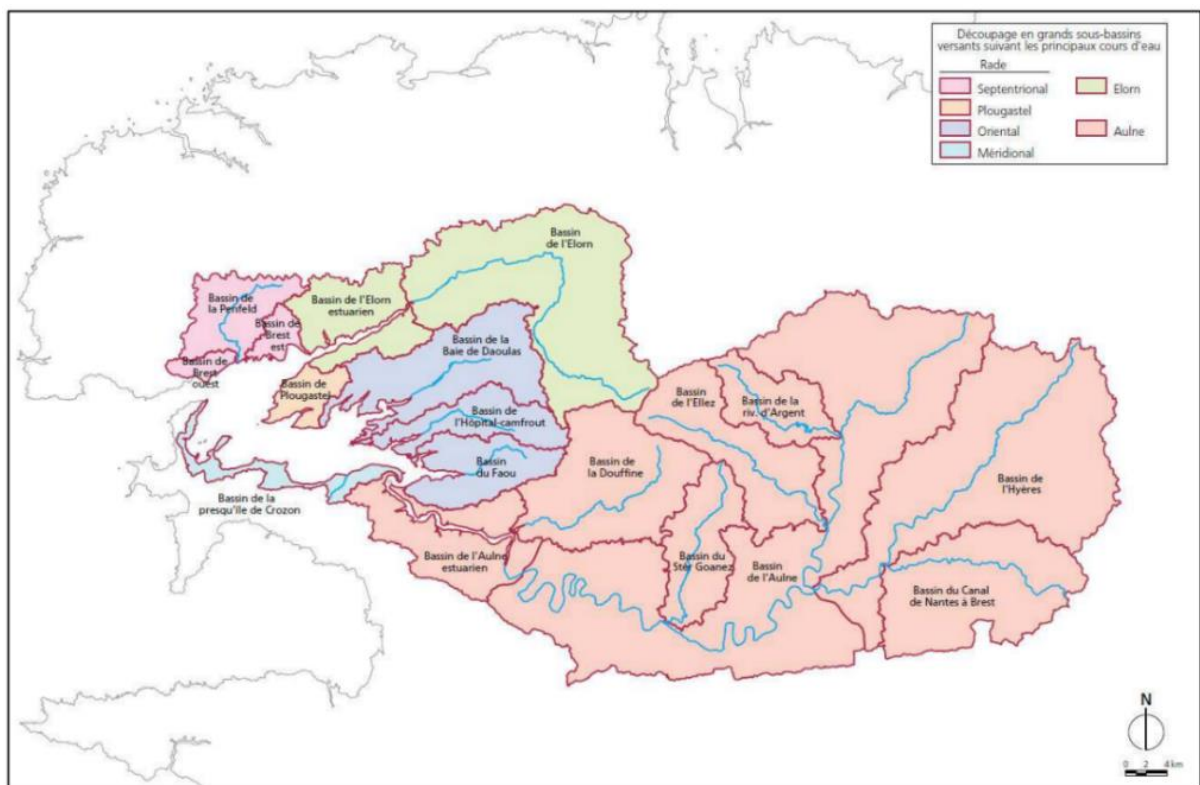


Figure 1 : Bassin Versant de la Rade de Brest (d'après contrat de Baie, 1997)

La Baie de Daoulas, alimentée en sédiments terrigènes par la Mignonne (ou « Rivière de Daoulas »), dont le Bassin Versant de 111 km² est situé entre celui de l'Aulne et de l'Elorn (Figure 1), a représenté un site privilégié pour discuter conjointement des analyses paléocéologiques issues de la palynologie (Lambert et al., 2018) et de l'ADN sédimentaire ancien (Klouch et al., 2016 ; Siano et al., 2021), tandis que des données moléculaires ont également été obtenues au niveau de l'Elorn (Klouch et al., 2016 ; Siano et al., 2021) et du Port de Brest (Siano et al., 2021). Dans le cadre de ce stage, l'analyse géochimique de sédiments issus de carottes prélevées dans l'Elorn (carotte « EE » également étudiée par Klouch et al., 2016), au Port de Brest (carotte « KS-03 » ; carotte « KS-06 » également étudiée par Klouch et al., 2016 et Siano et al., 2021), et dans le secteur intermédiaire du sud de la rade (carottes « C » et « D » jamais publiées et décrites à ce jour) ont permis de discuter la nature chimique des sédiments en différents points d'échantillonnage et également d'appréhender la variabilité des signaux chimiques reconstruits sur la période Holocène (C et D) et « Anthropocène » (EE, KS-03, KS-06), et ce, notamment, afin de mettre en lien nos observations avec la croissance spectaculaire des blooms d'algues toxiques (*Scrippsiella donghaiensis* et *Alexandrium minutum*) reconstruits depuis les années 1980 (Klouch et al., 2016; Figure 2).

Deux techniques chimiques ont été mises en œuvre : i) La technique ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique – Plasma à Couplage Inductif) a été appliquée à l'ensemble des carottes mentionnées ci-dessus. Il s'agit d'une méthode destructive (échantillonnage). ii) La technique XRF (fluorescence X), non

destructive, n'a pu être appliquée qu'aux carottes C et D car les autres séquences sédimentaires ne disposaient plus d'archives. Ainsi, l'objectif était de comparer ces 2 approches aux avantages (concentrations absolues des éléments majeurs et traces en ICP-AES *versus* données plus rapides, non destructives et plus résolues avec un pas d'analyse centimétrique en XRF) et aux inconvénients (sélection d'échantillons en ICP-AES occasionnant une plus basse résolution d'étude *versus* analyses semi-quantitatives exprimées en coups par seconde en XRF) différents. Dans un second temps, il s'agissait de discuter l'évolution temporelle des signaux chimiques des carottes du Port (KS03 et KS06) et de l'Elorn (EE) avec le corpus de données paléocéologiques issues de travaux récents (Klouch et al., 2016 ; Lambert et al., 2018 ; Siano et al., 2021).

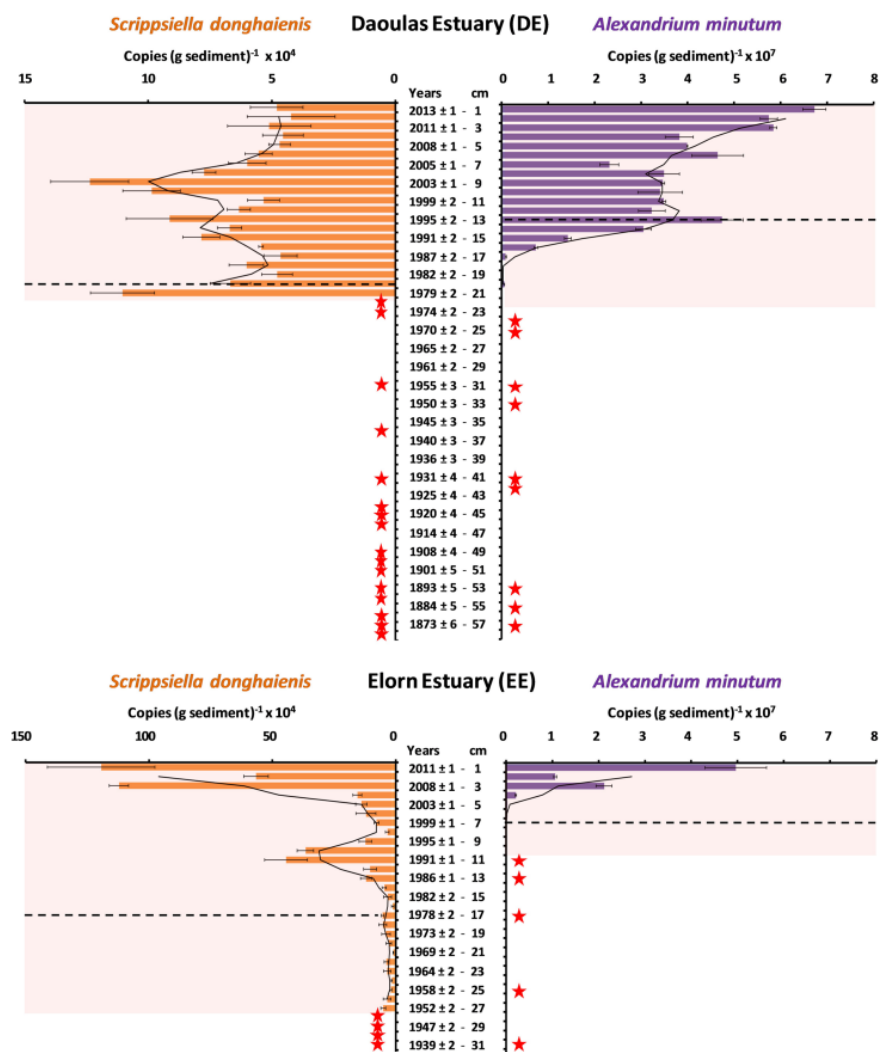


Figure 2 : Quantité d'ADN de *S. donghaiensis* et *A. minutum* au sein des carottes EE et DE (ou I-09 dans Lambert et al., 2018) (D'après Klouch et al., 2016)

II. Matériel et Méthodes

Les sites étudiés durant ce stage se situent en rade de Brest (Figure 3 ;Tableau 1). Ils sont répartis sur différentes zones : la Baie de Daoulas (*carotte I-09* ; *Klouch et al., 2016* ; *Lambert et al., 2018* ; *Siano et al., 2021*), le Sud (*carottes C et D*) et le Nord (*carottes H et I*) de la rade dans sa section intermédiaire, le Port de Brest (*carottes KS-03 et KS-06* ; *Siano et al., 2021*) et l'embouchure de l'Elorn (*carotte EE* ; *Klouch et al., 2016* ; *Siano et al., 2021*). Nous ne connaissons malheureusement pas les coordonnées précises des carottes C, H et I qui ont été prélevées en 2003 par le LEMAR et donc plusieurs sections nous sont encore disponibles en chambre froide. Il s'agissait toutefois de carottes holocènes qui m'ont permis d'apprendre à décrire des carottes sédimentaires et notamment des faciès-type de la rade de Brest dans différents contextes et de sélectionner, parmi ces 4 séquences, la ou les carottes les plus appropriées à sacrifier pour le double exercice d'analyses XRF vs. ICP-AES. Ces séquences sont donc utilisées à titre pédagogique mais n'ont pas vocation à être analysées dans ce stage pour des études paléoenvironnementales puisqu'elles ne disposent, qui plus est, d'aucune datation.

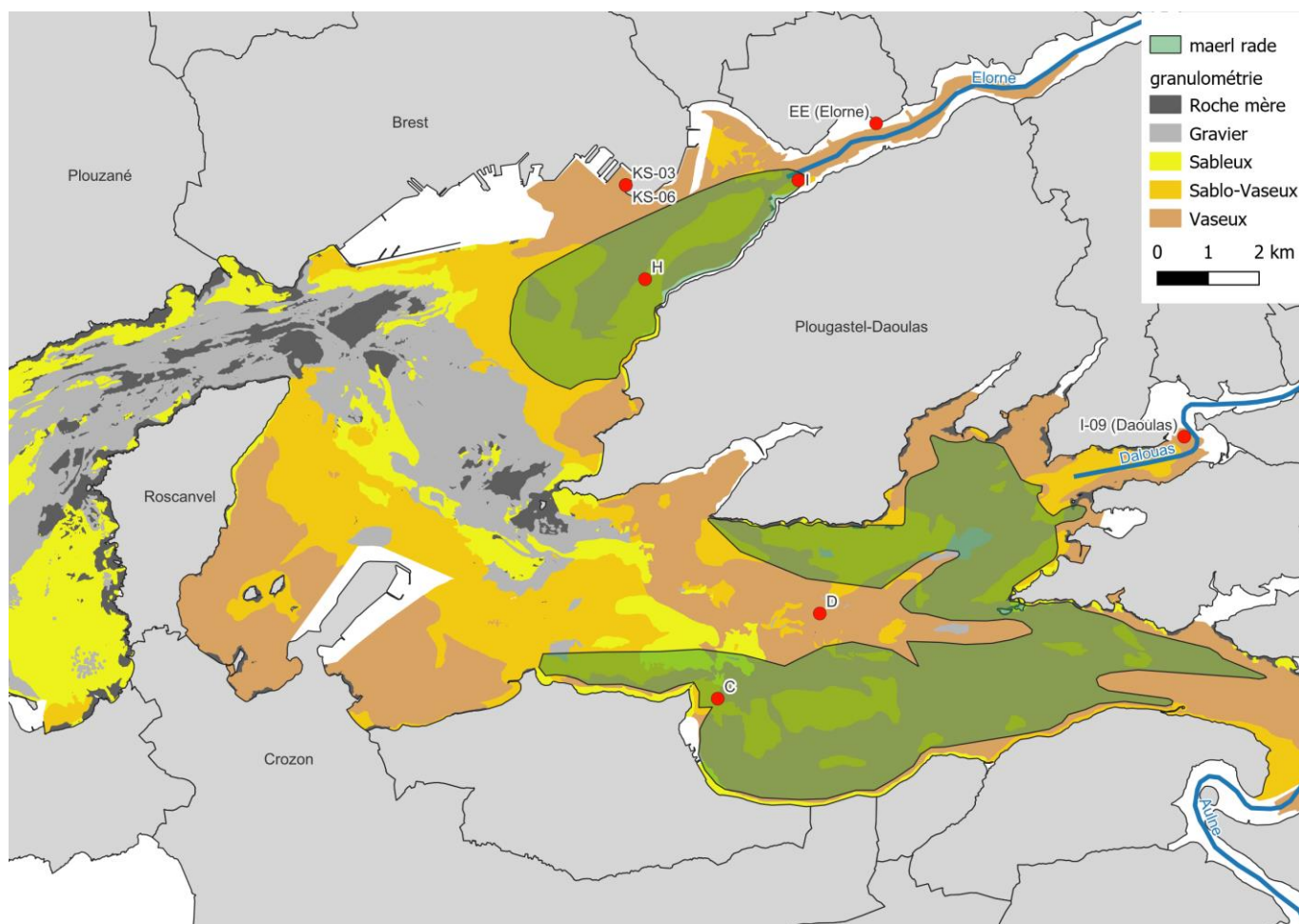


Figure 3 : Carte sédimentaire de la Rade de Brest (donnée Grégoire et al., 2016), des bancs de maerl (d'après Ehrhold et al., 2021) et des carottes sélectionnées pour cette étude.

Tableau 1 : Liste des carottes d'étude et des travaux antérieurs (références dans le tableau) et effectués durant ce stage (croix avec nombre d'échantillons effectué entre parenthèses).

Carotte	ICP-AES	Perte au Feu	XRF	Logs	Localisation	Coordonnées	Longueur	Profondeur	Mission	Typologie d'acquisition	Date d'acquisition	Etudiée par
EE (Elorn)	X (17)				Embouchure de l'Elorn	48°23,78' N 4°23,03' W	31 cm	12 m		Carottage gravitaire	11 décembre 2012	Klouch et al. 2016 ; Siano et al., 2021
I-09 (Daoulas)			Lambert et al., 2018	Embouchure du Daoulas	48°20, 777' N 4°17,6868' W	58 cm	3 m	SERABEQ I (IFREMER)	2014		Lambert et al. 2018 ; Klouch et al. 2016 ; Siano et al., 2021	
KS-06	X (6)	X (6)			Port de Brest	48°22,879'N 4°26,911'W	344 cm	7,1 m	PALMIRA (IFREMER)		2017 – 24 h entre les deux prélèvements	Siano et al., 2021; Stage M2, Clara Valero 2022
KS-03	X (11)	X (11)				48°22,879'N 4°26,911'W	344 cm	7,1 m				
C	X (37)	X (37)	X	X	Supposé dans le secteur de la pointe Pen Ar Vir	Inconnue	500 cm	Inconnue	VIBARMOR (LEMAR)	Vibrocarottage	20 octobre 2003	
D	X (3)	X (3)	X	X	Chenal de Crépidule	48°18.551'N 4°23.198'W	500 cm	28,20 m				
H				X	Supposé dans le secteur de la pointe de Marloux	Inconnue	500 cm	Inconnue				
I				X	Supposé dans le secteur de l'embouchure de l'Elorn	Inconnue	500 cm	Inconnue				22 octobre 2003

A. Description des faciès des carottes C, D, H et I

Une description des faciès sédimentaires a été réalisée durant ce stage pour les carottes C, D, H et I. A partir de cette description, des logs ont été réalisés, et nous avons pu sélectionner les 2 carottes pour lesquelles une analyse XRF possible (carottes en bon état de conservation et non entrecoupée par de trop nombreux bancs de maërl qui sont problématiques pour le passage du détecteur requérant une surface la plus lisse possible). L'analyse des faciès sédimentaires de ces carottes, dont le géoréférencement nous est malheureusement inconnu pour les carottes C-H-I, nous a permis de les replacer de manière hypothétique sur la carte de la rade de Brest en fonction des types d'environnements identifiés (maërl ou non, faciès fins ou grossiers). Il est également possible de déduire cette position approximative des carottes à partir de la connaissance des coordonnées d'autres carottes prélevées durant cette même mission de 2003, à savoir notamment les carottes A (dans Lambert et al., 2019) et G (dans Lambert et al., 2020) mais également E et F (rapports d'étudiants de Master en biogéochimie réalisés en 2004). Nous avons également réalisé des photographies des 4 carottes à l'aide du banc photographique de la Plateforme d'Analyse Sédimentaire (PAS) du Laboratoire Geo-Ocean (Ifremer), avec une ISO de 50, et une ouverture de f/11. Ces photos ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel *Capture One II*.

B. Analyses géochimiques

B1. Analyses de perte au feu (LOI pour Loss On Ignition)

En amont des mesures géochimiques, une perte au feu a été réalisée sur les carottes KS-06 (6 niveaux) et KS-03 (11 niveaux) (Tableau 1). Cette technique consiste à monter des échantillons de 500 mg plusieurs fois à très haute température : la matière organique est d'abord oxydée à 550°C pendant 4h, puis le dioxyde de carbone contenu dans les carbonates est dégazé à 950°C pendant 2h. Ainsi, la perte de masse au cours de ces réactions successives peut être facilement mesurée en pesant les échantillons à chaque étape grâce à une balance de précision. Les résultats obtenus permettent d'évaluer la teneur en carbone organique (ou %TOC pour *Total Organic Carbon*) dans les sédiments (Heiri et al., 2001), mais aussi de connaître la teneur en éléments volatils permettant de remonter indirectement à la calcimétrie. Cette valeur obtenue sera ensuite additionnée avec les valeurs mesurées par ICP-AES pour calculer le pourcentage d'erreur (Lechler and Desilets, 1987). Pour les carottes C et D, la perte au feu n'a pas été réalisée car ces échantillons n'avaient pas pour vocation de servir une discussion paléoenvironnementale mais seulement de comparer des mesures issues de techniques chimiques différentes (XRF vs. ICP-AES) en rade de Brest. De plus, nous ne disposons pas de suffisamment de sédiments pour faire cette analyse sur la carotte EE en plus des analyses ICA-AES.

B2. Analyses ICP-AES

La spectrométrie à émission atomique (ICP-AES) est une technique qui consiste, à l'aide d'un plasma, à exciter les atomes et ions présents dans le sédiment. Une fois les particules excitées, elles émettent un rayonnement avec une longueur d'onde qui leur est propre et qui est mesurée par des capteurs. En fonction de l'intensité du rayonnement, il est possible de déterminer la quantité d'éléments qui lui est associée (données exprimées en ppm). Les analyses ICP-AES ont été réalisées sur les carottes KS-06 (6 niveaux), KS-03 (11 niveaux), EE (17 niveaux), C (37 niveaux) et D (3 niveaux).

Pour réaliser les mesures géochimiques, 250 mg d'échantillons ont été pesés dans un tube SAVILLEX, puis 1 ml d'acide nitrique (HNO₃) a été ajouté, ce qui a permis de casser les liaisons grâce à une réaction d'oxydation. Ensuite, 3 ml d'acide fluorhydrique (HF) a été ajouté au mélange pour casser les liaisons entre les atomes de silicium. Le mélange a été chauffé 90°C pendant un minimum de 24 h, puis 96 ml d'acide borique (H₃BO₃) ont été ajoutés pour neutraliser l'acide fluorhydrique. Un temps d'attente de 48h minimum a finalement été nécessaire, assurant une dissolution totale de l'échantillon.

Avant toute mesure sur nos sédiments, des standards ont été analysés. Ce sont des échantillons dont on connaît la composition exacte et qui servent à calibrer l'ICP et à construire une courbe d'étalonnage entre la quantité de lumière émise et la quantité de l'élément chimique mesuré. Par la suite, l'analyse des échantillons a été effectuée en intercalant une mesure de 4 standards tous les dix échantillons de carottes afin de vérifier une potentielle déviation du signal. En fin d'analyse, le premier échantillon qui a été mesuré est de nouveau analysé pour vérifier qu'il n'y a pas eu de dérive instrumentale.

Parmi les éléments pouvant être mesurés par cet appareil (Annexe 1), seuls certains ont été retenus pour notre étude du fait de leur utilisation commune en géochimie sédimentaire (Tableau 2).

Tableau 2 : éléments sélectionnés pour l'analyse ICP-AES

Eléments majeurs	Elements traces
Silicium – Si	Strontium – Sr
Titane – Ti	Baryum – Ba
Aluminium – Al	Scandium – Sc
Fer – Fe	Vanadium – V
Manganèse – Mn	Chrome – Cr
Magnésium – Mg	Cobalt – Co
Calcium – Ca	Nickel – Ni
Sodium – Na	Yttrium – Y
Potassium – K	Zirconium – Zr
Phosphore – P	Niobium – Nb

B3. Analyses XRF

Les analyses XRF ont été réalisées sur les carottes C et D. Les tronçons étudiés ont été laissés préalablement à l'air libre, ce qui a permis l'évaporation d'une partie de l'eau, pouvant induire des erreurs dans le signal. Les bouchons ont, par la suite, été retirés et les coquilles ou maërl pouvant abimer la machine ont été enlevés

avec précaution et notés. Enfin, un film Ultralene a été appliqué, évitant toute contamination de la surface de la carotte lors du déplacement du capteur.

Cette méthode, réalisée grâce au banc XRF de l'Ifremer (Avaatech XRF Core Scanner), a pour objectif d'exciter les atomes à l'aide d'un laser. Un prisme permet d'observer la lumière renvoyée par les atomes qui retournent alors à l'état non excité. Pour cela, la machine passe sur chaque échantillon à deux puissances différentes 10kV et 30kV, ce qui permet d'observer les éléments du tableau périodique sur un plus large domaine (i.e. de l'Aluminium (Al) au Rhodium (Rh)). Les données obtenues sont, par la suite, traitées à l'aide des logiciels *XRF* et *WinAxil*.

III. Résultats

A. Description des faciès

Il est possible d'observer que les carottes H et I sont très riches et denses en maërl (Figure 4). Il s'agit d'au moins 2 espèces de maërl visibles par leurs différentes tailles, particulièrement remarquables dans la carotte I : *Phymatholiton calcareum* et *Lithothamnion corallioides*, qui sont fortement représentées dans la rade (Ehrhold et al., 2021; cf. Figure 3). La carotte I a une granulométrie plus homogène que la carotte H.

La carotte C possède aussi des bancs de maërl, cependant moins que les deux précédentes carottes. Il s'agit aussi d'une carotte qui possède une granulométrie plus fine, excepté à sa base qui possède plus de 30 cm de sédiments grossiers.

La carotte D est composée d'une fraction grossière composée par des fragments de coquilles. Elle possède aussi de nombreuses coquilles de grande taille. Les tronçons supérieurs de cette carotte, aujourd'hui non disponibles car entièrement consommés, étaient constitués de vases jusqu'à 25,5 cm de profondeur (rapport étudiant Master LEMAR, 2003-2005).

Les carottes C, H et I, via leurs descriptions, confirment les positions potentielles suggérées sur la Figure 3 de par leur granulométrie (Gregoire et al., 2016) et la présence ou non de maërl impliquant probablement de se trouver à proximité des bancs de maërl tels que connus aujourd'hui (Figure 3).

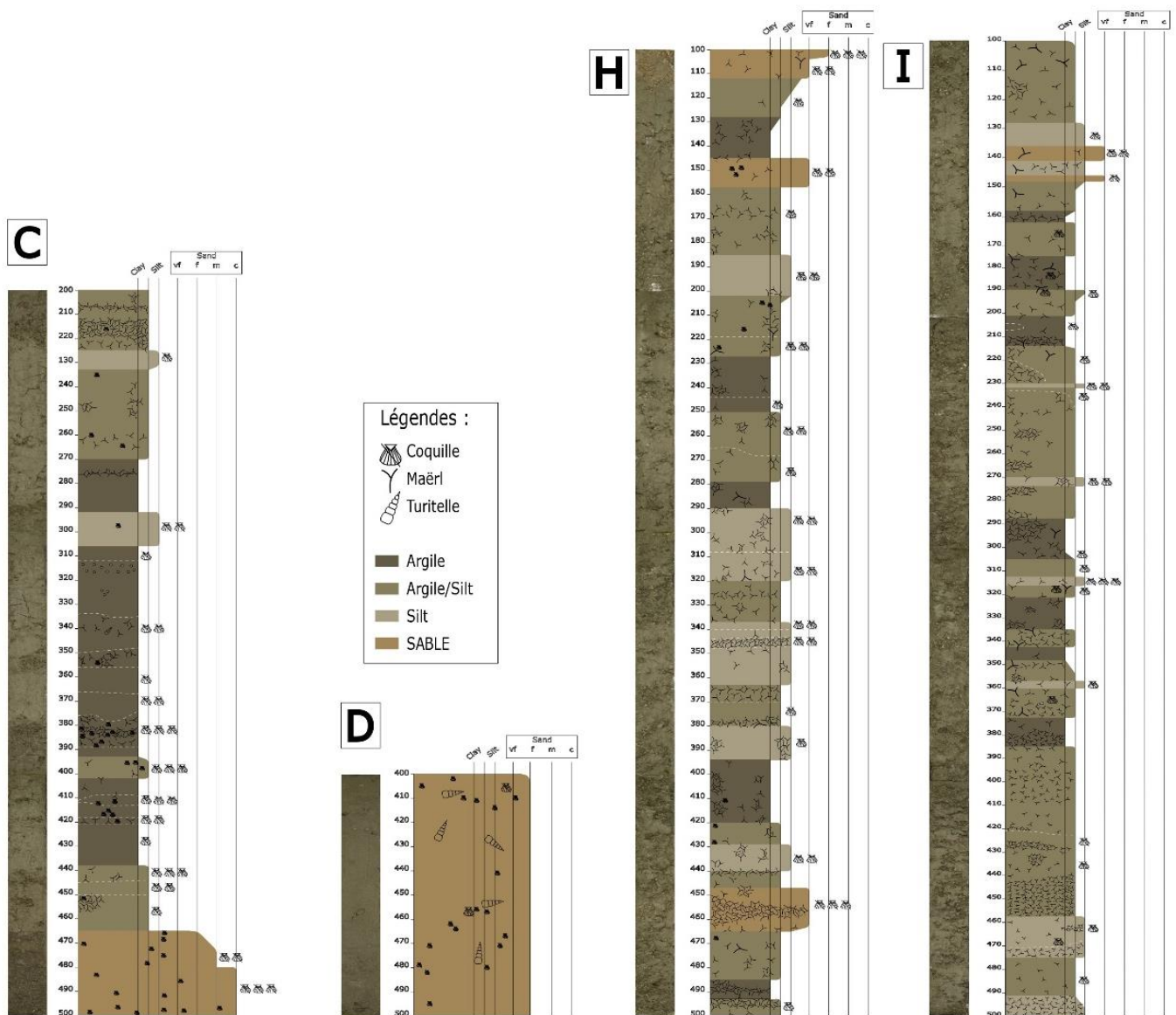


Figure 4 : Logs des carottes issues du vibrocarottage de la mission vibarmor, 2003

Les carottes C et D ont été retenues pour les analyses XRF. En effet, la carotte C possède moins de bancs de maërl que les carottes H et I. Aussi, la carotte D, plus sableuse, est relativement homogène en termes de faciès détritiques pouvant mener à élargir le spectre des gammes de concentrations en éléments chimiques analysés.

B. Analyses géochimiques semi-quantitatives (XRF) des carottes C et D

Les analyses XRF réalisées sur les carottes C et D ont fourni plusieurs informations. Il est possible de tirer de ces données des ratios (Figure 5). Le ration Calcium/Titane (Ca/Ti) ainsi que Fer/Strontium (Fe/Sr) montrent les apports biologiques marins (Ca et Sr, où dans notre cas d'environnement silico-clastique le Ca est associé à une source carbonatée biogénique) vs. Terrestres terrigènes (Ti et Fe). Le rapport

Zirconium/Rubidium (Zr/Rb) permet quant à lui de tracer indirectement l'évolution de la granulométrie : plus le ratio augmente et plus le sédiment est grossier.

Pour la carotte C (Figure 5), les ratios Ca/Ti et Sr/Fe de la carotte C montrent, tous deux, logiquement les mêmes tendances. Ces marqueurs ont tendance à augmenter avec la présence de bancs de coquilles et de maërl, montrant bien l'impact des sources biologiques carbonatées sur ce rapport en premier lieu. Le ratio Zr/Rb augmente aussi en parallèle avec la granulométrie telle que qualitativement décrite par le biais des logs. Les pics de ce ratio sont associés à des pics de Ca/Ti et Sr/Fe.

Pour la carotte D, peu de variations temporelles ressortent de l'analyse XRF (Annexe 2). En effet, comme le montre son log (Annexe 2), il s'agit d'une carotte relativement homogène. Seule une très légère augmentation du ratio Ca/Ti et Sr/Fe est visible.

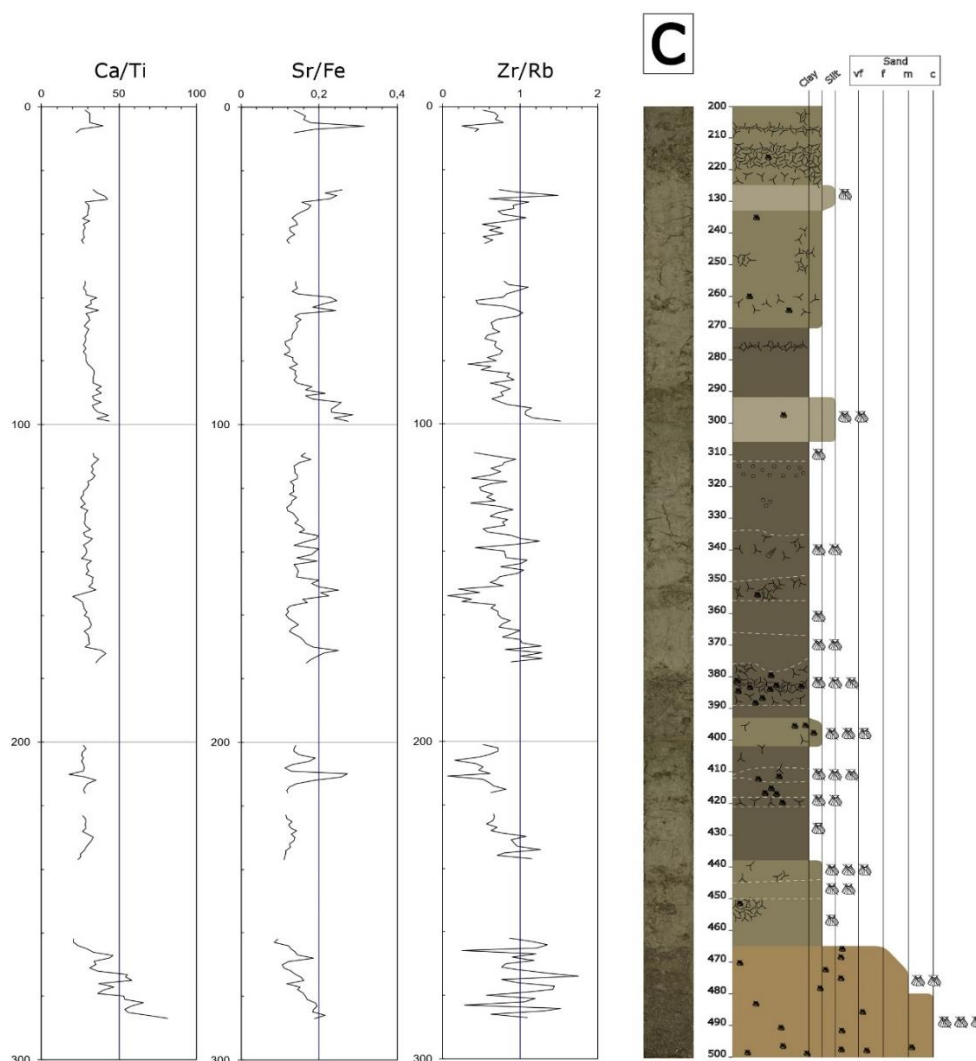


Figure 5 : Signaux XRF de la carotte C

C. Analyses géochimiques quantitatives (ICP-AES) des carottes C et D

L'analyse ICP-AES réalisée sur la carotte C et D (Annexe 3 pour le tableau exhaustif des résultats), permet une comparaison avec certains éléments chimiques communs aux analyses XRF (Figure 6 ; Annexe 4). Nous avons prévu ces comparaisons afin d'envisager une potentielle calibration des signaux XRF en concentrations absolues à partir de sédiments de la rade de Brest. En effet, la carotte I-09 (ou DE dans Klouch et al., 2016), prélevée en Baie de Daoulas, dispose de signaux XRF (Lambert et al., 2018) mais aucune analyse chimique quantitative n'y a été effectuée. Cependant, les comparaisons ne sont pas concluantes avec des corrélations (R^2) médiocres comprises entre 0.018 et 0.331 (Annexe 4). Les meilleurs résultats sont obtenus pour le Titane (Ti) et le Potassium (K) avec 0.26 et le Nickel (Ni) avec 0.33.

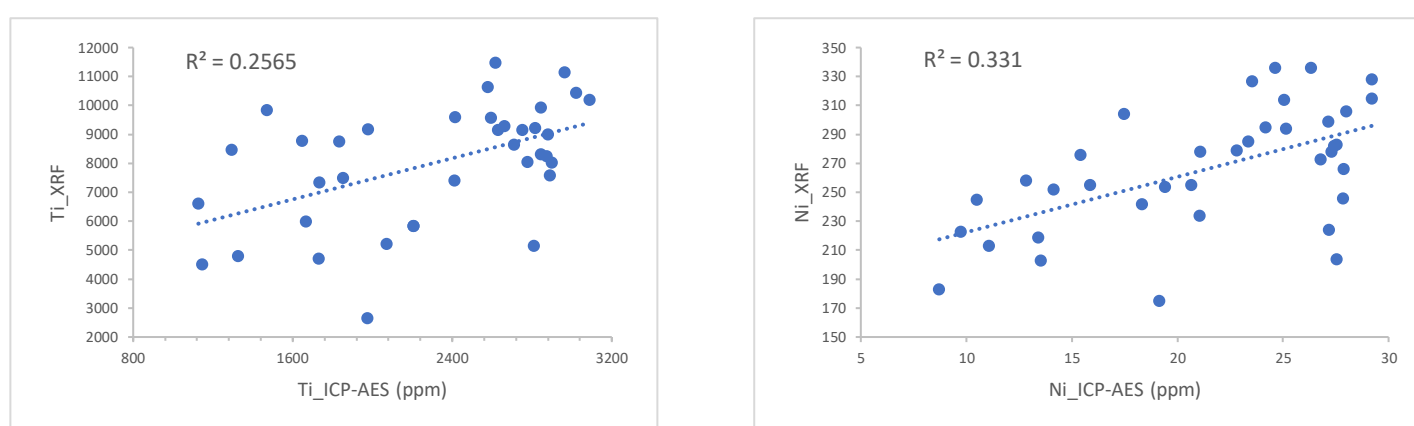


Figure 6 : Comparaisons ICP-AES vs XRF du Titane (Ti) et Nickel (Ni) de la carotte C

Les analyses XRF ont été menées sur des carottes prélevées depuis 20 ans, dont les sédiments sont contenus dans des gaines aluminium qui s'altèrent au contact du sel produisant un gel qui avait été nettoyé des carottes mais qui est une source potentielle de modification des signaux semi-quantitatifs. La carotte possède, de plus, de nombreuses passées de maërl, ce qui a pu entraver potentiellement une détection correcte des éléments de la matrice sédimentaire.

Au vu des matrices de corrélation faites à partir des résultats XRF et ICP-AES pour les éléments comparables à partir des 2 méthodes sur la carotte C (Figure 7), il semble possible que la chimie ICP soit plus cohérente. En effet, les corrélations entre éléments présentés ici par une classification hiérarchique (Figure 7a), montrent un premier groupe relatif aux apports terrigènes (i.e. Silicium (Si) et Aluminium (Al)) ainsi que Titane (Ti), Potassium (K) et Fer (Fe)), anticorrélé à un second groupe représentant les éléments d'origine biogénique marine (i.e. Calcium (Ca) et Strontium (Sr)). Ceci est beaucoup moins évident à partir des données XRF (Figure 7b) et nous fait douter quant à la robustesse des données XRF produites.

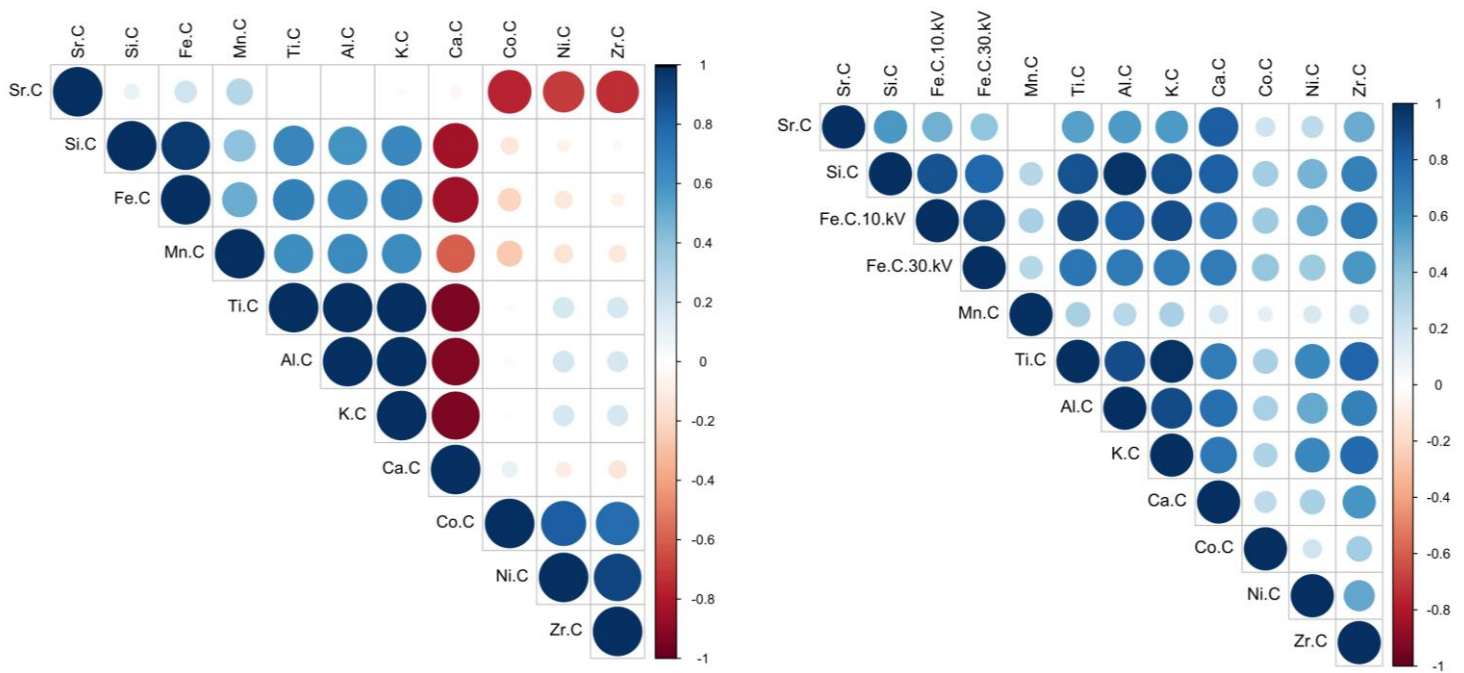


Figure 7 : Matrice de corrélation des éléments chimiques de la Carotte C (a) Par ICP-AES avec les éléments hirachisés (b) par XRF avec les éléments ordonnés sur le modèle de (a)

D. Analyses géochimiques quantitatives (ICP-AES) des carottes KS-03, KS-06 et EE

La distribution des valeurs obtenues en ICP-AES pour les carottes KS-03, KS-06 et EE (cf. Annexe 5 pour le tableau exhaustif des résultats), ainsi que les valeurs de la carotte C, ont été représentées sous la forme d'un boxplot (Figure 8 : asymétrie de distribution affichant les quartiles et les médianes des données pour chaque carotte analysée).

Ceci met en évidence que les deux carottes du port (KS03 et KS06) ont des gammes de valeurs de concentrations en différents éléments chimiques très proches, et également proches des gammes de valeurs obtenues pour la carotte C. Cependant, la carotte Elorn (EE) possède des valeurs supérieures à celles du Port (et celles de la carotte C) pour la quasi-totalité des éléments excepté pour le Calcium (Ca), Magnésium (Mg) et le Strontium (Sr).

Dans le cadre de ce stage, compte tenu de la proximité géographique des carottes KS03 et KS06 et de leurs signatures chimiques semblables, nous les avons réunis pour former une seule et même séquence composite pour le port de Brest (KS) qui compile donc les données issues de ces 2 carottes afin d'avoir une résolution d'étude plus importante de 1890 à 2009 (cf. Annexe 5 et colonne « âge » présentant les correspondances profondeurs-âges pour les 2 carottes du port).

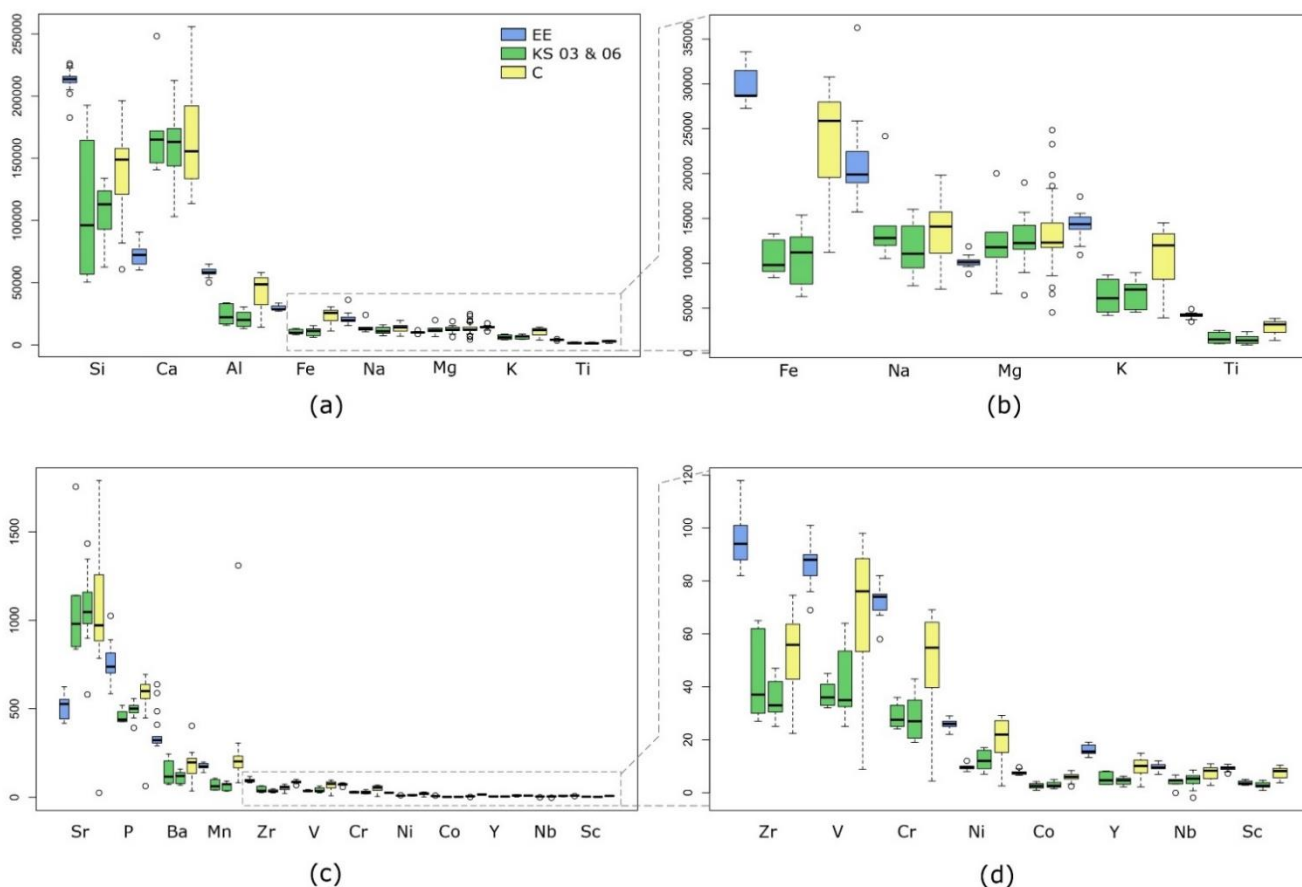


Figure 8 : Boxplots des éléments des carottes EE, KS-03, KS-06 et C. (a) et (b) éléments majeurs et (c) et (d) éléments mineurs, avec (a) et (c) Boxplots complets (b) et (d) zoom sur les éléments moins représentés

IV. Discussion

A. Echec de la calibration des données XRF vs. ICP-AES

Une calibration XRF vs. ICP-AES, initialement envisagée à l'aide des carottes C et D, n'a finalement pas été réalisée. Les raisons pour lesquelles les signaux XRF de la carotte C ne sont pas corrélables aux signaux ICP-AES sont multiples (comme précédemment énoncé dans la section « Résultats » de ce rapport). La calibration sera ré-envisagée dans le cadre de carottes qui seront prélevées, avec une surface lisse et lisible par le XRF aux embouchures de l'Aulne et de l'Elorn. De plus, les carottes C-D-I-H n'ont pas été datées et couvrent probablement des périodes Holocènes et non Anthropocène. La calibration, si elle avait été menée à bien, aurait pu être critiquée puisqu'il s'agissait de l'appliquer aux données XRF d'ores et déjà acquises pour la carotte de Daoulas (I_09) afin d'obtenir des signaux quantitatifs en concentrations absolues (ppm) des éléments majeurs et traces (à comparer ensuite, dans un second temps, aux concentrations absolues des carottes du Port et de l'Elorn). Cette décision a été prise à défaut de meilleures archives disponibles à l'heure actuelle mais permettait toutefois, dans le cadre de ce stage, de commencer à envisager les prochaines

étapes méthodologiques qui seront mises en œuvre dans le projet PACTE. Il s'agissait donc d'une démarche méthodologique et pédagogique (pour ma formation en différentes techniques d'analyses chimiques).

B. Matrices de corrélation des données ICP-AES pour le Port et l'Elorn

Les résultats obtenus pour la chimie des carotte KS et EE, sont présentées par le biais de 2 matrices de corrélation (Figure 9).

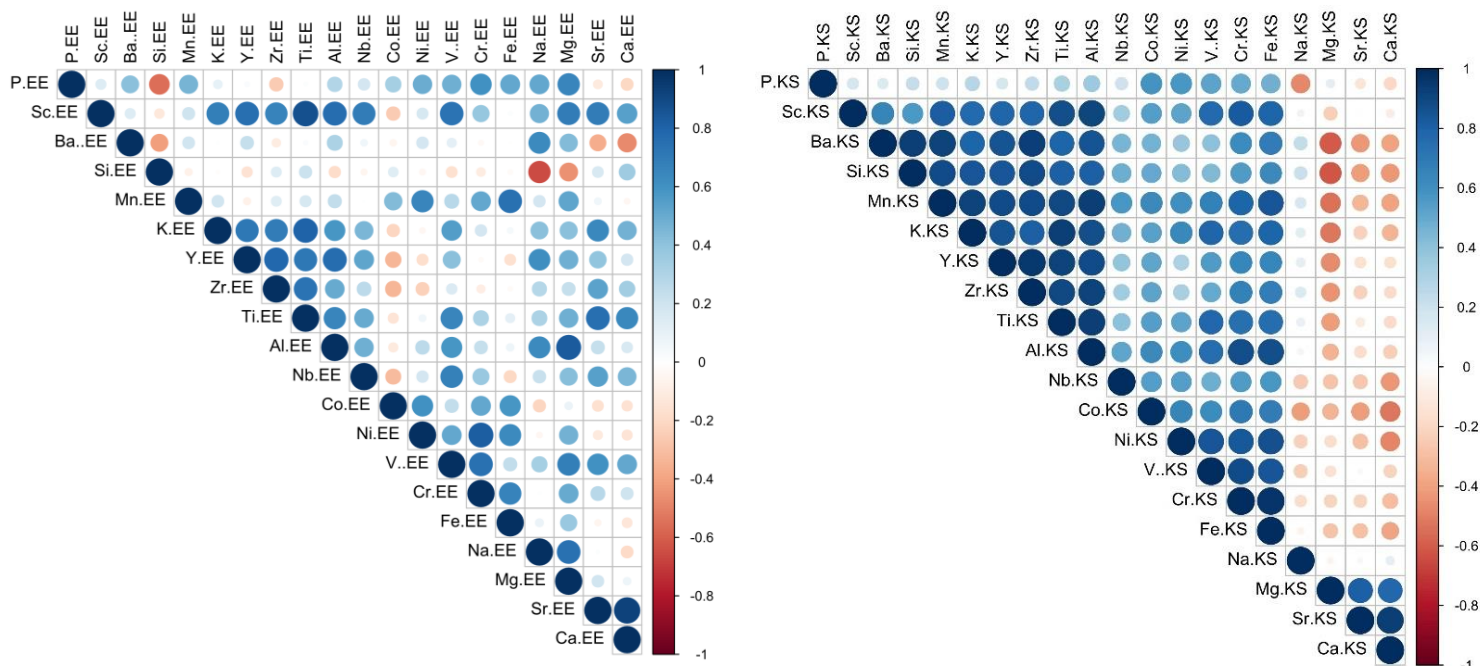


Figure 9 : Matrice de corrélation des éléments chimiques des carottes EE(a) et KS (carottes KS-03 et KS-06 regroupées) (b), avec une hiérarchisation des corrélations réalisée à partir de (b) qui a ensuite servi de modèle pour l'ordre des éléments présentés en (a).

Les résultats de la séquence composite KS sont proches des profils de corrélation discutés précédemment pour la carotte C (Figure 7 ; cf. section III.C de ce rapport) : i.e. corrélations négatives entre les éléments détritiques terrigènes et les éléments traçant des sources biogéniques marines (Matrices de corrélation des données ICP-AES pour le Port et l'Elorn

). Les profils de corrélation obtenus à partir des analyses ICP-AES de la carotte EE sont différents et peuvent s'expliquer par de moindres fluctuations des données de chimie sur cette carotte (moins grande dispersion des données visible sur les boxplots de la Figure 8) et une influence marine moindre pour le site de la carotte EE, à l'embouchure de l'Elorn, plus en amont que la séquence composite KS, et enregistrant par conséquent une signature biogénique carbonatée plus faible et une signature détritique plus élevée (malgré le fait que les sites ne soient distants que de 5 km ; Figure 3). De plus, les carottes KS ne sont pas directement dans l'alignement de l'Elorn et sont protégées par les infrastructures du port de Brest des apports Elorn directs. La carotte C, qui a été prélevée davantage en fond de rade, en position plus éloignée du goulet, est moins

impactée par le forçage marin que les sites du port. Nos résultats semblent confirmer cette décroissance de l'impact marin depuis l'entrée de la rade vers ses principales embouchures.

C. La singularité de la Baie de Daoulas

En Baie de Daoulas, on s'attendrait à des résultats de chimie encore légèrement différents (comme observé pour la carotte EE) du fait d'une forte influence des apports détritiques, notamment depuis 1945 (Lambert et al., 2018), mais nous n'avons pas de données ICP-AES à mettre en comparaison avec le reste des séquences analysées (port et Elorn). Cette baie du bassin Sud de la rade est en effet une entité cohérente d'un point de vue hydrographique et hydrologique avec un relatif confinement vis-à-vis des grands processus physiques actifs en rade. Un gradient d'influence des apports des bassins versants peut y être défini, depuis les eaux douces et les parties estuariennes jusqu'aux parties marines au sud du site. A ce site, un grand nombre d'activités à impacts potentiels locaux sont recensés (Figure 10) ainsi qu'une forte activité passée et actuelle d'observations réglementaires et scientifiques. C'est d'ailleurs pour cela que cette baie a récemment été proposée comme un site particulièrement propice à une concentration d'efforts de la part de TerraRade (i.e. Contrat Territorial de la Rade et de ses bassins versants animé par un comité de pilotage et un conseil scientifique qui joue un rôle consultatif auprès du COPIL pour produire des avis, notes et expertises scientifiques et techniques durant la phase de diagnostic et durant l'élaboration et le suivi des actions du programme).



Figure 10 : Site pilote de la Baie de Daoulas retenu pour les actions de restauration que mettra en oeuvre TerraRade sur le bassin versant et en rade dans les prochaines années. Carte issue d'un rapport du conseil scientifique de TerraRade dédié à une réflexion sur la définition de 4 sites pilotes en rade dans le cadre du programme initié en 2022.

Cette baie, à l'embouchure de la Rivière de Daoulas, est un environnement semi-confiné où les études paléoécologiques (palynologiques : Lambert et al., 2018, et moléculaires : Klouch et al., 2016) ont mis en évidence l'impact du remembrement sur les flux sédimentaires et les changements en termes de communautés protistes de manière plus générale (Siano et al., 2021). En effet, comme le montre le signal de Titane (Ti) pour la carotte I-09 (Figure 11), une accélération des apports terrigènes est notée à partir de 1945 (Lambert et al., 2018), s'intensifiant ensuite dans les années 60 puis dans les années 80. Cela est dû à la destruction des haies bocagères et à l'agrandissement des parcelles agricoles ainsi qu'à la canalisation des cours d'eau. Cela a induit une baisse de la rétention et d'absorption de l'eau par les sols bretons et donc à une augmentation de l'altération, de l'érosion et du transfert des sédiments vers les eaux de la baie. Cette dynamique s'accroît d'années en années mais, de manière intéressante, cette augmentation du signal terrigène n'est pas détectée de manière identique sur les carottes KS et EE par l'évolution du signal Ti reconstruit dans le cadre de ce stage en concentrations absolues (Figure 11).

D. Mise en relation des données chimiques Port-Elorn avec le modèle paléoécologique de Daoulas

Comme décrit précédemment, la Baie de Daoulas est un bassin sédimentaire relativement confiné permettant l'enregistrement fin des modifications détritiques sur son bassin versant en étant relativement peu impacté par les influences hydrodynamiques marines. Il serait possible d'émettre l'hypothèse que le ruissellement a également augmenté sur le bassin versant de Elorn comme pour celui du Daoulas.

Au port de Brest (i.e. composite KS) des pics de Nickel (Ni) retrouvés dans une précédente étude (Siano et al., 2021) (Figure 11) avaient été discutés comme de potentiels témoins de pollutions résultant des bombardements des 2 guerres, entraînant une modification de la chimie des eaux et ainsi des communautés protistes. Notre étude, qui a renouvelé cette étude du Ni à plus haute résolution sur les carottes du port, ne met pas en évidence ces pics (Figure 11). Nos résultats montrent plutôt une croissance du Ni, non pas de manière ponctuelle et abrupte, mais de manière progressive à partir des années 1930 et chutant dans les années 1970. De plus, le Ni montre une corrélation avec le Ti pour la séquence composite du Port. De plus, la concentration en Ni est plus importante pour la carotte EE que pour les carottes KS (Figure 8). Ces 2 arguments tendraient à réfuter l'origine du Ni par les bombardements proposée par Siano et al. (2021) en l'associant davantage à une signature détritique terrigène. Celle-ci, accrue depuis les années 30, comme le signal Ti/Ca-XRF le montre également en Baie de Daoulas, chute de manière inattendue entre les années 1970 et 2000. Or, il s'agit de l'intensification détritique maximale en Baie de Daoulas. De manière intéressante, le polder du port de Brest a été créé au cours des années 1970 permettant la revalorisation des produits de dragage (remblais hydrauliques).

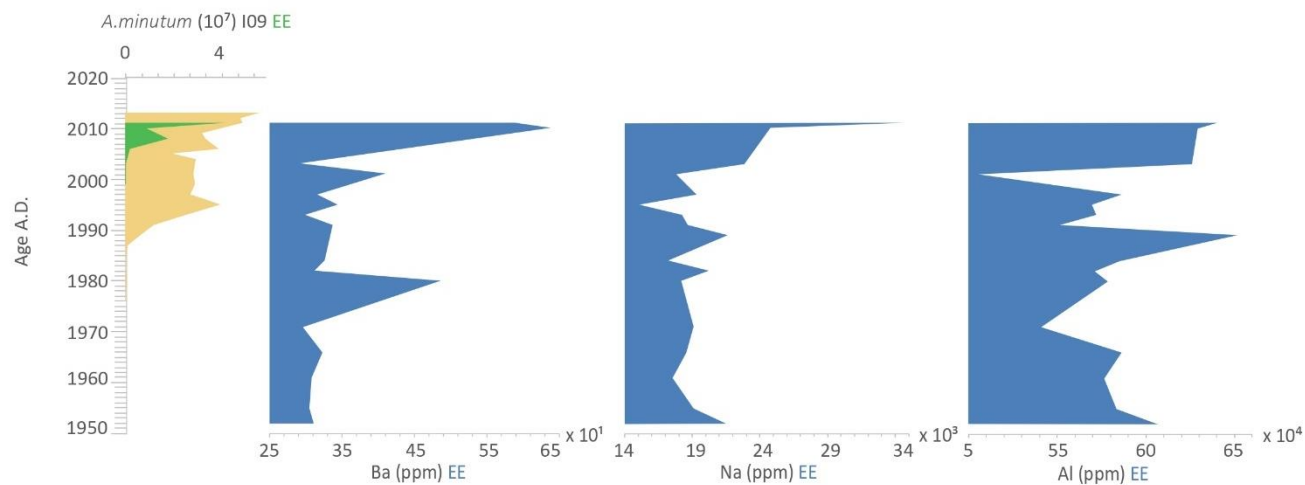
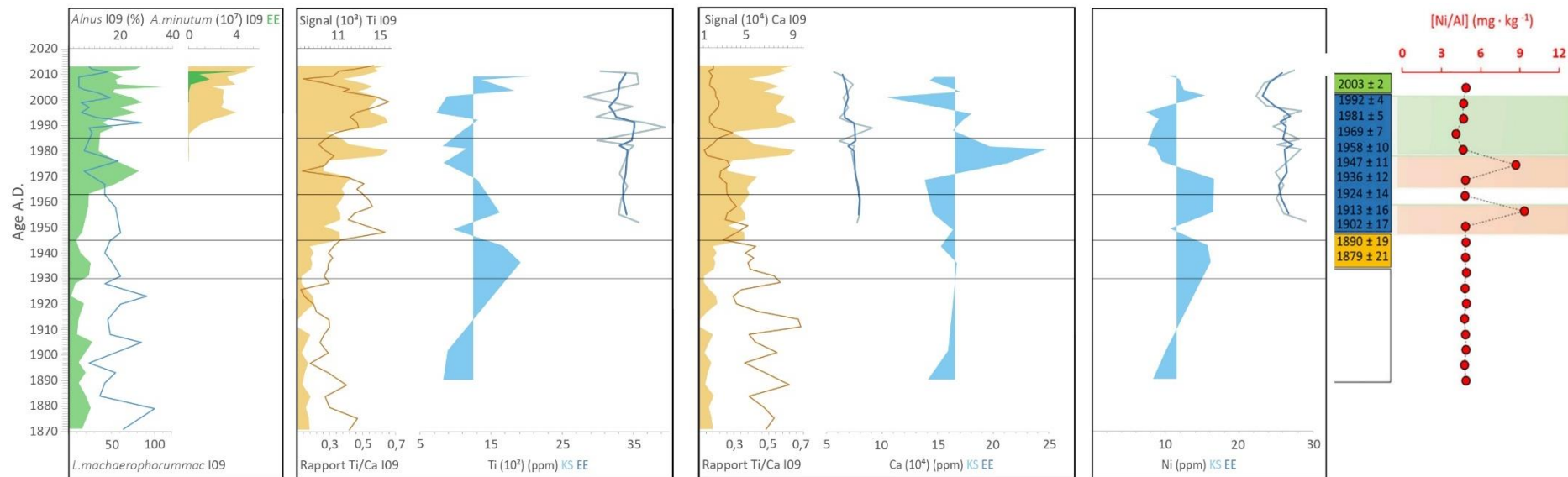


Figure 11 : Graphique de l'évolution de différents facteurs des carottes du Port de Brest (KS-06 et KS-03), Elorn (EE) mise en vis-à-vis des données de la carotte I-09 (Lambert et al., 2018) et de la quantité d'ADN de *A.minutum* mesuré dans les sédiments (Klouch et al., 2016), et donnée Ni/Al (Siano et al., 2021).

Nous émettons l'hypothèse que le détritisme augmente bel et bien au port à partir des années 1930 mais que l'inversion de cette tendance pourrait être expliquée par les aménagements du port perturbant alors la signature sédimentaire jusqu'alors enregistrée (baisse du Ti et augmentation du Ca). La carotte EE, plus courte, montre une signature Ti caractérisée quant à elle par des pics de plus grande amplitude à partir des années 80, rejoignant le modèle décrit pour la Baie de Daoulas. Toutefois, elle ne permet pas de visualiser des seuils antérieurs aux années 50.

Concernant le plancton toxique, notamment *Alexandrium minutum* précédemment étudié dans quelques carottes de la rade (quantifications qPCR), il montre une croissance très forte à partir des années 1990 en Baie de Daoulas et de 2005 au niveau de l'Elorn (Klouch et al., 2016 ; Figure 11). Dans notre étude, les résultats ICP-AES obtenus sur la carotte EE permettent de mettre de nouvelles données en relation avec l'évolution des taxons producteurs de toxines. En effet, certains éléments, tels que le Barium (Ba), le Sodium (Na) ainsi que l'Aluminium (Al) augmentent brusquement en 2005 (Figure 11).

L'augmentation du Na pourrait être mise en lien avec une évaporation plus forte de l'eau interstitielle salée mais il faudrait regarder le rapport Na:K ou Na:Mg par exemple pour voir si l'on retrouve celui de l'eau de mer, ce qui n'a pas encore été fait à ce jour. Aussi, le Na est un élément conservatif qui peut avoir une certaine affinité/réactivité vis à vis de la matière organique particulière formée dans la colonne d'eau (et de sa nature qui peut être très variable selon les communautés phytoplanctoniques dont elle est issue). Même si cette affinité est très limitée, la matière organique peut agir en modifiant les teneurs des éléments conservatifs dans la phase particulaire (certaines conditions chimiques du milieu telles que le pH par exemple) et ainsi jouer sur cette affinité en la renforçant ou en l'atténuant (Mathieu Waeles, comm. pers.). L'augmentation du Ba pourrait être, quant à elle, une conséquence d'une modification de la productivité des eaux côtières. En effet, le ratio Ba/Ca est connu comme variant dans les coquilles en fonction des dynamiques phytoplanctoniques (Fröhlich et al., 2022). Il serait intéressant de regarder si des ratios Ba/Ca ont déjà été notés pendant des périodes de blooms d'*A. minutum* et s'il y a eu une corrélation avec le Na déjà observée également dans les coquilles en parallèle lors de ces épisodes de blooms. Ces comparaisons seront faites ultérieurement à partir des travaux récents de thèse de Valentin Siebert au LEMAR (« *Pecten maximus*, archive multiproxy haute-résolution de la productivité primaire en rade de Brest », soutenance prévue à l'IUEM le 2 juin 2023). Enfin, l'augmentation de l'Al reste également à discuter. Bien que les analyses ICP-AES n'aient pas été réalisées sur la carotte I-09, l'augmentation de *A. minutum* en Baie de Daoulas semble bien corrélée (même si le lien de cause à effet reste à discuter) avec l'augmentation de certains éléments chimiques analysés sur les carottes de la rade dans le cadre de ce stage (notamment à l'embouchure de l'Elorn).

Enfin, il est important de noter que le port de Brest a connu une augmentation des échanges commerciaux de 60% entre 1991 et 2007 qui peut aussi être une des causes de l'augmentation des formes planctoniques

toxiques indirectement via un rejet accidentel de formes toxiques via des eaux de ballast. C'est généralement de cette manière que sont introduites les formes toxiques dans les écosystèmes côtiers à travers le monde.

Conclusion et perspectives

La rade de Brest est un socio-écosystème complexe, sous l'influence de dynamiques macrotidales et d'apports fluviaux drainant des bassins versants caractérisés par des pratiques agricoles qui vont sensiblement modifier les flux détritiques sur les deux derniers siècles. L'homme, de par ses activités industrielles, portuaires, agricoles, touristiques etc... a un fort impact sur son environnement. C'est le cas de la Baie de Daoulas qui représente un modèle déjà bien étudié par des études sédimentologiques et paléoécologiques récentes. Dans ce stage, d'autres secteurs de la rade ont été étudiés comme le secteur de Elorn et celui du port de Brest, par le biais d'analyses chimiques ICP-AES. Nous avons mis en évidence que les différents secteurs de la rade ne sont pas impactés de la même façon par les activités anthropiques et enregistrent des signaux parmi synchrones (augmentation du détritisme dans les années 1930) et parfois anticorrélés (augmentation du signal Ca au Port alors que le signal détritique Ti est maximal en Baie de Daoulas). Les résultats obtenus lors de ce stage permettent également de révéler des signatures chimiques en anomalie pour le Ba et le Na notamment dans le secteur Elorn en parallèle avec l'augmentation d'*A. minutum* dans les années 2000. Il est donc possible de conclure que la rade de Brest doit être étudiée d'un point de vue sectorisé afin de mieux comprendre les différents facteurs de forçage au cours du temps.

Les discussions entamées dans le cadre de ce stage seront plus poussées dans les prochains mois avec l'aide de collègues chimistes et biogéochimistes dans le cadre du projet PACTE (Céline Liorzou, Sidonie Révillon, Matthieu Waeles). De nombreuses perspectives de discussions sont à présent ouvertes face au jeu de données conséquent obtenu dans le cadre de ce stage que le temps n'a pas permis encore de dépouiller de manière plus détaillée.

Bilan Personnel

Ce stage dans le monde de la recherche a été très enrichissant pour moi. Il m'a permis de découvrir les secteurs sédimentaires de la rade durant les premières semaines par la création de logs lithologiques, puis les différentes méthodes d'analyses chimiques notamment XRF et ICP-AES. Il m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences techniques et de réfléchir à une stratégie de recherche qui évolue au cours du temps. Ce stage m'a aussi permis de renforcer mes compétences dans le domaine informatique par l'utilisation de logiciels pour les analyses statistiques, les représentations graphiques et le référencement bibliographique (Inskape, Panplot, Past, zotero).

Bibliographie

- Ballevre, M., Bosse, V., Dabard, M.-P., Fourcade, S., Paquette, J.-L., Peucat, J., Pitra, P., n.d. Histoire géologique du Massif armoricain : actualité de la recherche.
- Bensharada, M., Telford, R., Stern, B., Gaffney, V., 2022. Loss on ignition vs. thermogravimetric analysis: a comparative study to determine organic matter and carbonate content in sediments. *J Paleolimnol* 67, 191–197.
- Ehrhold, A., Jouet, G., Le Roy, P., Jorry, S.J., Grall, J., Reixach, T., Lambert, C., Gregoire, G., Goslin, J., Roubi, A., Penaud, A., Vidal, M., Siano, R., 2021. Fossil maerl beds as coastal indicators of late Holocene palaeoenvironmental evolution in the Bay of Brest (Western France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 577, 110525.
- Fröhlich, L., Siebert, V., Huang, Q., Thébault, J., Jochum, K.P., Schöne, B.R., 2022. Deciphering the potential of Ba/Ca, Mo/Ca and Li/Ca profiles in the bivalve shell *Pecten maximus* as proxies for the reconstruction of phytoplankton dynamics. *Ecological Indicators* 141, 109121.
- Gregoire, G., 2016. Dynamique sédimentaire et évolution holocène d'un système macrotidal semi-fermé : l'exemple de la rade de Brest (phdthesis). Université de Bretagne occidentale - Brest.
- Gregoire, G., Axel, E., Roy, P., Gwenaél, J., Garlan, T., 2016. Modern morpho-sedimentological patterns in a tide-dominated estuary system: the Bay of Brest (west Brittany, France). *Journal of Maps* 12.
- Gregoire, G., Le Roy, P., Ehrhold, A., Jouet, G., Garlan, T., 2017. Control factors of Holocene sedimentary infilling in a semi-closed tidal estuarine-like system: the bay of Brest (France). *Marine Geology* 385, 84–100.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25, 101–110.
- Klouch, K., Schmidt, S., Andrieux-Loyer, F., Gac, M., Hervio-Heath, D., Qui Minet, Z., Quéré, J., Bigeard, E., Guillou, L., Siano, R., 2016. Historical records from dated sediment cores reveal the multidecadal dynamic of the toxic dinoflagellate *Alexandrium minutum* in the Bay of Brest (France). *FEMS Microbiology Ecology* 92, fiw101.
- Lambert, C., Penaud, A., Vidal, M., Klouch, K., Gregoire, G., Ehrhold, A., Eynaud, F., Schmidt, S., Ragueneau, O., Siano, R., 2018. Human-induced river runoff overlapping natural climate variability over the last 150 years: Palynological evidence (Bay of Brest, NW France). *Global and Planetary Change* 160, 109–122.
- Lambert, C. *et al.* (2019) 'Palaeoenvironmental reconstructions during the Meso- to Neolithic transition (9.2–5.3 cal. ka BP) in Northwestern France: Palynological evidences', *SAGE journals, The Holocene*, pp. 1–23.
- Lechler, P.J., Desilets, M.O., 1987. A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis. *Chemical Geology* 63, 341–344.
- Levacher, M. Etude Chimiostratigraphique dans l'Ordoviciendu Massif Armoricain - Presqu'île de Crozon. Mémoire de Master. Brest: Université Bretagne Occidentale (UBO), 2022, 29 p.
- Olivier, M.G., Leroux, E., Granjeon, D., Le Hir, P., Rabineau, M., Le Roy, P., Simplet, L., Ehrhold, A., Muller, H., 2023. Numerical modelling of tidal sediment dynamics in the Bay of Brest over the Holocene: How the use of a process-based model over paleoenvironmental reconstructions can help understand long-term tidal deposits? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 285, 108309.
- Penaud, A., Ganne, A., Coste, P.-O., Herlédan, M., Durand, M., Mojtahid, M., Nizou, J., Toucanne, S., 2020. A new midshelf record in the northern Bay of Biscay (NE Atlantic, CBT-CS11 core): Sedimentological, geochemical and palynological data over the last 7 kyrs. *Data in Brief* 29, 105323.
- Siano, R., Lassudrie, M., Cuzin, P., Briant, N., Loizeau, V., Schmidt, S., Ehrhold, A., Mertens, K.N., Lambert, C., Quintric, L., Noël, C., Latimier, M., Quéré, J., Durand, P., Penaud, A., 2021. Sediment archives reveal irreversible shifts in plankton communities after World War II and agricultural pollution. *Current Biology* 31, 2682–2689.e7.
- Valero, C. Etude de la transition climatique (Holocène moyen - supérieur) et culturelle (Néolithique final - âge du Bronze ancien) à partir de 400 ans de sédimentation en rade de Brest étudiés à résolution décennale. Mémoire de Master. Brest: Université Bretagne Occidentale (UBO), 2022, 96 p.
- Wang, J.-P., Wang, X.-J., Zhang, J., 2013. Evaluating Loss-on-Ignition Method for Determinations of Soil Organic and Inorganic Carbon in Arid Soils of Northwestern China. *Pedosphere* 23, 593–599.
- Weltje, G.J., Bloemsmma, M.R., Tjallingii, R., Heslop, D., Röhl, U., Croudace, I.W., 2015. Prediction of Geochemical Composition from XRF Core Scanner Data: A New Multivariate Approach Including Automatic Selection of Calibration Samples and Quantification of Uncertainties, in: Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-Destructive Tool for the Environmental Sciences, Developments in Paleoenvironmental Research*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 507–534.
- Weltje, G.J., Tjallingii, R., 2008. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 423–438.

Résumé

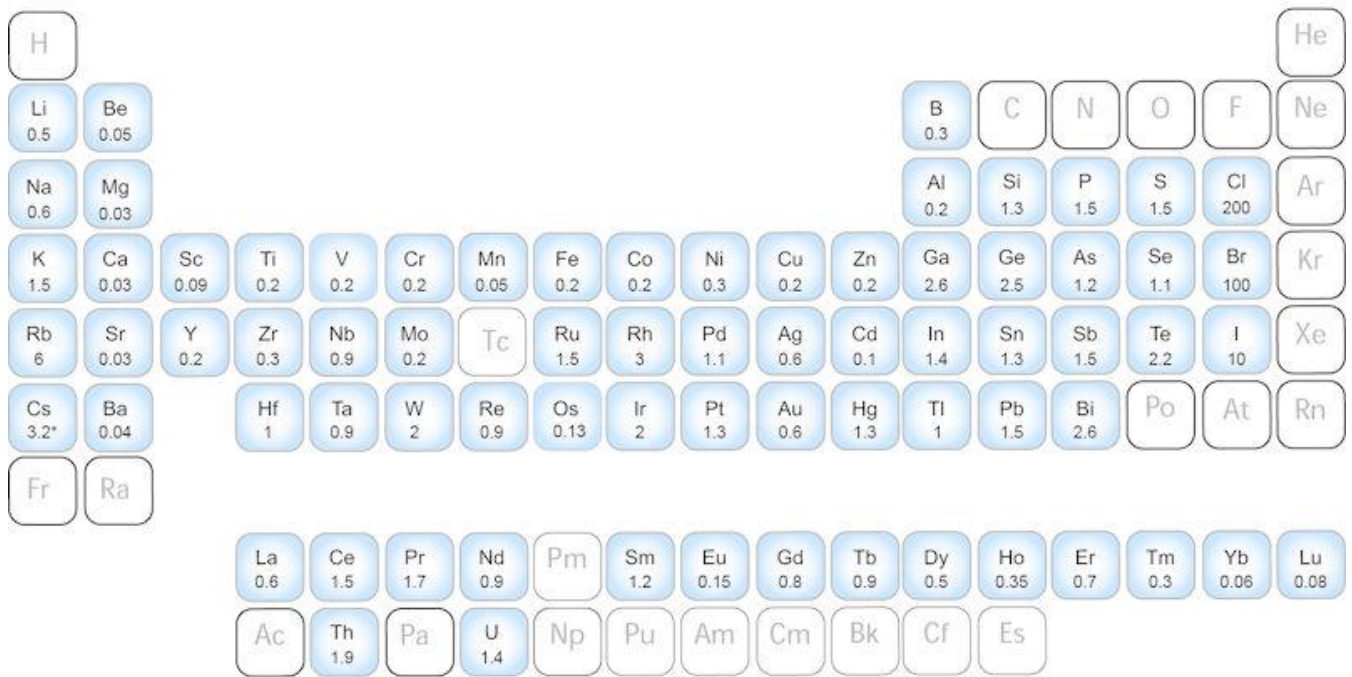
La rade Brest, baie estuarienne sous régime macrotidal, possède différents secteurs caractérisés par des conditions environnementales différentes. Cette sectorisation, principalement d'origine hydrodynamique, résulte en des conditions sédimentologiques différentes où les impacts anthropiques (pollution chimique d'origine industrielle et agricole) seront enregistrés de manière différente également. En rade de Brest, l'augmentation du plancton toxique (tel que celle du dinoflagellé *Alexandrium minutum*) au cours des dernières décennies est la conséquence de l'augmentation du ruissellement (changements paysagers liés aux remembrements d'après-guerre) conjointement à celle des intrants chimiques pour l'agriculture intensive. Cette étude de géochimie sédimentaire a permis de discuter des concentrations en éléments majeurs et traces reconstruites par ICP-AES à partir de différentes carottes sédimentaires de la rade, et notamment à l'embouchure de l'Elorn et au Port de Brest, afin d'apporter de nouvelles informations sédimentologiques qui seront complémentaires aux données paléocéologiques acquises sur ces mêmes séquences. Ce corpus de données permettra ainsi, à terme, de mieux comprendre les flux sédimentaires et les différents facteurs de forçage qui ont mené aux problématiques environnementales actuelles observées dans les eaux côtières en lien avec les pratiques et usages sur les bassins versants de la rade de Brest.

Abstract

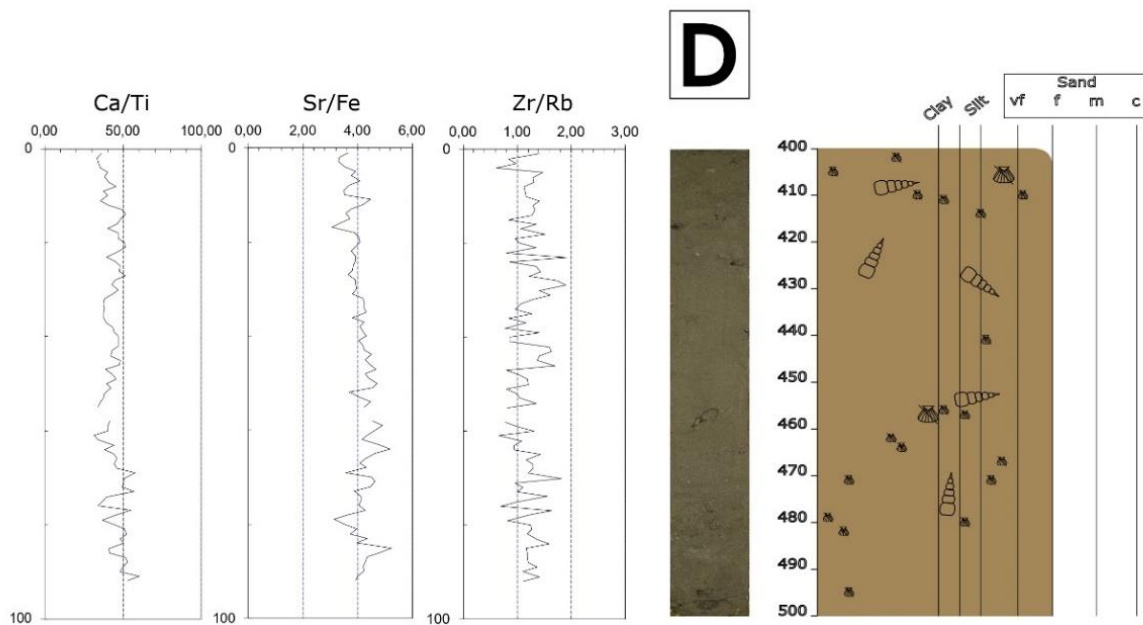
The Bay of Brest, an estuarine bay with a macrotidal regime, has different sectors characterised by different environmental conditions. This sectorisation, which is mainly hydrodynamic in origin, results in different sedimentological conditions where anthropogenic impacts (chemical pollution of industrial and agricultural origin) will also be recorded differently. In the Bay of Brest, the increase in toxic plankton (such as the dinoflagellate *Alexandrium minutum*) over the last few decades is the result of increased runoff (landscape changes linked to post-war land consolidation) in conjunction with chemical inputs from intensive agriculture. This sedimentary geochemistry study has made it possible to discuss the concentrations of major and trace elements reconstructed by ICP-AES from various sedimentary cores (particularly at the Brest harbour and at the mouth of the Elorn), in order to provide new sedimentological information that will complement the palaeoecological data acquired on these same sequences. These new data will ultimately provide a better understanding of sediment fluxes through time and the various forcing that led to the current environmental problems observed in coastal waters in relation to practices and uses in Bay of Brest watersheds.

Annexes

ANNEXE 1 : TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS MESURES PAR TECHNIQUE ICP-AES	1
ANNEXE 2 : SIGNAUX XRF Ca/Ti ; Sr/Fe ET Zr/Rb DE LA CAROTTE D	1
ANNEXE 3 : RESULTATS ICP-AES DES CAROTTES C ET D.....	2
ANNEXE 4 : COMPARAISON DES RESULTATS ICP-AES VS XRF POUR LA CAROTTE C.....	3
ANNEXE 5 : RESULTATS ICP-AES DES CAROTTES EE, KS-06 ET KS-03	4



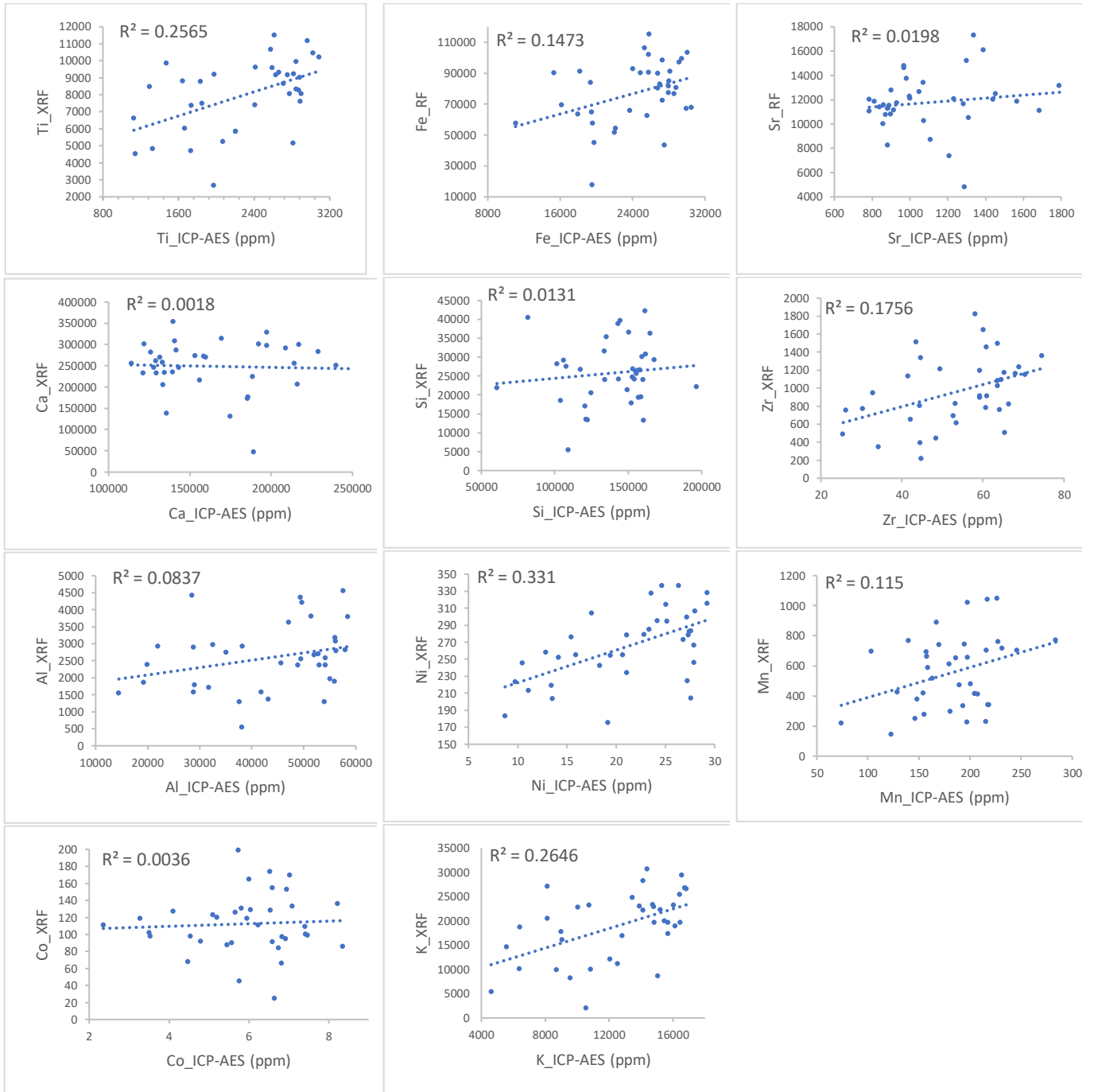
Annexe 1 : Tableau périodique des éléments mesurés par technique ICP-AES



Annexe 2 : Signaux XRF Ca/Ti ; Sr/Fe et Zr/Rb de la carotte D

NOM CAROTTE	PROF. (CM) dans la section	Age	PROF. (CM) dans la section																			
			SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Sr	Ba	Sc	V	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Nb
D_4-5	2	N.A.	37,4	0,28	6,2	1,9	0,014	1,24	25,4	1,63	1,23	0,074	973	164	5,0	40,2	32,4	5,0	10,8	7,0	40,7	4,3
D_4-5	50	N.A.	45,2	0,35	8,0	2,7	0,020	1,61	18,7	1,93	1,62	0,080	966	232	6,2	52,0	43,8	5,7	15,0	8,6	42,1	6,0
D_4-5	90	N.A.	47,4	0,31	7,7	2,6	0,021	1,52	18,6	1,98	1,47	0,080	940	210	5,6	44,7	38,5	5,3	15,7	7,7	35,9	4,6
C_2-3	1	N.A.	28,9	0,40	8,9	3,4	0,028	2,50	22,3	2,05	1,62	0,144	1050	188	8,2	80,3	55,1	6,5	22,8	10,5	53,2	8,3
C_2-3	5	N.A.	32,1	0,44	9,7	3,9	0,024	2,21	19,8	2,10	1,77	0,150	969	198	8,5	83,7	60,8	6,0	24,6	10,8	59,2	8,8
C_2-3	8	N.A.	26,2	0,37	8,2	3,2	0,020	3,04	24,4	1,93	1,51	0,144	1210	167	7,6	72,4	50,1	5,4	20,7	8,5	48,5	6,8
C_2-3	26	N.A.	25,9	0,35	7,1	2,8	0,020	2,29	25,9	1,58	1,30	0,121	1283	149	6,3	61,0	45,0	4,5	18,3	8,0	53,5	6,4
C_2-3	30	N.A.	33,8	0,48	10,6	4,1	0,025	1,95	17,0	2,06	1,98	0,139	787	223	9,8	93,8	67,5	7,4	27,9	13,0	63,7	10,8
C_2-3	35	N.A.	33,2	0,44	9,3	3,7	0,020	1,99	20,0	1,73	1,70	0,136	932	203	8,2	77,5	58,2	5,7	23,6	10,7	60,1	9,0
C_2-3	40	N.A.	33,5	0,48	10,4	3,9	0,037	1,99	18,7	1,97	1,89	0,131	859	218	9,2	88,0	64,1	7,4	27,6	12,8	68,1	10,9
C_2-3	55	N.A.	33,4	0,47	9,8	4,0	0,023	2,04	18,6	2,56	1,83	0,139	901	214	9,0	84,1	64,0	6,0	25,2	12,1	65,3	9,6
C_2-3	60	N.A.	13,0	0,19	3,8	1,6	0,010	4,12	35,8	1,03	0,67	0,135	1791	75,4	3,7	34,2	25,0	2,4	10,5	2,2	26,2	2,7
C_2-3	65	N.A.	30,6	0,43	9,2	3,6	0,025	2,03	22,1	1,91	1,68	0,140	1071	199	8,2	80,0	58,7	6,6	23,4	10,4	58,2	9,3
C_2-3	70	N.A.	32,9	0,46	10,2	4,0	0,027	1,84	17,9	1,94	1,89	0,146	840	220	9,1	88,0	64,7	6,8	26,8	11,8	61,0	9,9
C_2-3	75	N.A.	34,5	0,49	10,9	4,3	0,028	1,94	17,0	2,16	1,99	0,146	813	234	9,3	96,7	69,1	8,3	29,2	13,4	64,5	10,8
C_2-3	80	N.A.	34,0	0,48	10,6	4,1	0,026	2,00	18,1	2,24	1,94	0,150	873	226	9,2	93,0	67,8	6,8	28,0	12,6	63,7	10,9
C_2-3	85	N.A.	30,9	0,43	9,3	3,7	0,025	2,02	19,6	2,24	1,70	0,128	970	197	8,1	81,8	60,1	6,9	26,3	10,7	60,9	9,6
C_2-3	90	N.A.	25,8	0,37	7,9	3,1	0,029	2,11	26,4	2,18	1,45	0,141	1686	165	7,1	69,1	50,4	6,2	21,1	8,7	52,7	6,8
C_2-3	95	N.A.	22,7	0,27	5,4	2,3	0,019	2,42	30,4	1,43	0,98	0,134	1389	115	5,3	49,5	35,5	3,5	12,8	6,6	41,5	5,1
C_2-3	99	N.A.	25,1	0,31	6,1	2,6	0,016	2,40	27,6	1,65	1,08	0,118	1338	127	5,3	51,6	39,7	3,3	15,9	7,8	49,4	4,9
C_3-4	10	N.A.	32,7	0,46	10,0	3,8	0,026	2,00	19,7	2,00	1,78	0,133	983	209	9,3	89,5	64,5	7,1	27,9	11,6	66,4	8,7
C_3-4	20	N.A.	34,1	0,48	10,6	4,0	0,032	1,97	18,1	1,82	1,93	0,142	883	221	9,5	91,6	67,4	7,5	29,2	12,4	64,1	8,8
C_3-4	30	N.A.	34,2	0,47	10,2	4,0	0,029	1,87	18,8	1,73	1,78	0,142	886	210	8,6	88,6	64,3	6,9	27,2	11,5	63,6	8,7
C_3-4	40	N.A.	28,7	0,40	8,6	3,4	0,019	2,03	21,8	1,63	1,54	0,121	999	181	7,8	74,7	54,5	5,2	21,1	9,8	59,2	8,8
C_3-4	50	N.A.	23,0	0,33	7,2	2,8	0,025	3,00	26,9	1,46	1,29	0,148	1300	148	6,6	63,4	45,6	5,7	19,4	7,6	44,4	6,1
C_3-4	60	N.A.	30,6	0,44	9,4	3,6	0,024	1,80	23,7	1,82	1,73	0,132	1001	404	8,9	84,2	60,4	5,8	25,1	11,0	59,2	9,2
C_3-4	70	N.A.	22,2	0,29	6,0	2,8	0,017	2,78	30,2	1,44	1,09	0,129	1440	128	5,6	51,1	39,4	4,1	15,4	6,9	44,6	5,7
C_4-5	1	N.A.	32,7	0,45	10,0	3,8	0,026	2,05	19,5	2,03	1,86	0,147	915	214	9,3	88,4	63,8	6,7	27,3	12,3	60,7	7,6
C_4-5	5	N.A.	34,3	0,47	10,2	3,9	0,028	2,15	19,0	1,58	1,81	0,150	882	222	9,2	90,2	66,3	6,6	27,6	12,6	65,5	9,0
C_4-5	10	N.A.	23,3	0,33	7,2	2,8	0,028	3,09	26,5	1,54	1,27	0,150	1291	161	6,4	66,0	45,3	5,8	19,2	7,7	44,8	5,5
C_4-5	15	N.A.	35,2	0,50	11,0	4,2	0,028	2,11	17,6	2,00	2,03	0,159	861	254	10,3	98,1	68,5	8,2	27,2	14,9	68,9	10,1
C_4-5	20	N.A.	34,6	0,47	10,6	3,9	0,023	2,21	18,4	2,12	1,98	0,150	891	247	9,8	94,8	65,1	6,5	27,4	14,3	70,5	9,5
C_4-5	25	N.A.	17,5	0,25	5,4	2,2	0,030	3,86	32,0	1,35	0,98	0,135	1566	123	5,3	49,9	33,3	4,8	14,1	5,5	32,8	4,2
C_4-5	30	N.A.	21,7	0,31	6,6	2,6	0,018	3,29	29,2	1,41	1,21	0,131	1455	141	5,9	58,2	41,1	3,5	17,5	7,2	43,6	5,7
C_4-5	35	N.A.	35,9	0,52	11,0	4,2	0,021	1,92	15,9	1,85	2,01	0,139	785	247	9,8	95,2	68,2	7,0	24,2	14,8	74,6	9,6
C_4-5	65	N.A.	32,6	0,28	5,4	4,4	0,022	1,43	26,0	1,34	1,05	0,103	1109	121	5,2	63,2	40,3	6,0	13,4	8,3	42,2	4,5
C_4-5	70	N.A.	28,6	0,22	4,1	3,7	0,022	2,15	27,6	1,02	0,77	0,109	1233	92,0	4,2	53,3	31,9	5,1	11,1	5,4	30,3	3,0
C_4-5	75	N.A.	42,0	0,29	5,5	4,3	0,020	1,21	21,4	1,18	1,15	0,113	898	129	5,0	66,2	39,6	6,6	13,5	7,3	44,6	4,7
C_4-5	80	N.A.	31,9	0,22	3,6	3,7	0,021	1,09	29,9	0,92	0,77	0,121	1075	98,6	3,7	53,3	28,8	5,6	9,7	5,4	34,2	4,3
C_4-5	85	N.A.	26,7	0,19	2,7	2,8	0,013	0,75	33,6	0,93	0,55	0,107	1310	63,7	2,9	36,4	22,4	4,5	8,7	2,6	25,5	3,6

Annexe 3 : Résultats ICP-AES des Carottes C et D



Annexe 4 : Comparaison des résultats ICP-AES vs XRF pour la carotte C

NOM CAROTTE	PROF. (CM) dans la section	Age	PROF.																			
			SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Sr	Ba	Sc	V	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Nb
VESPA (Elorn)	0	2011	39,1	0,56	12,1	4,5	0,024	1,97	8,44	4,68	2,08	0,235	471	589	10,0	89	73	7,3	26	18,2	99	9,5
VESPA (Elorn)	2	2010	46,2	0,59	11,9	4,0	0,020	1,77	8,71	3,34	2,04	0,174	444	638	9,9	90	72	7,0	27	18,3	94	11,1
VESPA (Elorn)	4	2006	45,9	0,60	11,8	4,1	0,017	1,68	10,31	3,08	2,06	0,161	511	291	9,5	86	68	7,3	23	19,0	101	9,0
VESPA (Elorn)	6	2001	46,1	0,47	9,5	3,9	0,019	1,46	9,12	2,40	1,66	0,134	442	410	7,2	69	58	7,5	22	13,3	82	6,9
VESPA (Elorn)	8	1997	45,9	0,58	11,1	4,0	0,021	1,60	9,70	2,60	2,12	0,138	538	315	9,7	79	67	7,1	24	19,1	118	9,6
VESPA (Elorn)	9	1995	48,1	0,53	10,8	4,5	0,023	1,69	9,17	2,03	1,53	0,164	433	343	8,8	78	74	8,7	28	13,6	91	7,9
VESPA (Elorn)	10	1993	43,2	0,50	10,8	4,1	0,020	1,63	8,54	2,46	1,93	0,151	426	299	8,5	76	69	6,6	26	14,6	90	8,3
VESPA (Elorn)	11	1991	47,6	0,60	10,4	4,8	0,023	1,63	10,12	2,51	2,14	0,174	527	337	9,0	82	76	7,5	26	15,4	102	8,2
VESPA (Elorn)	12	1989	48,4	0,66	12,3	4,1	0,023	1,80	12,70	2,91	2,44	0,153	625	334	10,7	92	69	6,8	25	18,0	111	10,6
VESPA (Elorn)	14	1984	46,8	0,50	11,1	4,5	0,023	1,68	8,58	2,32	1,93	0,204	418	326	7,8	84	75	9,0	28	14,8	84	9,4
VESPA (Elorn)	16	1982	45,7	0,58	10,8	4,2	0,021	1,67	10,46	2,73	2,18	0,169	554	312	9,8	89	73	7,4	25	17,6	102	11,2
VESPA (Elorn)	18	1980	43,9	0,57	10,9	4,3	0,022	1,69	10,11	2,45	2,01	0,195	522	486	9,4	94	78	8,5	28	15,4	88	9,4
VESPA (Elorn)	20	1971	45,5	0,55	10,2	4,1	0,020	1,62	10,64	2,57	1,97	0,190	541	295	8,8	88	75	7,8	25	14,4	87	9,8
VESPA (Elorn)	22	1966	45,6	0,57	11,1	4,1	0,020	1,68	11,02	2,50	1,94	0,169	557	323	9,8	90	74	6,6	26	16,7	96	12,0
VESPA (Elorn)	24	1961	45,1	0,56	10,9	4,1	0,020	1,71	11,17	2,37	1,98	0,187	534	307	9,4	88	74	7,5	25	15,5	93	9,4
VESPA (Elorn)	26	1955	44,6	0,55	11,0	4,2	0,021	1,72	11,09	2,58	1,85	0,169	559	304	9,7	90	75	6,9	26	15,3	88	11,2
VESPA (Elorn)	27	1952	45,1	0,60	11,5	4,6	0,023	1,81	10,77	2,90	2,13	0,177	568	311	10,0	101	82	9,6	29	16,6	96	9,6
KS-06	1	2009	41,2	0,34	6,4	1,8	0,013	1,10	20,50	1,69	1,22	0,119	851	245	4,3	41	33	4,2	10	8,1	65	6,7
KS-06	3	2003	35,2	0,31	6,3	1,9	0,012	1,77	23,89	1,83	1,15	0,102	1024	207	5,0	45	36	3,1	12	8,0	62	4,4
KS-06	5	1992	25,7	0,22	4,3	1,4	0,008	2,23	24,09	3,12	0,94	0,098	1141	141	3,2	34	25	0,8	9	4,9	39	3,3
KS-06	8	1981	15,5	0,19	4,1	1,4	0,007	3,32	34,73	1,62	0,77	0,098	1755	93	3,7	38	29	1,9	9	4,4	35	4,9
KS-06	27	1902	12,2	0,15	3,2	1,3	0,005	2,06	22,27	1,55	0,64	0,111	935	80	2,8	33	26	1,7	10	3,1	30	-0,1
KS-06	29	1890	10,8	0,14	3,0	1,2	0,005	1,85	19,69	1,36	0,59	0,099	837	72	3,0	32	24	3,4	8	3,1	27	4,8
KS-03	3	2008	26,8	0,23	4,3	1,6	0,009	1,88	19,96	1,70	1,00	0,115	970	141	3,3	37	27	4,3	12	5,7	42	3,2
KS-03	5	2001	28,0	0,15	3,8	1,8	0,009	1,49	14,44	1,80	0,90	0,106	581	160	2,0	34	30	2,6	15	3,1	32	8,6
KS-03	8	1995	19,9	0,12	2,5	0,9	0,004	2,40	25,25	1,26	0,64	0,117	1047	77	0,9	25	20	2,3	7	4,1	32	3,7
KS-03	10	1988	22,6	0,19	2,9	1,1	0,007	1,07	22,84	1,86	0,99	0,090	994	114	2,6	33	21	1,4	8	4,6	33	0,7
KS-03	13	1982	13,4	0,14	2,7	1,1	0,005	2,60	27,55	1,43	0,68	0,103	1434	73	2,1	30	19	1,4	8	3,3	25	5,3
KS-03	16	1975	13,9	0,14	2,9	1,3	0,004	3,15	29,74	1,97	0,64	0,119	1346	78	2,2	32	23	1,8	10	2,2	29	-1,9
KS-03	18	1969	24,7	0,22	5,4	2,2	0,010	2,15	19,32	0,97	0,99	0,125	899	145	4,1	53	43	4,9	17	5,2	42	6,9
KS-03	23	1956	28,7	0,27	4,9	1,9	0,011	1,95	20,30	2,07	1,15	0,113	1043	128	4,0	54	35	4,5	16	5,6	42	6,4
KS-03	26	1949	19,9	0,16	2,8	1,0	0,004	2,32	22,87	1,19	0,67	0,115	1158	69	2,1	35	20	2,5	11	2,4	26	4,0
KS-03	28	1943	24,2	0,28	5,0	1,8	0,009	2,03	21,36	1,10	1,18	0,119	1161	121	3,7	59	35	3,3	16	5,3	38	5,9
KS-03	31	1936	26,2	0,32	5,8	2,2	0,010	2,02	23,40	1,34	1,25	0,128	1121	141	4,6	64	41	3,5	16	6,2	47	6,5

Annexe 5 : Résultats ICP-AES des Carottes EE, KS-06 et KS-03