Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques



Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'identification des niveaux de cendres dans les zones distales continentales et/ou marines est un outil utile pour les corrélations stratigraphiques et chronologiques des évènements climatiques permettant l'établissement d'un modèle d'âge très précis.

Dans ce troisième chapitre, nous utiliserons les téphras identifiés dans la carotte MD07-3088 pour retracer l'histoire volcanologique de la région de Taitao par une approche géochimique très détaillée. Grâce à une chronologie bien contrainte, il est ainsi possible d'identifier le ou les édifices à l'origine de ces éjectas.

Nous allons donc nous intéresser à la discrimination des sources potentielles des douze niveaux de téphras identifiés dans la carotte marine à partir de la géochimie en éléments majeurs et traces, obtenue sur chacune des esquilles de verre. L'interprétation des données géochimiques en éléments majeurs a fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, sous le titre : **« Tephrostratigraphy of a deep-sea sediment sequence off the south Chilean margin : New insight into the Hudson volcanic activity since the last glacial period » (Carel** *et al.***, 2011). Cette étude a permis d'identifier avec certitude l'Hudson comme source de quatre de ces niveaux de téphras. Pour les huit niveaux restants, la géochimie en éléments majeurs a suggéré l'Hudson comme source probable, bien que l'hypothèse que d'autres volcans de la région tels que le Cay ou le Maca aient pu contribuer à l'émission de certains niveaux ne puisse être écartée.** 

En complément des éléments majeurs, la géochimie en éléments en trace a été acquise sur les mêmes esquilles volcaniques. Il s'agit d'une nouvelle application de la téphrochronologie marine car c'est la première fois que ce type d'étude est effectué à partir d'enregistrements marins. L'utilisation des éléments en trace sur « mono-échardes » constitue un outil plus robuste que les éléments majeurs car plus sensibles aux variations de sources, du fait de leur plus faible abondance dans les produits volcaniques. L'interprétation de la variation de leurs teneurs va ainsi faciliter la discrimination des sources volcaniques et permettre de confirmer ou d'infirmer plus solidement les observations faites à l'aide des éléments majeurs et les hypothèses qui en découlent.

Les corrélations géochimiques et temporelles des niveaux de téphras avec les produits continentaux bien contraints améliorent la compréhension de l'activité volcanique des édifices sud chiliens, et en particulier depuis les derniers 22 ka.

# Chapitre 3 – <u>Reconstitution de l'histoire volcanique de la</u> région et nouvelles applications en téphrochronologie : <u>discrimination des sources volcaniques</u>

# **3.1. INTRODUCTION**

Le volcanisme de la Cordillère Andéenne résulte d'un magmatisme de collision continentocéan et s'apparente en terme de processus de formation à celui d'Indonésie (McDermott *et al.*, 1993) ou du Kamchatka (Turner *et al.*, 1998). Bien que les Andes soient souvent citées comme exemple pour illustrer la formation d'un arc volcanique dans un contexte de subduction, il existe une différence entre les zones nord (NVZ; Northern Volcanic Zone), centrale (CVZ; Central Volcanic Zone) et sud (SVZ; Southern Volcanic Zone). Les régions septentrionale (3–6°S) et centrale (15–27°S) sont relativement bien étudiées en raison de l'activité récurrente des volcans, de leur dimension et de leur forte explosivité (Barberi *et al.*, 1995; Hall *et al.*, 2008; Robin *et al.*, 2008 pour la NVZ; Risacher et Alonso, 2001; Schnurr *et al.*, 2007; Bouvet de Maisonneuve *et al.*, 2012 pour la CVZ).

En revanche, peu d'études depuis la dernière décennie ont été consacrées au volcanisme de la zone sud. En effet, tous les travaux menés jusqu'à présent se limitaient aux produits explosifs et effusifs déposés à terre (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Gutierrez *et al.*, 2005). Cependant, la présence permanente des calottes patagoniennes qui recouvrent les édifices volcaniques empêche donc le dépôt et/ou la bonne préservation des niveaux d'origine volcanique notamment pendant les phases glaciaires, périodes pendant lesquelles les calottes s'étendent jusqu'à la côte. Il s'avère donc difficile de retrouver sur le continent des dépôts volcaniques antérieurs à 15 ka, période à laquelle s'achève la dernière période glaciaire. Pour pallier au manque de données induit par les archives continentales, une attention croissante se porte désormais sur l'étude des enregistrements marins.

Le carottage de l'enregistrement marin MD07-3088 a été effectué dans une zone stratégique, de par sa proximité avec les centres volcaniques du sud de la SVZ et parce que c'est une région affectée par des forts taux de sédimentation qui facilitent le repérage et une excellente conservation des niveaux de cendres. Très fréquemment basée sur des corrélations terre-mer, une étude téphrochronologique nécessite, au-delà d'un support chronologique fiable, une bonne connaissance des produits volcaniques continentaux, leur nature, leur source, leur mode de formation et leur signature géochimique qui constituent des informations fondamentales pour la solidité des comparaisons et le traçage de source des dépôts volcaniques en mer.

# 3.2. SIGNATURE GÉOCHIMIQUE DU VOLCANISME DE LA SSVZ

Dans toutes les zones de convergence mondiales, le magmatisme de subduction possède une signature géochimique caractéristique qui se distingue de celle des autres contextes géodynamiques (Wilson, 1989).

Au regard des éléments majeurs, il se définit notamment par l'émission de produits appartenant à la série calco-alcaline, avec des teneurs en potassium variables. Le magmatisme de la SSVZ n'échappe pas à la règle comme le montre la distribution des compositions en alcalins en fonction de la silice des édifices de la SSVZ (Fig. 3-1). Les résultats de la littérature reposent sur les travaux pionniers de Tobar en 1972 et Fuenzalida en 1976 qui ont été parmi les premiers à acquérir une base de données préliminaire des compositions géochimiques du volcan Hudson. Cette base de données du volcan Hudson puis des autres édifices de la SSVZ s'est par la suite étoffée en résultat des travaux de Futa et Stern (1988) et de Lopez-Escobar et al., (1993) et est ainsi devenue suffisamment consistante par l'obtention des compositions géochimiques minérales, en éléments majeurs, en trace et isotopes. Depuis, d'autres études ont été réalisées à l'échelle régionale par comparaison des compositions géochimiques des édifices entre eux (Stern et Kilian, 1996 ; D'Orazio et al., 2003) et à l'échelle locale afin de mieux caractériser les processus magmatiques au sein d'un édifice et d'améliorer la chronologie et la récurrence des éruptions explosives (Naranjo et Stern, 1998; Gutierrez et al., 2005 ; Kratzmann et al., 2008). La compilation de tous les résultats obtenus sur roches totales par la méthode de fluorescence aux rayons X (XRF) a mis en évidence que les produits émis par chacun des volcans se distribuent exclusivement entre le domaine tholéitique et le domaine alcalin, de part et d'autre de la droite d'alcalinité définie par Irvine et Baragaar (1971) et forment une série complète depuis les basaltes jusqu'aux dacites. Les teneurs globales en alcalins (Na<sub>2</sub>O +  $K_2$ O) varient de 3% pour les produits les plus mafiques (48 à 52% de SiO<sub>2</sub>) et atteignent environ 10% pour les produits les plus acides (> 65% de SiO<sub>2</sub>). Les fortes concentrations en alcalins résultent des teneurs importantes en potassium comme le montre le diagramme K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> (Fig. 3-2) dans lequel les produits de la SSVZ se distribuent entre la série calco-alcaline moyennement riche en potassium et la série calco-alcaline riche en potassium.

Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques



Figure 3-1: Diagramme TAS (Total Alkali Silica, (d'après Le Maître, 1989) des produits des édifices de la SSVZ (Fuenzalida, 1976 ; Futa et Stern, 1988 ; Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Gutierrez *et al.*, 2005 ; Stern, 2008 ; Kratzmann *et al.*, 2008, 2010)



Figure 3-2: K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> (d'après Peccerillo et Taylor, 1976) des produits des édifices de la SSVZ (d'après Peccerillo et Taylor, 1976) (Fuenzalida, 1976 ; Futa et Stern, 1988 ; Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Gutierrez *et al.*, 2005 ; Stern, 2008 ; Kratzmann *et al.*, 2008, 2010)

De même que pour les compositions en éléments majeurs, les produits issus du magmatisme de zones de subduction possèdent des compositions particulières en éléments en trace, également déterminées sur roches totales par XRF. Les éléments traces se classent en fonction de leur comportement dans les minéraux ou dans le liquide magmatique résiduel, de leur valence ionique et de leur rayon ionique. On distingue ainsi les incompatibles (concentrés dans le liquide résiduel) des compatibles (substitués aux éléments majeurs dans les minéraux). Parmi les éléments incompatibles, on trouve les éléments à forts rayons ioniques ou LILE (K, Rb, Ba, Cs, Sr), les éléments à forte valence ionique ou HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U) et les terres rares légères à moyennes (LREE et MREE). Les éléments compatibles sont essentiellement représentés par les éléments réfractaires (Ni, Cr, Sc) et certaines terres rares lourdes (HREE). Dans chacune de ces familles, les éléments ont souvent un comportement identique même si les teneurs varient sensiblement d'un élément à l'autre dans des conditions pétrogénétiques similaires.

De manière générale, les basaltes d'arcs de la SSVZ sont intermédiaires entre les basaltes de ride océanique (MORB; Mid-Oceanic Ridge Basalts) et les basaltes d'îles océaniques (OIB; Oceanic Islands Basalts) (Wilson, 1989, **Fig. 3-3**). Leurs concentrations en éléments à grand rayon ionique (LILE, Large Ion Lithophile Element, Rb, Ba, Sr) et en terres rares légères (LREE, Light Rare Earth Elements, La à Pm) sont enrichies par rapport aux MORB tandis que les terres rares moyennes (MREE, Middle Rare Earth Elements, Sm à Ho) et lourdes (HREE, Heavy Rare Earth Elements, Er à Lu) sont appauvries par rapport aux LREE. La signature typique des magmas d'arcs est nettement marquée par des concentrations nettement plus pauvres (« anomalies négatives ») en éléments à fort rapport charge/rayon (HFSE ; High Field Strength Element, Nb, Ta, Zr, Hf). Cette anomalie s'explique par le comportement immobile des HFSE dans les fluides libérés par la déshydratation de la plaque plongeante et par leur concentration élevée dans certains minéraux accessoires (par ex. le rutile) des roches subductées ou des roches du coin de manteau (Albarède, 2001).



Figure 3-3: Spectre élargi des éléments en trace des basaltes de la SSVZ (D'Orazio *et al.*, 2003) comparé à ceux des MORB appauvris en incompatibles (N-MORB, Hofmann, 1988) et des OIB (Niu et O'Hara, 2003) normalisés au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995)

Cependant, même si tous les édifices de la SSVZ montrent les mêmes tendances géochimiques en éléments majeurs et traces, des différences sont observables entre les édifices. La **fig. 3-1** montre également que les produits de l'Hudson sont plus enrichis en alcalins que les autres volcans de la SSVZ. Les compositions en alcalins varient entre 5-6 % poids pour les produits basiques et 8-10% poids pour les produits acides contre 3-4 % poids et 6-7 % poids respectivement pour les autres volcans de la SSVZ (Futa et Stern, 1988 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Gutierrez *et al.*, 2005). Sur la **fig. 3-2**, nous remarquons que la série calco-alcaline de l'Hudson se distribue dans le domaine moyennement à fortement potassique depuis 1% poids de K<sub>2</sub>O pour 50% poids de SiO<sub>2</sub> jusqu'à 3,5% poids de K<sub>2</sub>O pour des teneurs en silice de 67% poids. En revanche, les produits des autres édifices montrent des séries calco-alcalines moyennement potassiques affichant des valeurs de K<sub>2</sub>O d'environ 0,5% poids jusqu'à 2,5% poids respectivement pour des teneurs en silice égales.

Cette singularité dans la signature géochimique des produits de l'Hudson transparaît également dans les teneurs en éléments en trace (Fig. 3-4). Pour chacun des types de roches de la série (basalte, andésite basaltique, andésite et dacite), on remarque systématiquement que les produits volcanique de l'Hudson sont enrichis en tous les éléments en trace par rapport aux produits des autres volcans de la SSVZ (Cay, Maca, Melimoyu et Mentolat). Pour les produits basiques (basaltes et andésites basaltiques) les tendances entre les édifices restent similaires avec un enrichissement en LILE, en HFSE et LREE par rapport aux MREE et HREE (Naranjo et Stern, 1998; Gutierrez et al., 2005; Kratzmann et al., 2008). Cependant les anomalies négatives en HFSE sont moins prononcées pour l'Hudson que pour les autres édifices. Pour les produits différenciés (andésites et dacites), les spectres montrent une plus grande variabilité géochimique dans la signature des produits et certaines anomalies sont différentes voire même inversées. Nous pouvons prendre en exemple le Sr et l'Eu qui sont parmi les éléments sensibles à la cristallisation fractionnée. Leurs teneurs montrent un appauvrissement plus prononcé dans les dacites de l'Hudson par rapport aux autres édifices suggérant ainsi un plus fort pourcentage de cristallisation du feldspath plagioclase dans les produits différenciés de l'Hudson que dans ceux des autres volcans. Les différences des pourcentages de minéraux cristallisés dans les produits émis expliquent en partie les différences de composition géochimique d'un volcan à l'autre.



Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques

Figure 3-4: Spectres élargis des basaltes, andésites basaltiques, andésites et dacites des volcans de la SSVZ (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Gutierrez *et al.*, 2005) normalisés par rapport au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995)

# 3.3. TÉPHROCHRONOLOGIE À L'AIDE DES ÉLÉMENTS MAJEURS

Depuis les travaux de Naranjo et Stern (1998) sur la reconstruction de l'histoire éruptive Holocène du volcan Hudson, l'étude des dépôts de retombées proximaux a démontré que ce volcan a connu au moins 12 évènements explosifs au cours des 11,5 derniers ka, incluant les trois éruptions les plus explosives (6700 ans, 3600 ans et Août 1991) et implique que le volcan Hudson a été continuellement actif pendant l'Holocène (Naranjo et Stern, 1998). Les autres volcans de la SSVZ, bien que moins étudiés en détail ont également été actif au cours de l'Holocène puisque des dépôts de retombées et des épanchements laviques leur sont associés (D'Orazio *et al.*, 2003; Gutierrez *et al.*, 2005). L'activité explosive récurrente des édifices de la SSVZ en fait des sources potentielles à l'origine de la présence de niveaux marins de cendres déterminés à partir d'une identification rigoureuse de téphras dans la carotte marine MD07-3088.

Ce paragraphe est consacré à la reconnaissance et à la discrimination des sources volcaniques des niveaux de téphras identifiés, par le biais des comparaisons temporelles et géochimiques avec des dépôts à terre bien contraints temporellement et pour lesquels des données géochimiques existent (Miyashiro, 1974; Futa et Stern, 1988; Lopez-Escobar *et al.*, 1993; Bitschene *et al.*, 1993; Naranjo et Stern, 1998 ; Haberle et Lumley, 1998 ; Ippach, 2001; D'Orazio *et al.*, 2003; Gutierrez *et al.*, 2005; Stern, 2008; Kratzmann *et al.*, 2008). La discrimination des sources potentielles grâce à des corrélations terre-mer, combinant la datation <sup>14</sup>C et les compositions géochimiques en éléments majeurs a fait l'objet d'une publication intitulée:

# « Tephrostratigraphy of a deep-sea sediment sequence off the South Chilean margin : New insight into the Hudson volcanic activity since the last glacial period »,

Carel, M., Siani, G., Delpech, G., 2011.

Journal of Volcanology and Geothermal Research, 208, 99–111.

# Résumé

Une étude téphrostratigraphique détaillée basée sur des datations radiocarbones, la stratigraphie isotopique de l'oxygène et des analyses géochimiques a été réalisée sur une carotte marine collectée au large de l'archipel de Chonos-Taitao (Chili méridional), à proximité des centres volcaniques andéens de la zone volcanique sud (SVZ). Le comptage des esquilles volcaniques dans la carotte a mis en évidence la présence de douze niveaux de téphra sur les 22 derniers ka BP. Leur origine a été déterminée à partir de la comparaison des âges <sup>14</sup>C et de la géochimie en éléments majeurs des niveaux de cendres avec des téphra continentaux identifiés dans des dépôts de retombées attribués à l'activité des volcans du sud de la zone volcanique sud (SSVZ). Quatre de ces douze niveaux de cryptotéphra dans la partie sommitale de la carotte étudiée (1,9 à 16,1 ka BP) peuvent être faiblement corrélés à différents évènements éruptifs attribués au volcan Cerro Hudson HW7, HW3, HW2 et HW1.

Pour les huit niveaux restants déposés entre 16,1 et 20 ka BP, aucune corrélation n'est possible avec des produits continentaux ; cependant, les compositions géochimiques en éléments majeurs des verres volcaniques suggèrent fortement que le Cerro Hudson serait la source la plus probable de l'émission de ces niveaux.

Par ailleurs, l'absence des deux éruptions les plus explosives de l'Hudson (3,6 et 7,5 ka BP) dans la partie supérieure de la carotte marine peut résulter d'un changement dans la position de la ceinture des vents dominants (SWW) soufflant d'ouest en est en réponse à la forte variabilité climatique enregistrée en Patagonie du Nord au cours de l'Holocène.

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Journal of Volcanology and Geothermal Research



journal homepage: www.elsevier.com/locate/jvolgeores

# Tephrostratigraphy of a deep-sea sediment sequence off the south Chilean margin: New insight into the Hudson volcanic activity since the last glacial period

# Mélanie Carel<sup>\*</sup>, Giuseppe Siani, Guillaume Delpech

Univ. Paris-Sud, Laboratoire des Interactions et Dynamique des Environnements de Surface (IDES), UMR CNRS 8148, Bâtiment 504, 91405 Orsay Cedex, France

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 6 July 2011 Accepted 13 September 2011 Available online 5 October 2011

### ABSTRACT

A detailed tephrostratigraphy study supported by Accelerator Mass Spectrometry (AMS) <sup>14</sup>C dating, stable isotope ( $\delta^{18}$ O) and geochemical analyses has been carried out from a deep-sea core collected offshore the Chonos–Taitao archipelago (southern Chile), close to the main Andean volcanic centres of the Southern Volcanic Zone (SVZ). Counting of glass-shards in the drill core revealed the occurrence of twelve ash layers over the last 22 ka BP. Their provenance was determined by comparing the <sup>14</sup>C age and major-element geochemistry of glass shards with tephra recovered in terrestrial fallout deposits from the Southern South Volcanic Zone (SSVZ). Four cryptotephra layers in the uppermost part of the studied core (1.9–16.1 ka BP) can be confidently correlated to the corresponding Cerro Hudson volcanic eruptive events HW7, HW3, HW2 and HW1. For the eight remaining tephra layers deposited between 16.1 ka and 20 ka BP, no direct correlation is possible with onland volcanic products; however the major-element geochemistry of the glass shards strongly suggests the Cerro Hudson as the volcanic source for these tephra. On the other hand, the lack of two of the largest Hudson Holocene eruptions (3.6 and 7.5 ka BP) in the uppermost part of deep-sea core may be linked to changes in the position of the Southern Westerlies Wind belt (SWW) as a response to the climate variability in Northern Patagonia during the Holocene.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Volcanic ash-layers preserved in geological records represent an invaluable tool for reconstructing past volcanic eruption histories of a given area but constitute also key stratigraphic markers for palaeoenvironmental studies and for investigating volcanic impacts on the environment. However, terrestrial fallout deposits may not be preserved because they are easily eroded, reworked or buried during subsequent volcanic activity. The occurrence of preserved ash lavers interbedded in oceanic sediment sequences is a powerful tool for deciphering better the terrestrial stratigraphy of pyroclastic deposits, and to reconstruct explosive activity and magmatic evolution of volcanic provinces (i.e. Scheiddeger, 1973; Keller et al., 1978; Paterne et al., 1988, 1990, 2008). In addition to their direct relevance to volcanology, an additional identification of tephra layers in distal continental and/or marine areas represents powerful chronological tool for correlating climatic, geological and/or archaeological events (Bard et al., 1994; Sikes et al., 2000; Siani et al., 2001; Ton-That et al., 2001; Lane et al., 2010).

Marine tephrochronology has a high potential along the southwestern Chilean margin because of the highly explosive behaviour of volcanic activity in this region as reported since the first pioneer studies of Salmi (1941) and Auer (1965). Since then, numerous studies were conducted in southern Chile on proximal fallout deposits or in more distal environments such as in lacustrine sediment sequences in southern Chile, and were mainly restricted to Holocene volcanic activity (Stern et al., 1984; Haberle and Lumley, 1998; Naranjo and Stern, 1998; Kilian et al., 2003; Villarosa et al., 2006; Bertrand et al., 2008). Indeed, the occurrence since the last glacial period of a permanent ice cap in Northern and Southern Patagonia (Clapperton, 1995) prevented a continuous record of the volcanic activity in this area at least before 14.5 ka BP (Haberle and Lumley, 1998).

In the present study we report the first continuous marine tephrochronological record since the last glacial period from a deep-sea core recovered off the south Chilean margin (46°S) by the R/V Marion Dufresne. The chronology of marine tephra was determined by coupling oxygen isotope measurements and AMS <sup>14</sup>C dating performed on monospecific planktonic foraminifera (Siani et al., 2010). Based on the morphological characteristics of pristine vitreous fragments, the origin of marine ash-layers was assessed by comparing their major element compositions (WDS microanalytical facilities) and age estimates with previously published well-dated subaerial tephra and pyroclastic deposits.

#### 2. Study area and geological setting

The study area is located in the North Patagonia off the Chilean region of Aysen fjords between the northern Chonos archipelago and southern Taitao peninsula (Fig. 1).

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: + 33 01 69 15 67 47. *E-mail address:* melanie.carel@u-psud.fr (M. Carel).

<sup>0377-0273/\$ –</sup> see front matter 0 2011 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.09.011

The regional geological setting indicates two main units from west to east: the Coastal Range and the Andean Cordillera (Fig. 1). The Coastal Range is about 100–150 km wide and is mainly composed of pre-Jurassic low-grade metamorphic basement rocks, ophiolites and plutonic rocks, and interbedded sedimentary and volcanic material (Palaeozoic basement) (Forsythe et al., 1986). The Andean Cordillera reaches altitudes higher than 3000 m and, in the south Chilean area, large glaciers cover these high reliefs. The geological units correspond to Cretaceous to Miocene plutonic rocks (Patagonian Batholith) such as granites overlain by upper Cenozoic volcanic centres.

The region of Aysen fjords is also situated directly above the Chile Triple Junction (CTJ), where the present geodynamic setting is controlled by interaction of Antarctic, Nazca and South American plates. Subduction beneath the South American plate induces an important volcanic activity in the Andean belt marked by large Quaternary volcanic centres that constitute the Southern Volcanic Zone (SVZ; Stern et al., 1984) and the Austral Volcanic Zone (AVZ; Stern et al., 1984). These volcanoes define two different volcanic fields, which are separated by a 350 km long volcanic gap exactly located at the position of the CTJ (Fig. 1; Ramos and Kay, 1992; Gorring et al., 1997; Gutiérrez et al., 2005).

The SVZ is subdivided into two parts, the Northern South Volcanic Zone (NSVZ), distributed between 33 and 37°S, and the Southern South Volcanic Zone (SSVZ) between 37 and 46°S (Fig. 1; Futa and Stern, 1988). Volcanoes of the SVZ are mainly calc-alkaline with high alumina basalts and andesites (Lopez-Escobar et al., 1995;

Corgne et al., 2001; D'Orazio et al., 2003). Along the SSVZ segment between 44°S and 46°S, five main active stratovolcanoes are located, from north to south (Fig. 1): Melimoyu (44.08°S; 72.88°W; 2400 m), Mentolat (44.70°S; 73.10°W; 1660 m), Cay (45.05°S; 72.98°W; 2090 m), Maca (45.10°S; 73.20°W; 3028 m) and Hudson (45.54°S; 72.58°W; 1905 m).

Melimoyu and Mentolat stratovolcanoes represent the northernmost edifices in this section of the SSVZ. Geochemical compositions of their products identify a basalt to dacite suite (Naranjo and Stern, 2004). The Melimoyu volcano proximal deposits are characterized by dacitic pumices and dark basaltic scoria (Naranjo and Stern, 2004). However, its volcanic activity still remains largely unknown, except for two Holocene eruptions younger than 2.8 ka and 1.7 ka BP respectively (Naranjo and Stern, 2004). The Mentolat volcano is formed by Pleistocene to Holocene basaltic andesites lava flows (Lopez-Escobar et al., 1993). No historic activity has been recorded so far except for one Holocene explosive eruption dated at ~6.7 ka BP (Naranjo and Stern, 2004).

Maca and Cay volcanoes are two highly eroded large adjacent edifices, separated by about 30 km (Fig. 1). Volcanic products of Maca range from basalts to andesites, whereas volcanic products of Cay show a more evolved trend, from andesites to dacites (Futa and Stern, 1988; Lopez-Escobar et al., 1993; D'Orazio et al., 2003).

Hudson volcano lies in the southernmost edifice of the SSVZ and has been subject to numerous studies (Futa and Stern, 1988; Stern, 1991, 1992, 2008; Naranjo and Stern, 1998; Gutiérrez et al., 2005;



**Fig. 1.** Geological map showing the tectonic and the active volcanic areas of the South Volcanic Zone (SVZ) and the Austral Volcanic Zone (AVZ) (after Niemeyer et al., 1984 and Stern, 2008) and the Chile Triple Junction (CTJ) (Cembrano and Hervé, 1996). The inset shows the position of the deep-sea core MD07-3088, the schematic geological units of the studied area, the main volcances of the Southern South Volcanic Zone (SVZ) and the location of the LOFS (Liquiñe–Ofqui Fault System).

Kratzmann et al., 2008, 2010). Emplaced on a 30 km-thick crust (Kilian and Behrmann, 2003), it covers an area of approximately 300 km<sup>2</sup>, with a summit constituted by a 10 km wide circular caldera (Naranjo and Stern, 1998). The summit caldera is filled by approximately 2.5 km<sup>3</sup> of ice which feeds and drains the northwest Huemules glacier (Naranjo and Stern, 1998). Several Holocene ashfall deposits of eruptive events have been identified (Auer, 1974; Stern, 1991; Haberle and Lumley, 1998; Naranjo and Stern, 1998), suggesting that Hudson volcano has been active repeatedly throughout the Holocene. It is constituted by strombolian lapilli and thin lava flows, which shows a complete typical calc-alkaline serie ranging from basalts to dacites (Futa and Stern, 1988; Naranjo and Stern, 1998; Gutiérrez et al., 2005). Pyroclastic deposits in a close road-cut outcrop have provided a fairly continuous Holocene record of the Hudson activity marked by at least twelve highly to low explosive eruptions (Naranjo and Stern, 1998) but K/Ar dating on lavas and juvenile ejecta indicates volcanic activity since about 1 million years (Orihashi et al., 2004).

The study area is situated within a zone of high precipitation driven by the dominant Southern Westerly Wind belt (SSW) and marked by annual mean precipitation in the order of 3000 mm (Fujiyoshi et al., 1987). Although the study site is located westward with respect to the main volcanic centres and in opposite direction to the prevailing winds, products of some eruptions are likely to be recovered in the sedimentary sequence, as previously shown by Haberle and Lumley (1998) in the neighbouring lacustrine sequences from Taitao peninsula and Chonos archipelago.

#### 3. Material and analytical methods

Calypso core MD07-3088 (46°04.30′ S, 75°41.23′ W, 1536 m; 18.9 m length) was collected on February 2007 during the MD159-PACHI-DERME/IMAGES cruise (Kissel, 2007) by the French R/V Marion Dufresne.

The upper 6 m of this 18.9 m long deep-sea core is composed of diatom-rich grey-olive clayey layers and the remaining 12.9 m by

greyish olive to grey silty clay with some intercalations of silty/sandy layers, respectively (Fig. 2; Siani et al., 2010).

Marine ash-layers were identified by the relative abundance of glass shards as previously described in Siani et al. (2004). Counting of glass shards from 210 samples was conducted on the detrital fraction every 10 cm along the 18.9 m of the core, with resolution of 5 cm between 600 cm to 900 cm, owing to the occurrence of several eruptions closely spaced in time. After washing and sieving, all the samples in the fraction>40 µm were rinsed in a 10% HCl solution in order to remove the carbonate fraction. At least 300 detrital particles were counted in each sample to evaluate the proportion of glass shards, crystals and lithics. Volcanic glass-shards are present throughout the core at a background level of around 2% in number of detrital particles, so we considered as tephra layers only the peaks of abundance larger than two times the 2% background. Before determining their chemistry, individual glass-shard morphology was studied using a stereomicroscope and a Philips XL30 scanning electron microscope (SEM) at IDES, University Paris XI (France). Glass shards were then handpicked and mounted on epoxy resin beads and polished on an automated polish wheel to avoid compositional variations due to surficial alteration processes.

Major-element analyses were performed on CAMECA-SX 100 Electron Microprobe (EPMA-CAMPARIS) at the University Paris VI (France). Ten elements were analysed (Na, Mg, Si, Al, P, K, Ca, Ti, Mn and Fe) using an accelerating voltage of 15 KV, a current of 10 nA and a beam size of 5  $\mu$ m to minimise loss of alkalis such as Na. Precisions on individual shards (1 $\sigma$ ) were better than 0.6% for Si, ~1% for Al, <3% for Ca and Mg, <4% for Na, <5% for Fe, <6% for K, 10% for Ti and about 30% for P and Mn. Analytical data of individual glass-shards analyses have been normalized to 100% wt. (Table 1).

Radiocarbon dating were performed on monospecific planktonic foraminifera shells of *Globigerina bulloides* in the size fraction > 150 μm at UMS-ARTEMIS (Pelletron 3 MV) AMS facilities (CNRS-CEA Saclay, France). <sup>14</sup>C analyses were done with the standard procedure described by Tisnérat-Laborde et al. (2001).



**Fig. 2.** a) Lithology as a function of depth of the core MD07-3088 and location of the tephra layers (TL1 to TL12, black lines) b) Variations in oxygen isotope ( $\delta^{18}$ O) of the planktonic for raminifera *Globigerina bulloides* (250–315 µm) versus depth. Oxygen isotope ( $\delta^{18}$ O) measurements were performed with a sampling resolution every 10 cm with a Finnigan Delta + mass-spectrometer. Results were normalised relative to PDB (Pee Dee Belemnite) standard (‰). ACR = Antarctic Cold Reversal. c) Age-depth relation for core MD07-3088 based on fifteen linearly interpolated <sup>14</sup>C-AMS dates. <sup>14</sup>C ages are shown in calendar ka BP with a reservoir age correction according to Ingram and Southon (1996).

M. Carel et al. / Journal of Volcanology and Geothermal Research 208 (2011) 99-111

Table 1

Major elements compositions of the twelve tephra layers recognised in core MD 07-3088 (see text for details). Values are normalised to 100 wt.%.

160 cm (	(TL1)																	
SiO2	54.38	54.54	54.98	55.14	55.33	55.31	55.62	55.62	57.17	60.64	62.28	65.88	66.00	66.33	66.59	66.65	68.52	
TiO2	2.28	1.77	2.69	1.55	2.12	2.68	2.04	2.11	1.98	1.31	1.4	1.38	1.06	1.06	0.97	1.27	0.8	
AI203	15.12	14.75	13.61	15.56	14.96	14.45	12.8	15.97	15.69	16.86	16.18	15.84	16.02	16.12	15.78	15.56	16.21	
FeO MpO	0.16	0.12	10.3	8.92	10.59	10.07	12.93	0.00 0.10	8.05 0.19	0.97	5.78	4.05	4.08	0.01	4.12	4.11	2.94	
ΜσΟ	3.81	4.05	3.87	4 79	3.66	3.97	3.41	3.43	3.41	1 41	133	1.16	1.03	1.08	1 14	1 18	0.15	
CaO	7.64	8.00	7.73	8.27	7.33	7.58	7.49	7.2	6.6	5.27	5.28	2.81	2.34	2.57	2.43	2.52	1.49	
Na2O	4.11	4.02	4.03	3.96	3.84	2.88	3.84	4.59	4.3	5.42	4.48	5.4	5.77	4.37	5.3	5.39	5.71	
K20	1.28	1.02	1.55	1.14	1.4	1.8	1.22	1.27	1.84	1.52	1.83	2.88	3.29	2.86	3.26	2.92	3.37	
P2O5	0.54	0.34	1.06	0.58	0.53	1.03	0.45	0.75	0.76	0.41	1.19	0.33	0.32	0.37	0.3	0.33	0.2	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
610 cm /	(TI2)																	
SiO2	55.26	55 35	55 64	56 33	57 02	57 04	57 64	59.67	59.69	60 18	60 71	64 56	64.6	66 32	69 12			
TiO2	2	1.79	1.74	1.61	1.59	1.96	1.71	1.6	1.7	1.58	1.5	1.52	1.29	1.22	0.65			
Al2O3	16.05	16.47	16.21	15.85	15.97	14.21	16.25	16.37	15.12	16.32	16.33	16.27	15.94	16.66	16.16			
FeO	9.37	9.69	9.38	10.1	8.44	10.35	8.39	7.06	9.72	8.06	7.03	6.17	5.27	4.41	3.43			
MnO	0.19	0.23	0.18	0.19	0.13	0.22	0.21	0.15	0.23	0.22	0.17	0.15	0.16	0.21	0.16			
MgO	3.59	4.24	4.31	4.09	3.64	3.83	3.05	2.73	2.84	3.14	2.27	2.08	1.46	1.25	0.73			
CaO	6.8	8.01	7.78	7.83	6.63	7.21	6.15	5.39	6.33	6.35	4.62	4.54	2.97	2.57	1.5			
Na2O	4.64	2.1	2.58	2.02	4.21	2.54	4.41	4.46	2.07	1.83	4.48	1.88	5.28	4.14	5.04			
K20 R205	1.49	1.48	1.38	1.34	1.71	0.72	0.7	1.98	0.51	1.73	2.25	2.31	2.07	2.87	3.06			
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
660 cm (	(TL3)																	
SiO2	53.83	56.57	56.67	56.92	56.97	57.69	57.93	58.09	58.95	60.7	60.7	61.08	61.2	67.14	67.42	67.48	67.61	68.56
1102	2.05	1.85	2.17	1.68	1.88	1.76	1.63	1.66	1.71	1.5	1.64	1.61	1.51	0.95	0.99	0.75	1.03	0.61
AI2U3	10.2	16.09	15.34	10.0	10.82	7.06	10.72	10.59	6.05	16.02 6.64	6 1 2	6.21	6 15	10.2	2.64	15.9	2.61	2 27
MnO	9.42	0.00	0.5	0.2 0.05	7.99 0.24	0.2	7.25 0.19	0.15	0.95	0.04	0.15	0.21	0.15	0.19	0.06	0.19	0.00	0.327
MgO	3.82	3.27	3.19	3 35	2.98	3.23	2.97	3.06	2.97	2.2	2.14	2.07	2.22	0.15	0.00	0.15	0.05	0.52
CaO	7.62	7.18	6.05	7.21	6.55	6.23	5.93	6.05	5.7	4.9	4.67	4.48	4.5	2.11	2.04	1.47	2.73	2.21
Na2O	4.52	4.48	5.56	4.17	3.95	5.07	5.03	4.97	4.98	4.89	4.88	5.11	5.08	5.95	5.27	6.23	4.17	4.61
K20	1.38	1.44	1.68	1.38	1.59	1.57	1.67	1.61	1.82	2.18	2.29	2.58	2.25	2.91	3.1	3.55	2.9	3.19
P205	0.93	0.42	0.84	0.43	1.04	0.69	0.69	0.61	0.63	0.72	0.49	0.69	0.77	0.31	0.22	0.23	0.25	0.18
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
750 cm i	(TI4)																	
SiO2	54.14	56.51	59.55	60.92	61.42	63.68	65.91	65.92	66.44	66.87	66.97	67.57	67.57	69.17	69.88			
TiO2	1.98	1.84	1.63	1.92	1.56	1.49	1.41	1.25	1.08	1.08	0.95	0.97	1.08	0.79	0.91			
Al2O3	15.21	16.21	16.33	16.44	16.43	16.22	15.64	16.28	16.47	16.74	16.09	16.02	15.7	16.09	15.65			
FeO	9.67	8.19	6.56	6.73	5.77	4.57	4.75	3.77	3.74	3.86	3.37	3.5	3.66	3.7	2.88			
MnO	0.26	0.26	0.21	0.21	0.13	0.31	0.14	0.15	0.14	0.26	0.13	0.25	0.41	0.14	0.11			
MgO	4.51	3.29	2.74	2.77	2.23	1.49	1.31	1.07	1.12	1.15	0.97	1.02	0.89	0.91	1.64			
CaO	8.13	6.79	5.32	5.29	4.48	3.44	2.66	2.49	2.68	2.31	2.07	2.58	1.8	2.28	1.88			
Na2O K2O	4.05	4.67	4.93	2.95	5.17	5.87	5.08	5.96	5.39	4.85	6.08 2.14	4.84	5.53	3./	4.86			
R20 P205	0.63	0.68	2.07	0.73	0.54	0.46	0.42	0.34	0.27	0.26	0.21	2.99	0.74	2.90	0.14			
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
800 cm (	(TL5)																	
SiO2	54.46	55.22	55.7	57.66	57.97	59.11	61.54	61.81	63.78	65.48	65.6	67.36	68.24	68.28				
1102	1./	2.07	2.04	1.68	2.06	1.64	1.61	1.4	1.54	1.2	1.25	l 15.07	0.94	0.82				
AIZUS FeO	8.86	0.16	8 66	7 47	7 45	10.20	5 96	5.01	5.2	13.74	16.15	2 28	3.24	3.87				
MnO	0.13	0.22	0.09	0.26	0.16	0.27	0.11	0.16	0.1	0.13	0.11	0.19	0.18	0.12				
MgO	4.86	4.21	3.79	2.93	3.02	2.81	2.14	2.33	1.55	1.27	1.54	0.79	0.94	0.88				
CaO	8.28	7.32	7.14	6.38	5.74	5.73	4.21	4.86	3.3	2.76	3.62	1.73	2.13	1.8				
Na2O	3.83	4.29	4.48	4.91	4.79	4.77	5.27	4.32	5.8	5.65	4.16	6.23	5.22	4.82				
K20	1.25	1.26	1.37	1.6	1.78	1.65	2.42	1.92	2.4	3.05	2.54	3.26	3.09	3.03				
P2O5	0.72	0.99	0.75	0.76	1.1	0.76	0.58	0.52	0.43	0.4	0.4	0.19	0.25	0.2				
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
870 cm (	(TL6)																	
SiO2	53.27	53.92	55.77	60.07	62.05	64.92	66.85	68.03	68.24									
TiO2	1.88	2.24	1.74	1.76	1.29	1.31	0.8	1.13	0.8									
Al2O3	16.17	15.44	16.17	16.59	16.28	16.09	16.17	15.24	16.56									
FeO	9.64	9.86	8.06	6.46	5.68	4.57	3.93	3.69	2.79									
MnO	0.13	0.05	0.12	0.28	0.22	0.23	0.24	0.18	0.1									
MgU	4.41 0.22	3.9/	4.02	2.3b 5.12	2.05	1.33	1	0.85	0.62									
CaU Na2O	0.22 4 44	7.24 4.72	7.05 4.35	J.15 4.64	4.50	2.72 5.44	2.0 4.96	2.52 5.14	1.50 6.20									
K20	1.17	1.62	1.15	2.15	2.21	3.04	3.08	3.14	3.07									
P205	0.66	0.93	0.8	0.55	0.54	0.33	0.37	0.26	0.14									
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100									

Table 1 (continued)

1080 cn	n (TL7)	E2 C7	E 4 00	E4.20	E 4 4 1	FFFC	ECOA	EC 94	E7 01	EQ 02	E0 7	50.2	60.22	62 10	CE 14	60.95
5102 TiO2	52.05 2.08	53.67 1.95	54.08 1.62	54.26 1.58	54.41 1.8	55.56 1 73	56.84 1.64	56.84 1 9	57.81 198	58.03 1 44	58.7 1.98	59.3 1.66	60.22 1.51	03.19 1.36	65.14 1.11	0.63
Al2O3	15.4	16.71	15.28	16.18	16.27	16.85	15.26	15.99	16.33	16.46	15.14	16.96	16.34	16.37	16.27	16.43
FeO	11.45	9.33	10.92	9.37	9.66	8.91	9.36	8.85	9.16	7.62	8.43	7.75	7.06	5.6	4.81	3.14
MnO	0.17	0.19	0.21	0.22	0.19	0.14	0.17	0.19	0.16	0.18	0.19	0.21	0.15	0.16	0.12	0.14
MgO	4.5	4.86	4.63	4.91	4.61	4.49	4.16	3.14	3.26	3.33	3	3.12	2.45	1.83	1.33	0.68
CaO	8.51	8.64	9.04	9.09	8.34	8.27	7.74	6.17	6.9 2.25	6.39	5.72	6.08	5.06	3.66	2.91	1.63
K20	4.58	1.08	1.18	1.26	1.38	1.16	1.73	4.55	1.56	4.54	1.82	1.79	2.12	4.92 2.42	2.73	2.68
P2O5	0.48	0.74	0.29	0.43	0.63	0.41	0.49	0.69	0.59	0.55	0.94	0.59	0.50	0.38	0.14	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1140 cn	n (TI 8)															
SiO2	53.93	54.05	56.38	56.43	56.46	58.16	58.2	61.79	62.28	63.7	67.71					
TiO2	1.95	1.58	1.92	2.02	1.8	1.76	1.55	1.74	1.65	1.37	1.38					
Al2O3	16.19	16.61	16.58	15.63	15.27	16.55	16.43	15.97	16.06	16.69	15.32					
FeO MpO	9.43	8.91	9.44	10.57	9.34	7.61	7.7	7.52	8.03	5.15	4.49					
ΜσΟ	0.10 4.12	0.24 4 75	3 57	3 41	3.85	2.62	293	2.51	0.21 2.41	1.88	0.10					
CaO	7.88	8.61	7.11	6.99	7.09	5.55	5.98	5.04	5.04	3.7	2.01					
Na2O	4.24	3.8	2.3	2.32	3.88	5	4.58	2.51	1.42	4.67	4.57					
K20	1.39	1.05	1.54	1.6	1.44	1.98	1.79	2.08	2.11	2.19	3.11					
P205	0.71	0.4	0.98	0.85	0.68	0.6	0.67	0.72	0.79	0.48	0.43					
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
1390 cn	n (TL9)															
SiO2	53.63	54.74	62.25	67.92	69.51											
TiO2	1.93	2.53	1.25	0.96	0.77											
AI2U3	16.6	14.26	15.94	10.8	16.28											
MnO	0.18	0.22	0.16	0.15	0.12											
MgO	4.26	3.63	2.62	0.99	0.64											
CaO	8.94	7.63	5.48	2.59	1.59											
Na2O	3.05	3.67	1.71	3.61	4.57											
K20 R205	1.19	1.71	2.1	2.87	3.18											
Total	100	100	100	100	100											
1440 cn	n (TL10)															
SiO2	54.38	55.86	56.17	56.2	58.03	59.45	60.57	61.36	61.81	61.9						
A1203	1.0	2.1 15.36	1.94	1.59	1.42	1.56	1.59	1.20	1.55	1.51						
FeO	8.88	10.11	9.82	9.53	8.15	7.57	7.29	6.89	6.19	6.74						
MnO	0.15	0.22	0.15	0.18	0.15	0.22	0.15	0.15	0.14	0.15						
MgO	4.1	3.49	3.83	4.32	3.19	2.98	2.66	2.42	2.47	2.3						
CaO	7.89	6.37	7.86	8.21	6.3	2.05	2.59	4.87	5.39	5.02						
K2O	4.15	5.67 1.73	2 156	2.02	5.00 1.79	5.95 1.89	5.56 2.1	2.90	2.51	5.62 2.23						
P205	0.63	0.88	0.65	0.51	0.74	0.49	0.59	0.45	0.54	0.42						
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100						
1470	n (TI 11)															
1470 cn SiO2	54.00															
TiO2	J4.04	54.13	54.31	55.38	57.57	57.88	65.22									
	1.77	54.13 2.05	54.31 2.08	55.38 1.53	57.57 1.74	57.88 1.87	65.22 1.36									
Al2O3	1.77 15.78	54.13 2.05 15.42	54.31 2.08 16.15	55.38 1.53 16.61	57.57 1.74 17.27	57.88 1.87 15.94	65.22 1.36 16									
Al2O3 FeO	1.77 15.78 8.71	54.13 2.05 15.42 10.8	54.31 2.08 16.15 9.77	55.38 1.53 16.61 9.23	57.57 1.74 17.27 8.06	57.88 1.87 15.94 9.54	65.22 1.36 16 5.46									
Al2O3 FeO MnO MgO	1.77 15.78 8.71 0.12	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.12	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.42									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48 0.76	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48 0.76 100	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 m (TL12)	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48 0.76 100	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100									
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n ( <i>TL12</i> ) 54.97	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48 0.76 100 56.15	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99	59.61	65.17	65.92						
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n ( <i>TL12</i> ) 54.97 1.87	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.13 7.08 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4	59.61 1.72	65.17 1.1	65.92 1.02						
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2 Al2O3 EaO	1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n ( <i>TL12</i> ) 54.97 1.87 1.62	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 0.15	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 6.0	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 56.55 7.04	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.09	59.61 1.72 15.94 7.62	65.17 1.1 16.25 5.22	65.92 1.02 16						
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n ( <i>TL12</i> ) 54.97 1.87 16.21 10.02 0.18	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 1.65 16.55 7.94 0.17	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17	59.61 1.72 15.94 7.62 0.23	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14	65.92 1.02 16 4.67 0.11						
Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO MgO	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n (TL12) 54.97 1.87 16.21 10.05 0.18 4.31	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22 4.46	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.03 7.08 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16 3.65	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12 3.85	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18 3.42	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 1.65 16.55 7.94 0.17 3.26	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17 2.76	59.61 1.72 15.94 7.62 0.23 2.62	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14 1.41	65.92 1.02 16 4.67 0.11 1.25						
Al2O3 FeO MnO CaO Na2O K2O P2O5 Total <i>1560 cm</i> SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO MgO CaO	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n (TL12) 54.97 1.87 16.21 10.05 0.18 4.31 8.22	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22 4.46 8.11	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16 3.65 6.76	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12 3.85 7.49	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18 3.42 6.55	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 0.17 3.26 6.52	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17 2.76 5.52	59.61 1.72 15.94 7.62 0.23 2.62 5.28	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14 1.41 3.35	65.92 1.02 16 4.67 0.11 1.25 3.07						
Al2O3 FeO MnO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n (TL12) 54.97 1.87 16.21 10.05 0.18 4.31 8.22 2.32 2.32	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22 4.46 8.11 2.1	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16 3.65 6.76 4.23	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12 3.85 7.49 4.33	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18 3.42 6.55 4.16	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 1.65 16.55 7.94 0.17 3.26 6.52 4.24	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17 2.76 5.52 5.52 5.52	59.61 1.72 15.94 7.62 2.62 5.28 4.38	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14 1.41 3.35 4.65	65.92 1.02 16 4.67 0.11 1.25 3.07 4.89						
Al2O3 FeO MnO CaO Na2O K2O P2O5 Total 1560 cm SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO MgO CaO Na2O K2O Na2O K2O	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 1.62 1.87 16.21 10.05 0.18 4.31 8.22 2.32 1.34 1.87 16.21 1.005 0.18 4.31 8.22 2.32 1.34 1.87	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22 4.46 8.11 2.1 1.55	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16 3.65 6.76 4.23 1.55	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12 3.85 7.49 4.33 1.41 0.55	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18 3.42 6.55 4.16 1.81 3.42	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 0.17 3.26 6.52 4.24 1.66	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17 2.76 5.52 5.07 1.93	59.61 1.72 15.94 7.62 2.62 5.28 4.38 2.02	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14 1.41 3.35 4.65 2.4	65.92 1.02 16 4.67 0.11 1.25 3.07 4.89 2.81						
Al2O3 FeO MnO CaO Na2O K2O P2O5 Total <i>1560 cm</i> SiO2 TiO2 Al2O3 FeO MnO MnO MgO CaO Na2O K2O P2O5 Total	1.77 1.77 15.78 8.71 0.12 4.85 6.92 5.32 1.52 0.91 100 n (TL12) 54.97 1.87 16.21 10.05 0.18 4.31 8.22 2.32 1.34 0.53 100	54.13 2.05 15.42 10.8 0.15 4 7.06 4.2 1.49 0.69 100 55.54 1.63 16.54 9.15 0.22 4.46 8.11 2.1 1.55 0.7 100	54.31 2.08 16.15 9.77 0.18 4.05 1.48 0.76 100 56.15 2.13 15.8 8.69 0.16 3.65 6.76 4.23 1.55 0.88 100	55.38 1.53 16.61 9.23 0.16 4.74 8.17 2.24 1.26 0.6 100 56.45 1.58 15.96 8.23 0.12 3.85 7.49 4.33 1.41 0.58 100	57.57 1.74 17.27 8.06 0.16 3.01 6.27 3.66 1.53 0.75 100 56.69 1.72 16.2 8.64 0.18 3.42 6.55 4.16 1.81 0.63 100	57.88 1.87 15.94 9.54 0.12 3.38 6.63 2.33 1.67 0.63 100 57.4 1.65 16.55 7.94 1.65 16.55 7.94 0.17 3.26 6.52 4.24 1.66 0.62 100	65.22 1.36 16 5.46 0.16 1.43 4.09 3.43 2.39 0.44 100 58.99 1.4 16.76 7.08 0.17 2.76 5.52 5.07 1.93 0.33 100	59.61 1.72 15.94 7.62 2.62 5.28 4.38 2.02 0.58 100	65.17 1.1 16.25 5.22 0.14 1.41 3.35 4.65 2.4 0.31 100	65.92 1.02 16 4.67 0.11 1.25 3.07 4.89 2.81 0.25 100						

#### Table 2

Conventional <sup>14</sup>C ages obtained by Accelerator mass spectrometry (AMS) dating on monospecific planktonic foraminifera and corresponding calendar ages converted with the CALIB 6.0 software (Reimer et al., 2009). The six last tephra layers were dated by linear interpolation. Morphological characteristics of glass shards were determined by SEM imaging and sea-land correlations relied on comparison with onland deposits corresponding to well-known Hudson eruptive events (Haberle and Lumley, 1998).

Core depth (cm)	Conventional radiocarbon age	$\pm 1\sigma$ error	Species	Calibrated age (cal. yrs BP)	Tephra code	Characteristics of glass shards	Correlations with onland deposits	References
160	2,510	30	G.bulloides	1,920	TL1	2 poles: basaltic and trachytic, honey and transluscent shards, slightly vesiculated	HW7 (Hudson)	Haberle and Lumley, 1998
610	10,050	35	G.bulloides	10,750	TL2	Andesites to dacites, with few transitive products, honey to colourless shards, highly vesiculated	Oprasa 4?	Haberle and Lumley, 1998
660	10,880	35	G.bulloides	12,000	TL3	Dark layer, most basic products (lots of honey shards), less K-rich evolved colourless shards, poorly vesiculated	HW3 (Hudson)	Haberle and Lumley, 1998
750	12,885	40	G.bulloides	14,110	TL4	Basaltic andesites more abundant than dacites and rhyolites (more honey shards than transluscent)	HW2 (Hudson)	Haberle and Lumley, 1998
800	13,755	35	G.bulloides	16,100	TL5	Less basaltic composition, abundance of colourless glass shards, highly K-rich and coalescence of vesicles	HW1 (Hudson)	Haberle and Lumley, 1998
870	14,970	80	G.bulloides	17,350	TL6	Basic composition (abundance of honey shards), few intermediate products but presents the most evolved shards to rhyolites, large vesicles filled with cristobalite	Hudson	Not previously recognised
1080	Interpolated age	-	-	18,750	TL7	Most basic compositions (majority of honey shards) from basalts to andesitic trachytes, moderately vesiculated	Hudson	Not previously recognised
1140	Interpolated age	-	-	18,900	TL8	Relatively basic composition, only few trachytic samples, large vesicles	Hudson	Not previously recognised
1390	Interpolated age	-	-	19,450	TL9	Andesitic to trachytic compositions, poorly vesiculated	Hudson	Not previously recognised
1440	Interpolated age	-	-	19,600	TL10	Most complete series from basalts to trachytes, homogenous content of honey and transluscent particles	Hudson	Not previously recognised
1470	Interpolated age	-	-	19,660	TL11	Honey andesitic shards to colourless dacitic shards, poorly vesiculated	Hudson	Not previously recognised
1560	Interpolated age	-	_	19,860	TL12	Andesitic to dacitic compositions, very poorly vesiculated, sub-rounded morphology	Hudson	Not previously recognised

#### 4. Chronology and age model

The oxygen isotope ( $\delta^{18}$ O) stratigraphy of the deep-sea core MD07-3088 is detailed in Siani et al. (2010) and illustrated in Fig. 2.  $\delta^{18}$ O values range between -0.1% and 3.9% and show variations characteristic of the last Glacial/Interglacial transition (LGIT) and Holocene. For each climatic period,  $\delta^{18}$ O values record significative short-term fluctuations, mostly during the last glacial period when they range between 2.5 and 3.9‰. These  $\delta^{18}$ O fluctuations can be explained by strong variability of the local hydrologic network, due to changes in temperature and/or salinity associated to either advance, or melting of the northern Patagonian ice field (Siani et al., 2010).

The age model of core MD07-3088 integrates four new AMS <sup>14</sup>C ages (Table 2), which complete the previously published radiocarbon data set (Siani et al., 2010). The conventional radiocarbon ages were subsequently converted into calendar ages according to INTCAL09 radiocarbon age calibration curve (Reimer et al., 2009) by using Calib 6.0 software (Stuiver and Reimer, 1993). The calibration integrates an average marine  $\Delta R = 200$  yr (Taylor and Berger, 1967; Ingram and Southon, 1996) which corresponds to a reservoir <sup>14</sup>C age correction of ca. 600 years as previously outlined by Siani et al. (2010). However, it is worth noting that temporal variability of reservoir <sup>14</sup>C age could have limited the accuracy of <sup>14</sup>C chronology.

According to the age model, the 18.9 m long-core covers the last 18.8 <sup>14</sup>C ka, corresponding to the last ca. 22 cal ka BP. The mean sedimentation rate during this time interval was estimated at about 60 cm/ka for the upper 870 cm depth during the last deglaciation and the Holocene, and 300 cm/ka between 870 and 1,890 cm for the last glacial, resulting in a temporal resolution of ca. 150 and 30 yrs, respectively. Hereafter, all ages will be discussed as cal ka BP.

#### 5. Results and discussion

#### 5.1. Origin of the marine ash layers

Twelve cryptotephra were recognised along the core MD07-3088 at depths of 160 cm, 610 cm, 660 cm, 750 cm, 800 cm, 870 cm, 1,080 cm, 1,140 cm, 1,390 cm, 1,440 cm, 1,470 cm and 1,560 cm respectively (Fig. 2). Tephra were labelled *TL1* to *TL12* from the top to the bottom of the core (Table 2; Fig. 2). Based on isotope stratigraphy and age model, one tephra layer were identified during the Holocene (TL1), one at the boundary of Holocene and LGIT (TL2), four during the LGIT (TL3, TL4, TL5, TL6) and six during the last glacial period (TL7 to TL 12; Fig. 2).

SEM imaging of glass shards revealed fresh unaltered material, characterized by highly vesicular to vesicular colourless to light brownish to honey-coloured particles (Fig. 3). Their morphology indicates pristine volcanic material. Major-element compositions of individual marine glass shards of the twelve tephra layers are reported in a  $K_2O$  vs. SiO<sub>2</sub> diagram of Peccerillo and Taylor (1976) (Fig. 4, Table 1). Glass shards display a continuous range of compositions between basaltic andesite to rhyolite and define a calc-alkaline trend with the most silica-rich distributing in the high-K calc-alkaline domain. Highly vesicular colourless glass shards were identified as rhyolitic or dacitic in composition, whereas vesicular brownish/honey glass shards are generally andesitic/basaltic andesitic in composition.

The potential volcanic sources for the tephra layers recovered in the core MD07-3088 are the neighbouring volcanic centres, mainly those of the SSVZ (Hudson, Maca, Cay, Mentolat, Melimoyu), even though a possible affinity with AVZ volcanoes cannot be discarded. To discriminate the main potential sources of the marine tephra, we compared their geochemical composition with those of the terrestrial effusive and pyroclastic/fallout deposits of SSVZ and AVZ volcanoes.

M. Carel et al. / Journal of Volcanology and Geothermal Research 208 (2011) 99-111



Fig. 3. SEM pictures of pristine glass fragments from the marine tephra layers. a, b, c, d: basaltic to andesitic glass shards with large and scattered vesicles with thin walls; e, f: dacitic and rhyolitic glass shards with small and coalescent vesicles with thick walls (sometimes filled with cristobalite).



Fig. 4. K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> diagram showing the geochemical compositions of the marine ash-layers in core MD 07–3088 (modified after Peccerillo and Taylor, 1976).



**Fig. 5.** K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> diagram showing the comparison between the geochemistry of a) the Hudson effusive (lava flows) and explosive products (pumices, ashes and glasses) and b) volcanic material analysed with bulk-rocks vs. in-situ geochemical methods. The slope and r<sup>2</sup> are calculated from the linear regression provided by each data array.

Available geochemical analyses on continental volcanic products have been obtained on different types of geological materials, using bulk rock geochemical methods on lavas, pumices and ashes and in-situ methods on glass shards and tephra (Futa and Stern, 1988; Haberle and Lumley, 1998; Naranjo and Stern, 1998; D'Orazio et al., 2003; Kilian et al., 2003; Gutiérrez et al., 2005; Kratzmann et al., 2008, 2010; Stern, 2008). Consequently, before addressing the issue of potential sources for the tephra layers, we first tested the feasibility of comparing geochemical data obtained using bulk or in-situ methods from continental deposits.

In Fig. 5a, geochemical data for effusive (lava) and explosive volcanic material (bulk pumices, bulk ashes, glasses) from the most documented Hudson volcano are compared in a K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> diagram. In both cases, the data array display similar trends of increasing K<sub>2</sub>O wt.% for increasing SiO<sub>2</sub> wt.% although explosive products with SiO<sub>2</sub>>60 wt.% yield more variable compositions than effusive products. Both types of material (effusive vs. explosive) display a compositional gap between 55 and 59 wt.% SiO<sub>2</sub>. The resulting linear correlations prove a similar distribution between effusive and explosive data arrays with a good fit ( $r^2 = 0.90$ ) and close slopes (0.127 vs. 0.136 respectively; Table 3). On the other hand, geochemical data on explosive products have been acquired either with a bulk method, i.e. XRF on bulk pumices, bulk ashes and bulk tephra, or with an in-situ method, i.e. EMP on glasses and individual tephra. Fig. 5b shows  $K_2O-SiO_2$  distribution of Hudson samples (same as in Fig. 5a) analysed with a bulk rock method (effusive and explosive) and with an in-situ method (mainly explosive material). There is also a good correlation with close slopes (0.132 vs. 0.135, respectively) and a good fit ( $r^2 = 0.89$  vs. 0.96) (Table 3).

Thus, based on the similarity between slopes of all geochemical data arrays, we can confidently conclude that a geochemical comparison in  $K_2O$ –SiO<sub>2</sub> wt.% of marine tephra and continental volcanic products is a reliable way to determine the provenance of marine tephra.

In Fig. 6a, geochemical data in  $K_2O$ –SiO<sub>2</sub> from continental volcanic products of the AVZ and the SSVZ are compared with those of marine tephra.

The volcanic products of the SSVZ range between 0.5 and 3.5 wt.%  $K_2O$  for SiO<sub>2</sub> varying from 50 to 67 wt.% whereas those from the AVZ display more enriched SiO<sub>2</sub> contents (59–75%), with similar  $K_2O$  contents. On that basis, AVZ volcanic centres can be discarded as

#### Table 3

Equations and determination coefficients of linear regressions of each type of analysed material (effusive and/or explosive) for the volcanoes of the SSVZ, the onland lacustrine sequences and the marine tephra using K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> vs. SiO<sub>2</sub> data arrays.

Sample	Location	Volcanic products	Material	Geochemical method	Equation	r2	Equation	r2	References
Mentolat	44.70°S; 73.10°W;	Effusive	Lava flows	Bulk	<b>K20 vs. Si02</b> y = 0.053x	0.93	<b>TiO2 vs. SiO2</b> y = -0.021x + 2.08	0.91	Lopez-Escobar et al. (1993)
Cay	45.05°S; 72.98°W;	Effusive	Lava flows	Bulk	y = 0.093x - 3.96	0.90	y = -0.017x + 1.98	0.24	Lopez-Escobar et al. (1993); Naranjo and Stern (1998); D'Orazio et al. (2003); Gutiérrez et al. (2005)
Maca	45.10°S; 73.20°W;	Effusive	Lava flows	Bulk	y = 0.100x - 4.47	0.87	y = -0.014x + 1.82	0.13	Futa and Stern (1988); Lopez-Escobar et al. (1993); D'Orazio et al. (2003); Gutiérrez et al. (2005)
Hudson	45.54°S; 72.58°W;	Effusive	Lava flows	Bulk	y = 0.127x - 5.34	0.90	y = -0.052x + 4.59	0.54	Futa and Stern (1988); Lopez-Escobar et al.
		Explosive	Pumices, ashes, tephra	Bulk	y = 0.138x - 5.95	0.86	y = -0.085 x + 6.52	0.69	(1993); Naranjo and Stern (1998): Gutiérrez et al.
		Explosive	Glasses, tephra	In-situ	y = 0.135x - 5.82	0.96	y = -0.105x + 7.88	0.97	(2005);Stern (2008); Kratzmann et al. (2010)
		Hudson ex Hudson to (effusive -	xplosive mean value otal mean value ⊢ explosive)		a = 0.136 a = 0.133	0.91 0.92	a = -0.095 a = -0.080	0.83 0.73	
Onland sequences	Taitao continental sediment	Explosive	Tephra	In-situ	y = 0.127x - 5 57	0.69	y = -0.068x + 5.67	0.41	Haberle and Lumley (1998)
Marine tephra	46°04.30′ S; 75°41.23′ W	Explosive	Tephra	In-situ	y = 0.128x - 5.67	0.91	y = -0.074x + 5.99	0.76	This study

potential volcanic sources for marine ash layers. Higher  $K_2O$  and lower SiO<sub>2</sub> contents of marine glass shards form a compositional trend similar to that of the SSVZ volcanoes (Fig. 6a) with a regression line coefficient (a = 0.128; Table 3) very close to that of Hudson volcanic products (a = 0.133; Table 3) and to that of tephra recovered in continental sequences (a = 0.127) attributed to the Hudson volcano (Haberle and Lumley, 1998).

A better discrimination of the probable volcanic source inside the SSVZ is shown using a TiO<sub>2</sub> vs. SiO<sub>2</sub> diagram. Fig. 6b shows that the chemical composition trend defined by the marine tephra largely overlap that of the Hudson volcanic products. However, TiO<sub>2</sub> values at low SiO<sub>2</sub> contents (50–55 wt.%) of marine and onland glass shards are more scattered than at higher SiO<sub>2</sub> contents. This discrepancy probably reflects geochemical heterogeneity induced by in-situ analytical method related to various amounts of early fractionated/accumulated Fe-Ti oxides in the magma droplets forming the glass shards. Nevertheless, slopes defined by marine and onland tephra (-0.074 and -0.068, respectively; Table 3) are close to that of the Hudson volcanic products (-0.080; Table 3) and much steeper than those defined by the Maca, Cay and Mentolat volcanic products (-0.014, -0.017 and -0.021, respectively; Table 3).

Thus, on the basis of the comparison of SiO<sub>2</sub>,  $K_2O$  and TiO<sub>2</sub> wt.% amounts in marine glass shards and volcanic products from the SSVZ and the AVZ, it is safe to attribute reasonably the twelve cryptotephra layers to the explosive activity of volcanoes of the SSVZ and particularly to the Hudson volcano during the last 22 ka BP.

#### 5.2. Land-sea correlations

In order to further constrain the origin of marine ash layers, we have compared both their <sup>14</sup>C age and geochemical compositions to those of onland well-dated tephra layers recovered in eight continental sedimentary sequences within small lakes in the Taitao peninsula and Chonos archipelago (Haberle and Lumley, 1998). Among the seven volcanic events identified in lacustrine sequences (HW1 to HW7, Haberle and Lumley, 1998) covering the last 14.5 ka BP, we can confidently attribute the origin of four marine tephra layers to the explosive activity of the Hudson volcano (Fig. 7; Haberle and Lumley, 1998). One of these eruptions occurred during the late Holocene (TL1), and three during the last Glacial/Interglacial transition (TL3, TL4 and TL5; Fig. 2).

The tephra recovered at 160 cm (TL1) settled during the late Holocene and was dated at 1.9 ka BP. Its chemical composition (Fig. 7) and <sup>14</sup>C age are very similar to that of the eruption HW7 related to Hudson volcano and dated onland at about 1.7 ka BP (Haberle and Lumley, 1998).

The tephra recovered at 660 cm (TL3) was dated at 12 ka BP. Its stratigraphic position in the core, as displayed by the oxygen isotope record, indicates that it was deposited during the late glacial/Holocene transition (Fig. 2). We attribute the TL3 tephra to the Hudson eruption HW3 recovered in several small lakes in Taitao peninsula and Chonos archipelago and dated at 11.1 ka BP (Haberle and Lumley, 1998) (Fig. 7). The occurrence of HW3 tephra is coeval with the increase in dominance of *Tepualia* and *Weinmannia* pollen recorded in the lake sequences of Chonos Archipelago, also indicating the onset of warmer conditions (Haberle and Bennett, 2004).

The stratigraphic position of the cryptotephra recovered at 750 cm (TL4) and 800 cm (TL5) and dated at 14.1 ka and 16.1 ka BP respectively, can be correlated to HW2 (13.9 ka) and HW1 (14.6 ka) eruptions of the Hudson volcano (Fig. 7; Haberle and Lumley, 1998). TL5 tephra occurred during the last deglaciation in the southern hemisphere just before the Antarctic Cold Reversal (ACR) event (Fig. 2) and was coeval with the increase of *Nothofagus* forest cover in Taitao and Chonos archipelago (Haberle and Bennett, 2004), whereas TL4 tephra occurred during the ACR. HW1 and HW2 tephra were previously attributed to the Hudson volcano postglacial explosive activity (Haberle and Lumley, 1998; Haberle and Bennett, 2004).

The age of HW3 and HW1 tephra, dated onland at ca 11.1 ka and 14.6 ka BP respectively, are younger than the corresponding marine tephra TL3 and TL5. This age discrepancy is likely due to underestimation of sea-surface reservoir <sup>14</sup>C age correction adopted for the marine radiocarbon dates before age calibration. Indeed, since the last deglaciation, several lines of evidence indicate changes in the oceanic circulation pattern in the Southern Ocean (Bostock et al., 2004, 2010; Vásquez-Riveiros et al., 2010), and consequently of the oceanic radiocarbon variability (Mangini et al., 2010; Rose et al., 2010; Skinner et al., 2010). Increased penetration of <sup>14</sup>C depleted intermediate and



**Fig. 6.** K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> (a) and TiO<sub>2</sub> (b) showing the geochemical composition of the marine cryptotephra (this study), the onland lacustrine sequences (Haberle and Lumley, 1998) and the different volcanic provinces of the SSVZ (Futa and Stern, 1988; Lopez-Escobar et al., 1993; Naranjo and Stern, 1998; D'Orazio et al., 2003; Kilian et al., 2003; Gutiérrez et al., 2005 and Kratzmann et al., 2010).

deep Antarctic waters to the mixed layers of the ocean during the last deglaciation could explain the ageing of sea surface waters. In addition, older radiocarbon ages were previously estimated for subpolar waters in the southwest Pacific ocean for the same climatic period and related to decreased ocean ventilation during this period (Sikes et al., 2000).

For the other marine tephra layers, we cannot confidently constrain the volcanic source due to lacking data associated with on land deposits. One exception relates to the tephra recovered at 610 cm (TL2) and dated at 10.7 ka. Haberle and Lumley (1998) identified an unknown tephra layer, deposited at the same stratigraphic position between HW3 (11.1 ka) and HW4 (7.5 ka) events. As a consequence, this tephra layer could be tentatively attributed to the Hudson explosive event labelled Oprasa 4 and recovered in the lower Holocene lacustrine series in the Chonos archipelago (Haberle and Lumley, 1998).

Concerning the remaining marine ash layers labelled TL6 to TL12; correlations with the onland tephra are hampered by the lack of preserved volcanic products due to the presence of a permanent icecap during the last glacial period in the Taitao region and Chonos archipelago (Clapperton, 1995; Glasser et al., 2004). However, geochemical compositions of marine tephra match major-element compositions of Hudson volcanic products as pointed out by SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> contents (Fig. 6). Our record identifies occurrence of seven new volcanic events closely spaced in time dated between 17.3 to 19.8 ka BP. This finding makes it possible to extend and refine the explosive activity of Hudson volcano back to the last glacial period providing new insights into its volcanic history that significantly exceeds, in number and time span, previous records reconstructed from fieldwork.

# 5.3. Impact of climate variability on the geographical distribution of tephra layers

As shown above, at least four tephra layers from deep-sea core MD07-3088 were correlated to well known on land deposits related to Hudson volcanic activity. Previous studies in a road-cut outcrop close to Hudson volcano have shown strong Holocene activity of Hudson marked by both major and less explosive volcanic events (Naranjo and Stern, 1998). Three largest Holocene eruptions occurred at around 7.5 ka (H1), 3.6 ka (H2) and August 1991, respectively (Naranjo and Stern, 1998). In particular, H1 eruption was considered as one of the largest explosive event in the southern Andes as also pointed out by the occurrence of distal deposits observed in the southernmost part of Patagonia and Tierra del Fuego (Stern, 1991,1992, 2008; Waldmann et al., 2010). However, neither H1 nor H2 eruptions nor August 1991 event are clearly documented in core MD07-3088.



**Fig. 7.** a) K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> (a) and TiO<sub>2</sub> (b) showing the correlation between four cryptotephra layers (160 cm (TL1), 660 cm (TL3), 750 cm (TL4) and 800 cm (TL5)) and several well-dated onland deposits from lacustrine sequences attributed to the explosive activity of the Hudson (Haberle and Lumley, 1998).

The lack of the August 1991 eruption can be explained by coring process preventing recovery of the upper part of the core. On the other hand, the south-eastward dispersal of ash cloud falls of H1 and H2 events, as already revealed by isopach maps (Naranjo and Stern, 1998), can account for lacking tephra from these eruptions in core MD07-3088. The lack of these two Holocene tephra layers in core MD07-3088 can be also closely linked to changes in position of the southern hemisphere westerly winds (SWW) belt. Today, the southern Westerlies shift poleward by about 10° latitude, from about 40° to 50°S, leading to seasonal displacements in the storm tracks and hence in precipitations (Markgraf, 1998). Recent studies from southern Chile marine and continental sedimentary archives have shown changes during the Holocene in the position and intensity of SWW (Lamy et al., 2010; Moreno et al., 2010). These changes were marked by strengthening of SWW starting between 7.8 to 6.8 ka (Moreno et al., 2010) and coeval to Neoglacial advances in central Patagonia at ca. 46°S (Douglass et al., 2005). Conversely, during the Late Holocene, more humid and colder conditions were recorded at mid-latitudes inducing a shift of SWW toward the equator (Heusser, 1989; Markgraf et al., 1992; Lamy et al., 2001, 2010). Thus, the climatically induced position as well as the intensity (strong winds in the study area) of SWW could explain that the two historical eruptions H1 and H2 from Hudson during the Early/Middle Holocene are lacking offshore. In a similar way, the largest occurrence of marine tephra between 22 ka to ca. 11 ka BP can be related to the latitudinal position of the SWW belt. During the Late Glacial, at least six tephra were recovered in core MD07-3088 between 19.8 ka to 18.7 ka. According to Toggweiler et al. (2006), during the Last Glacial Maximum (ca. 19 ka to 21 ka BP). the SWW were located north of the Antarctic Circumpolar Current (ACC) compared to the present-day position between 40°S to 44°S. As a result, the produced ash cloud formed during the past explosive activity of the Hudson was likely less affected by intensive west-toeast dominant winds. Such climatic scenario could have favoured deposition of tephra fall products from Hudson in the studied core.

#### 6. Concluding remarks

The detailed tephrochronologic study, carried out on the deep-sea core MD07-3088 extends the previously eruptive chronology of the volcanic history of the south Chilean volcanic province, allowing the identification of twelve ash layers distributed between the Holocene, the glacial–interglacial transition and the last glacial period. Four of the twelve discovered tephra layers, deposited during the Holocene and the last Glacial–Interglacial transition, were attributed to known events of Hudson volcanic activity. We propose that the absence in the marine record of the three most explosive Holocene eruptions of the Hudson volcano (H1, 7.5 ka; H2, 3.6 ka; August 1991) can be linked to intensification of the Southern Westerly Wind belt (coeval with the onset of the Neoglaciation period), which probably controlled deposition of ashfalls in this strongly climate-dependant area.

For the other ash layers, no correlations were possible due to the permanent North Patagonian Ice Cap that covered a large area during the glacial period. However, major-element geochemistry of marine glass shards strongly suggests Hudson as the volcanic source. As above, these evidences allow to refine better and to extend volcanic activity of the Hudson volcano over the past 22 ka BP.

#### Acknowledgments

Financial support for this study was provided by the French INSU-LEFE-Pachiderme project. This study has been conducted in the framework of the international IMAGES programme and the MD159-PACHIDERME/IMAGES cruise. We express our thanks to the crew of the R/V Marion Dufresne as well as the French Polar Institute (IPEV). We also thank Bernard Bonin, Bernard Platevoët, Christophe Colin, Martine Paterne, Elisabeth Michel, Catherine Kissel and Gulai Isguder for useful discussions, and C. Moreau, J-P. Dumoulin and UMS-ARTEMIS group in charge for AMS radiocarbon dating. Michel Fialin and Frederic Couffignal (Université Paris 6, CAMPARIS) are gratefully acknowledged for major element analyses, Rémy Pichon (Université Paris 11, IDES) for SEM images acquisition and Simon G. Haberle, for providing geochemical analyses of tephra from the Chonos archipelago and Taitao lacustrine sequences. The authors also thank two anonymous referees for their appreciated suggestions, as well as the editor in chief Lionel Wilson.

#### References

- Auer, V., 1965. The Pleistocene of Fuego-Patagonia Part IV: Bog Profiles. Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A II 80, 1–160.
- Auer, V., 1974. The isorythmicity subsequent to the Fuego-Patagonian and Fennoscandian ocean level transgression of the latest glaciation. Annales Academiae Scientiarum Fennicae Series A 3 (115), 1–188.
- Bard, E., Arnold, M., Mangerud, J., Paterne, M., Labeyrie, L., Duprat, J., Mélières, M.-A., Sönstegaard, E., Duplessy, J.-C., 1994. The North Atlantic atmosphere-sea surface <sup>14</sup>C gradient during the Younger Dryas climatic event. Earth and Planetary Science Letter 26 (4), 275–287.
- Bertrand, S., Castiaux, J., Juvigné, E., 2008. Tephrostratigraphy of the late glacial and Holocene sediments of Puyehue Lake (Southern Volcanic Zone, Chile, (40°S). Quaternary Research 70 (3), 343–357.
- Bostock, H.C., Opdyke, B.N., Gagan, M.K., Fifield, L.K., 2004. Carbon isotope evidence for changes in the Antarctic intermediate water circulation and ocean ventilation in the southwest Pacific during the last deglaciation. Paleoceanography 19, PA4013. doi:10.1029/2004PA001047.
- Bostock, H.C., Opdyke, B.N., Williams, M.M., 2010. Characterising the intermediate depth waters of the Pacific Ocean using  $\delta$  <sup>13</sup>C and other geochemical tracers. Deep-Sea Research I 57, 847–859.
- Cembrano, J., Hervé, F., 1996. The Liquiñe–Ofqui fault zone: long-lived intra-arc fault system in Southern Chile. Tectonophysics 259, 55–66.
- Clapperton, C.M., 1995. Fluctuations of local glaciers at the termination of the Pleistocene: 18–8 ka BP. Quaternary International 28, 41–50.
- Corgne, A., Maury, R.C., Lagabrielle, Y., Bourgois, J., Suarez, M., Cotton, J., Bellon, H., 2001. The diversity of basalts from Patagonia at the latitude of the Chile triple junction (46°–47°s). Additional data and implications on the subduction processes. Earth and Planetary Science Letters 333, 363–371.

- D'Orazio, M., Innocenti, F., Manetti, P., 2003. The Quaternary calc-alkaline volcanism of the Patagonian Andes close to the Chile triple junction: geochemistry and petrogenesis of volcanic rocks from the Cay and Maca volcanoes (45°S, Chile). Journal of South American Earth Sciences 16, 219–242.
- Douglass, D.C., Singer, B.S., Kaplan, M.R., Ackert, R.P., Mickelson, D.M., Caffee, M.W., 2005. Evidence of early Holocene glacial advances in southern South America from cosmogenic surface- exposure dating. Geology 33, 237–240.Forsythe, R.D., Nelson, E.P., Carr, M.J., Kaeding, M.E., Hervé, M., Mpodozis, C.M., Soffia,
- Forsythe, R.D., Nelson, E.P., Carr, M.J., Kaeding, M.E., Hervé, M., Mpodozis, C.M., Soffia, M.J., Harambour, S., 1986. Pliocene near trench magmatism in southern Chile: A possible manifestation of ridge collision. Geology 14, 23–27.
- Fujiyoshi, Y., Kondo, H., Inoue, J., Yamada, T., 1987. Characteristics of precipitation and vertical structure of air temperature in Northern Patagonia. Bulletin of Glacier Research 4, 15–24.
- Futa, K., Stern, C.R., 1988. Sr and Nd isotopic and trace element compositions of Quaternary volcanic centres of the Southern Andes. Earth and Planetary Science Letters 88 (3-4), 253–263.
- Glasser, N.F., Harrison, S., Winchester, V., Aniya, M., 2004. Late Pleistocene and Holocene palaeoclimate and glacier fluctuations in Patagonia. Global and Planetary Change 43, 79–101.
- Gorring, M.L., Kay, S.M., Zeitler, P.K., Ramos, V.A., Rubiolo, D., Fernandez, M.I., Panza, J.L., 1997. Neogene Patagonianplateau lavas: Continental magmas associated with ridge collision at the Chile Triple Junction. Tectonics 16 (1), 1–17.
- Gutiérrez, F., Gioncada, A., Gonzalez Ferran, O., Lahsen, A., Mazzuoli, R., 2005. The Hudson Volcano and surrounding monogenetic centres (Chilean Patagonia): An example of volcanism associated with ridge-trench collision environment. Journal of Volcanology and Geothermal Research 145, 207–233.
- Haberle, S.G., Bennett, K.D., 2004. Postglacial formation and dynamics of North Patagonian Rainforest in the Chonos Archipelago, Southern Chile. Quaternary Science Reviews 23, 2433–2452.
- Haberle, S.G., Lumley, S.H., 1998. Age and origin of tephras recorded in postglacial lake sediments to the west of the southern Andes, 44°S to 47°S. Journal of Volcanology and Geothermal Research 84, 239–256.
- Heusser, C.J., 1989. Southern westerlies during the Last Glacial Maximum. Quaternary Research 31, 423–425.
- Ingram, B.L., Southon, J.R., 1996. Reservoir ages in eastern pacific coastal and estuarine waters. Radiocarbon 38 (3), 573–582.
- Keller, J., Ryan, W.B.F., Ninkovich, D., Altherr, R., 1978. Explosive volcanic activity in the Mediterranean over the past 200,000 yr as recorded in deep-sea sediments. Geological Society of America Bulletin 89, 591–604.
- Kilian, R., Behrmann, J.H., 2003. Geochemical constraints on the sources of Southern Chile Trench sediments and their recycling in arc magmas of the Southern Andes. Journal of the Geological Society 160, 57–70.
- Kilian, R., Hohner, M., Biester, H., Wallrabe-Adams, H.J., Stern, C.R., 2003. Holocene peat and lake sediment tephras record from the southernmost Chilean Andes (53– 55°S). Revista Geologica de Chile 30 (1), 23–37.
- Kissel, C., 2007. The shipboard Scientific party, MD159-PACHIDERME-IMAGES XV, cruise report. Les rapports de campagne à la mer. Institut Paul-Emile Victor. 105 pp.
- Kratzmann, D.J., Carey, S., Scasso, R., Naranjo, J.A., 2008. Compositional variations and magma mixing in the 1991 eruptions of Hudson volcano, Chile. Bulletin of Volcanology. doi:10.1007/s00445-008-0234.
- Kratzmann, D.J., Carey, S., Fero, J., Scasso, R.A., Naranjo, J.A., 2010. Role of cryptic amphibole crystallization in magma differenciation at Hudson volcano, Southern Volcanic Zone, Chile. Contributions to Mineralogy and Petrology 159, 237–264.
- Lamy, F., Hebbeln, D., Röhl, U., Wefer, G., 2001. Holocene rainfall variability in southern Chile: a marine record of latitudinal shifts of the Southern Westerlies. Earth and Planetary Science Letters 185, 369–382.
- Lamy, F., Kilian, R., Arz, H.W., François, J.P., Kaiser, J., Prange, M., Steinke, T., 2010. Holocene changes in the position and intensity of the southern westerly wind belt. Nature Geoscience 3, 695–699.
- Lane, C.S., Blockley, S.P.E., Lotter, A.F., Finsinger, W., Filippi, M.L., Matthews, I.P., 2010. A regional tephrastratigraphic framework for central and southern European climate archives during the Last Glacial to Interglacial transition: comparisons north and south of the Alps. Quaternary Science Reviews 1–9.
- Lopez-Escobar, L., Kilian, R., Kempton, P.D., Tagiri, M., 1993. Petrography and geochemistry of Quaternary rocks from the Southern Volcanic Zone of the Andes between 41°30 and 46°00, Chile. Revista Geologica de Chile 20 (1), 33–55.
- Lopez-Escobar, L., Cembrano, J., Moreno, H., 1995. Geochemistry and tectonics of the Chilean Southern Andes basaltic Quaternary volcanism (37–46°S). Revista Geologica de Chile 22 (2), 219–234.
- Mangini, A., Godoy, J.M., Godoy, M.L., Kowsmann, R., Santos, G.M., Ruckelshausen, M., Schroeder-Ritzrau, A., Wacker, L., 2010. Deep sea corals off Brazil verify a poorly ventilated Southern Pacific Ocean during H2, H1 and the Younger Dryas. Earth and Planetary Science Letters 293, 269–276.
- Markgraf, V., 1998. Past climates of South America. In: Hobbs, J.E., Lindesay, J.A., Bridgman, H.A. (Eds.), Climates of the Southern Continents: Present, Past and Future. Wiley, New York, pp. 107–134.
- Markgraf, V., Dodson, J.R., Kershaw, A.P., McGlone, M.S., Nicholls, N., 1992. Evolution of Late Pleistocene and Holocene climates in the circum-South Pacific land areas. Climate Dynamics 6, 193–211.
- Moreno, P.I., François, J.P., Moy, C.M., Villa-Martinez, R., 2010. Covariability of the Southern Westerlies and atmospheric CO<sub>2</sub> during the Holocene. Geology 38, 727–730.
- Naranjo, J.A., Stern, C.R., 1998. Holocene explosive activity of Hudson Volcano, southern Andes. Bulletin of Volcanology 59, 291–306.
- Naranjo, J.A., Stern, C.R., 2004. Holocene tephrochronology of the southernmost part (42°30′–45°S) of the Andean Southern Volcanic Zone. Revista Geologica de Chile 31 (2), 225–240.

- Niemeyer, H.R., Skarmeta, J.M., Fuenzalida, R.P., Espinosa, W.N., 1984. Hojas Peninsula de Taitao y Puerto Aisen, Region Aisen del General Carlos Ibanez del Campo. Boletin del Servicio Nacional Geologia Mineria: Carta Geologica de Chile. no. 60–61. 80 pp.
- Orihashi, Y., Naranjo, J.A., Motoki, A., Sumino, H., Hirata, D., Anma, R., Nagao, K., 2004. Quaternary volcanic activity of Hudson and Lautaro volcanoes, Chilean Patagonia: New constraints from K-Ar ages. Revista Geologica de Chile 2, 207–224.
- Paterne, M., Guichard, F., Labeyrie, J., 1988. Explosive activity of the South Italian volcanoes during the past 80,000 years as determined by marine tephrochronology. Journal of Volcanology and Geothermal Research 34, 153–172.
- Paterne, M., Labeyrie, J., Guichard, F., Mazaud, A., Maitre, F., 1990. Fluctuation of the campanian explosive activity (South Italy) during the past 190,000 years as determined by marine tephrochronology. Earth and Planetary Science Letters 98, 166–174.
- Paterne, M., Guichard, F., Duplessy, J.C., Siani, G., Sulpizio, R., Labeyrie, J., 2008. A 90,000–200,000 yrs marine tephra record of Italian volcanic activity in the Central Mediterranean Sea. Journal of Volcanology and Geothermal Research 177, 187–196.
- Peccerillo, A., Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of Eocene calcalkaline volcanic rocks from Kastamonu area, Northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrolology 58, 39–63.
- Ramos, V.A., Kay, S.M., 1992. Southern Patagonian Plateau basalts and deformation: back-arc testimony of ridge collision. Tectonophysics 205, 261–282.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. INTCAL 09 and MARINE09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years Cal BP. Radiocarbon 51, 1111–1150.
- Rose, K.A., Sikes, E.L., Guilderson, T.P., Shane, P., Hill, T.M., Zahn, R., Spero, H.J., 2010. Upper-ocean-to-atmosphere radiocarbon offsets imply fast deglacial carbon dioxide release. Nature 466. doi:10.1038/nature09288.
- Salmi, M., 1941. Die postglazialen eruptionsschicten Patagoniens und Feuerlandes. Annales Academiae Scientiarum Fennicae (Helsinki), Series A, III. Geologia and Geographia 2, 11–15.
- Scheiddeger, K.F., 1973. Volcanic ash layers in deep-sea sediments and their petrological significance. Earth and Planetary Science Letters 17, 397–407.
- Siani, G., Paterne, M., Michel, E., Sulpizio, R., Sbrana, A., Arnold, M., Haddad, G., 2001. Mediterranean sea surface radiocarbon reservoir age changes since the last Glacial Maximum. Science 294 (5548), 1917–1920.
- Siani, G., Sulpizio, R., Paterne, M., Sbrana, A., 2004. Tephrostratigraphy study for the last 18,000 <sup>14</sup>C years in a deep-sea sediment sequence for the South Adriatic. Quaternary Science Reviews 23 (23–24), 2485–2500.

- Siani, G., Colin, C., Michel, E., Carel, M., Richter, T., Kissel, C., Dewilde, F., 2010. Late Glacial to Holocene terrigenous sediment record in the Northern Patagonian margin: Paleoclimate implications. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology 297, 26–36.
- Sikes, E.L., Samson, C.R., Guilderson, T.P., Howard, W.R., 2000. Old radiocarbon ages in the southwest Pacific Ocean during the last glacial period and deglaciation. Nature 405, 555–559.
- Skinner, L.C., Fallon, S., Waelbroeck, C., Michel, E., Barker, S., 2010. Ventilation of the deep Southern Ocean and deglacial CO<sub>2</sub> rise. Science 328 (5982), 1147–1151.
- Stern, C.R., 1991. Tephrochronology of southernmost Patagonia. National Geographic Research 6, 110–126.
- Stern, C.R., 1992. Mid-Holocene tephra on Tierra del Fuego (54°S) derived from the Hudson volcano (46°S): evidence for a large explosive eruption. Revista Geologica de Chile 18 (2), 139–146.
- Stern, C.R., 2008. Holocene tephrochronology record of large explosive eruptions in the southernmost Patagonian Andes. Bulletin of Volcanology 70, 435–454.
- Stern, C.R., Futa, K., Muehlenbachs, K., 1984. Isotope and trace element data for orogenic andersites in the Austral Andes. In: Harmon, R.S., Barreirro, B.A. (Eds.), Andean Magmatism: Chemical and Isotopic Constraints. Shiva Press, Cheshire, England, pp. 31–46.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., 1993. Extended 14C database and revised CALIB radiocarbon program. Radiocarbon 35, 215–230.
- Taylor, R., Berger, R., 1967. Radiocarbon content of marine shells from the pacific coasts of Central and South America. Science 158, 1180–1182.
- Tisnérat-Laborde, N., Poupeau, J.J., Tannau, J.F., Paterne, M., 2001. Developpement of a semi-automated system for routine preparation of carbonate samples. Radiocarbon 43 (2A), 299–304.
- Toggweiler, J.R., Russell, J.L., Carson, S.R., 2006. Midlatitude westerlies, atmospheric CO2, and climate change during the ice ages. Paleoceanography 21, 15.
- Ton-That, T., Singer, B., Paterne, M., 2001. 40Ar/39Ar dating of latest Pleistocene (41 ka) marine tephra in the Mediterranean Sea: implications for global climate records. Earth and Planetary Science Letters 184, 645–658.
- Vásquez-Riveiros, N., Waelbroeck, C., Skinner, L., Roche, D.M., Duplessy, J.C., Michel, E., 2010. Response of South Atlantic deep waters to deglacial warming during Terminations V and I. Earth and Planetary Science Letters 298, 323–333.
- Villarosa, G., Outes, V., Hajduk, A., Sellés, D., Fernández, M., Crivelli Montero, E., Crivelli, E., 2006. Explosive volcanism during the Holocene in the upper Limay river basin: The effects of ashfalls on human societies. Northern Patagonia, Argentina. Quaternary International 158 (1), 44–57.
- Waldmann, N., Ariztegui, D., Anselmetti, F.S., Austin, J.A., Stern, C., Moy, C.M., Recasens, C., Dunbar, R., 2010. Holocene climatic fluctuations and positioning of the Southern Hemisphere westerlies in Tierra del Fuego (54° S), Patagonia. Journal of Quaternary Sciences 25, 1063–1075.

Les premières études sur la chronologie éruptive du volcan Hudson ont débuté par l'identification de produits éruptifs attribués à plusieurs évènements volcaniques au cours du 19<sup>ème</sup> siècle sans en connaître précisément l'origine volcanique (Salmi, 1941). Ne bénéficiant pas des techniques actuelles, aucune donnée n'a été fournie et l'identification se limite alors aux observations de terrain. Ce n'est qu'à la suite de l'éruption plinienne de 1971 AD que l'on commence à s'intéresser de plus près aux risques que peut représenter ce volcan bien que peu d'analyses restent disponibles (Tobar, 1972; Fuenzalida, 1976; Best, 1989). Les prémices des études téphrochronologiques vont alors se développer et permettre l'identification de 2 éruptions supplémentaires, celles de 6700 BP et 3600 BP (Stern, 1991; Stern et Naranjo, 1995; Naranjo et Stern, 1998) auxquelles s'ajoute l'éruption cataclysmique d'août 1991 (Scasso et al., 1994; Naranjo et Stern, 1998). Bien que ces éruptions Holocène n'ont pas été identifiées dans la carotte marine, de nouvelles contraintes ont été apportées par la reconnaissance de la source de 4 nouveaux épisodes éruptifs avérés et 8 encore incertains au cours et au delà de l'Holocène. La datation relative de ces éruptions et l'obtention des compositions géochimiques en éléments majeurs puis en éléments traces de leurs produits émis respectifs viennent ainsi compléter la base de données de cet édifice et appuient l'importance des corrélations terre-mer. Ces corrélations sont valables pour les compositions en éléments majeurs, mais en est-il de même pour les compositions en éléments en trace ? Il apparaît donc fondamental de s'attarder sur leur signature, afin de confirmer les résultats précédemment démontrés par les compositions en éléments majeurs pour les 4 niveaux certifiés et tenter de discriminer avec certitude la source des 8 niveaux restants.

# 3.4. TÉPHROCHRONOLOGIE À L'AIDE DES ÉLÉMENTS TRACES

Les corrélations ont été réalisées à partir de la comparaison des compositions géochimiques de la littérature déterminées sur roche totale par XRF à dispersion d'énergie avec celles de chacune des échardes marines obtenues par la méthode LA-ICP-MS. Au détriment de la fluorescence X qui reste une méthode d'analyse courante en géochimie, la méthode d'analyse par ablation laser présente de nombreux avantages comme l'ont suggéré les premiers travaux de Jackson *et al.* en 1992. Depuis l'application directe et récente de cette méthode sur des verres individuels (Pearce *et al.*, 2008, 2011), il a été montré que l'ablation laser permettait de déterminer les compositions en éléments en trace sur du matériel plus fin, plus distal et que l'analyse in-situ, faite sur des échantillons solides, nécessitait ainsi une préparation moindre. Elle permet de cette manière de s'affranchir de la phase cristallisée et/ou de la zonation des minéraux si tel est le cas au contraire de l'analyse en roche totale par XRF.

Le couplage d'un laser à une ICP-MS rend l'acquisition rapide, couvrant une large gamme d'éléments, comme démontré par Pearce *et al.* (2011) à partir de l'obtention des limites de détection (LLD) qui se révèlent plus faibles (de 0,1 à 1 ppm) avec une taille de spot de 10  $\mu$ m contre 10% pour des concentrations > 10 ppm par la méthode des XRF (Gutierrez *et al.*, 2005) après corrections des effets de

matrice (Franzini *et al.*, 1975). Le choix d'effectuer les analyses par ablation laser apparaît donc judicieux, au regard de la taille des esquilles volcaniques marines (40-70  $\mu$ m) et de la distance entre la position de la carotte MD07-3088 et les centres volcaniques continentaux (approximativement 200 km).

Cependant, de la même manière que pour les compositions en éléments majeurs, les corrélations avec les compositions en éléments en trace reposent sur les comparaisons entre les compositions des téphras marins et celles des produits continentaux. Le problème du peu de données en éléments majeurs sur ces produits continentaux a déjà été soulevé, cependant, il est encore plus important pour les données en éléments en trace et fait cruellement défaut pour la bonne démarche des corrélations.

Le but de l'étude est donc de tester la validité des corrélations par l'utilisation des éléments en trace par comparaison avec les données à terre disponibles, tout d'abord par la comparaison avec les compositions en éléments majeurs déterminées par Carel *et al.*, 2011, puis en essayant de dégager les spécificités de chacun des éléments les plus discriminants et de les comparer les uns par rapport aux autres. Si les corrélations se révèlent robustes, il sera de cette manière possible de déterminer avec certitude la (les) source(s) à l'origine de l 'émission de ces niveaux de téphras.

# 3.4.1. Signature géochimiques des niveaux de téphras

## 3.4.1.1. Distribution et comportement des éléments en trace

Pour chacun des douze niveaux, 27 éléments en trace ont été analysés par la méthode LA-ICP-MS (cf. Annexe 1 pour plus de détails). En fonction de leur comportement et de leur évolution et afin de faciliter la lecture graphique, seuls quelques éléments représentatifs de chaque famille sont présentés (cf. § 1.2), il sera alors plus aisé d'observer les variations de leurs teneurs. Les évènements éruptifs sont également sériés en fonction de chaque période climatique et illustrés par différents figurés. L'évolution des teneurs en éléments trace compatibles et incompatibles en fonction du degré de différenciation  $(SiO_2 \% poids)$  est représentée dans la fig. 3-5. Les résultats indiquent une augmentation globale des concentrations en éléments incompatibles (LILE, HFSE, LREE) lorsque les teneurs en silice augmentent pour tous les niveaux de téphras. Par exemple, on observe un enrichissement en Rb de 10 ppm à 52% poids de SiO<sub>2</sub> jusqu'à des teneurs maximales de 90 ppm pour des teneurs en SiO<sub>2</sub> de 68% poids. Le Nb et le La montre la même tendance depuis des teneurs de 3 à 30 ppm et de 10 à 65 ppm respectivement pour des teneurs en  $SiO_2$  identiques. L'augmentation en MREE et HREE avec la différenciation est plus subtile avec des teneurs en Sm et Yb qui augmentent plus faiblement, de 5 à 13 ppm et de 3 à 7 ppm respectivement depuis les basaltes jusqu'aux dacites. En revanche, la diminution très nette du Sc traduit bien l'appauvrissement en éléments compatibles au cours de la différenciation, en particulier à cause de la cristallisation du clinopyroxène qui va consommer le scandium.



SiO<sub>2</sub> (% poids)

Figure 3-5: Diagrammes de Harker montrant la distribution d'un élément trace de chaque famille pour chacun des niveaux de téphras ; l'erreur est estimée à 2σ



Figure 3-6: Evolution de la teneur en incompatibles et compatible en fonction du Nb

De même que pour SiO<sub>2</sub>, les variations de la composition en éléments en traces en fonction de Nb (un élément fortement incompatible, immobile dans les fluides et qui ne varie pas au cours des processus post-magmatiques tels que l'altération) montrent que tous les niveaux de téphras varient selon les mêmes tendances (**Fig. 3-6**). En effet, on remarque des corrélations positives entre la teneur en Nb et celles en LILE (Rb) et en REE (La, Sm, Lu) avec une augmentation plus importante en LREE (La) et associées à une corrélation négative avec le Sc, élément compatible. Ces tendances sont similaires à celles observées précédemment en utilisant l'indice de différenciation SiO<sub>2</sub> (**Fig. 3-5**).

## 3.4.1.2. Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales est un outil mathématique et statistique essentiel pour réaliser des tests de corrélation et dont les applications touchent à divers domaines. Cette ACP se réalise par l'intermédiaire d'une matrice de corrélations. Cette matrice représente la combinaison des coefficients de corrélation (coefficients de Pearson) déterminés sur la corrélation deux à deux de plusieurs variables (matrice des variances-covariances). L'utilisation de la matrice de corrélation permet de mettre en évidence plus facilement et plus rapidement des liaisons entre les variables par rapport à la lecture graphique.

Afin d'observer des similarités d'évolution et/ou de comportement entre les éléments en trace, l'ACP réalisée à partir des données obtenues sur les téphras a permis de mettre en évidence des correspondances entre les éléments d'une même famille (**Tableau 3-1**). A titre d'exemple, pour les HFSE, le facteur de corrélation entre le Nb et le Zr est égal à 0,939. Il est égal à 0,909 entre le Rb et le Ba (LILE), à 0,990 entre le La et le Pr (LREE), à 0,905 entre le Sm et le Gd (MREE) et à 0,903 entre l'Er et le Lu (HREE). La corrélation est égale à 0,936 entre le Sc et le V. Un élément au sein d'une même famille peut donc être considéré comme globalement représentatif de tous les éléments de cette même famille. Si l'on regarde maintenant la corrélation des éléments appartenant à des familles différentes, on remarque par exemple entre les HFSE et les LILE que le facteur de corrélation est égal à 0,936 entre le Zr et le Ba. Il atteint 0,959 entre le Ba et le La (LILE et LREE respectivement). Les facteurs de corrélation incluent des valeurs de 0,8 à 0,999 entre les LREE, MREE et HREE, même si les facteurs décroissent vers les MREE et HREE (0,996 entre le La et le Ce, 0,838 entre le La et le Gd et 0,807 entre le La et le Lu). On remarque également que les éléments compatibles, bien corrélés entre eux, ne montrent aucune affinité de comportement avec les autres éléments incompatibles.

L'approche intéressante de l'ACP permet également de renseigner du comportement de certains éléments, notamment le Sr, dont la frontière entre le caractère incompatible/compatible dépend de l'environnement magmatique et reste très ambigüe. Le Sr, dans ce cas, montre un facteur de corrélation marqué avec les éléments compatibles (0,717 entre le Sr et le Sc) probablement due à la cristallisation de feldspaths plagioclase.



Tableau 3-1: Analyse en composantes principales calculée à partir de la matrice de corrélation de Pearson pour chacun des éléments majeurs en trace des niveaux de téphras ; les valeurs colorées représentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0,75, en bleu lorsque la corrélation est négative, en vert lorsque la corrélation est positive

Les spectres élargis en éléments traces des niveaux de téphras (**Fig. 3-7**) montrent une distribution similaire à celle des différents édifices de la SSVZ. On observe un enrichissement en éléments très incompatibles (Rb, Ba) et en LREE par rapport aux HREE ainsi que des anomalies négatives en HFSE, marquées par un appauvrissement prononcé en Nb et Ta plus marqué dans les andésites basaltiques par rapport aux dacites.

Les LREE se distribuent entre  $15,08 \pm 0,45$  (2 $\sigma$ ) et  $61,25 \pm 1,9$  (2 $\sigma$ ) pour les andésites basaltiques et entre  $46,38 \pm 1,4$  (2 $\sigma$ ) et 98,37  $\pm 2,9$  (2 $\sigma$ ) pour les dacites alors que le Lu affiche des compositions allant de 4,07  $\pm 0,04$  (2 $\sigma$ ) à 8,96  $\pm 0,09$  (2 $\sigma$ ) pour les andésites basaltiques et de 4,58  $\pm 0,05$  (2 $\sigma$ ) à 15,07  $\pm 0,15$  (2 $\sigma$ ) pour les dacites.

Pour chaque type de roches, les spectres montrent des compositions relativement homogènes d'un niveau à l'autre, avec des produits basiques généralement plus appauvris en tous les éléments en trace par rapport aux produits acides, excepté pour certains éléments comme Sr et Eu, plus appauvris dans les produits différenciés, empreinte du processus de la cristallisation fractionnée.







Figure 3-7: Spectres élargis des éléments traces des 12 niveaux de téphras; les couleurs caractérisent les différents types de produits avec la cdoncentration en SiO<sub>2</sub> associée (% poids). La normalisation au manteau primitif s'est effectuée d'après McDonough et Sun (1995)

# 3.4.2. Essai de discrimination des sources à l'aide des éléments en trace

L'étude de la signature géochimique de chacun des niveaux de téphras nous a permis de mettre en avant deux résultats majeurs :

- tous les niveaux de téphras montrent les mêmes tendances en éléments majeurs et traces
- des éléments en trace au comportement différent se corrèlent entre eux

Ces deux résultats ont été mis à profit pour la représentation graphique des niveaux de téphras (même figuré) et pour quantifier l'identification des éléments en trace les plus discriminants d'un édifice à l'autre. Bien que les tendances soient similaires pour chacun des édifices de la SSVZ (anomalies négatives communes en HFSE et enrichissement en éléments incompatibles), la signature en éléments traces des édifices volcaniques a mis en évidence des différences au sein de chaque volcan. La distribution des spectres a montré que les produits de l'Hudson étaient plus enrichis en incompatibles (LILE, LREE) et moins appauvris en HFSE que les produits des autres édifices indépendamment du degré de différenciation.

### 3.4.2.1. Discrimination éléments majeurs – éléments traces

Sur la même base que pour la discrimination à l'aide des éléments majeurs, les variations des compositions en éléments en trace en fonction de l'élément compatible SiO<sub>2</sub> sont représentées sur la Fig. 3-8. On remarque tout d'abord une dispersion importante des données pour des teneurs en silice identiques pour des éléments au comportement différent (LILE, HFSE, REE). Les coefficients de corrélation r2 pour les téphras sont relativement faibles pour chacune des familles d'éléments (0,62; 0,403 et 0,376 respectivement). De manière générale, les données existantes montrent également une grande dispersion, surtout pour le volcan Hudson avec des valeurs de coefficient de corrélation de 0,79 pour le Rb, 0,70 pour le Nb et 0,47 pour le La. Cette dispersion est moindre pour les volcans Cay et Maca qui affichent des coefficients de corrélation respectifs de 0,88 et 0,68 pour le Rb, de 0,79 et 0,71 pour le Nb et de 0,84 et 0,68 pour le La. Les pentes des droites de corrélations sont variables, parfois proches, parfois très différentes (Fig. 3-8). Si l'on reporte les variations de ces éléments en trace en fonction du K<sub>2</sub>O, élément incompatible qui se révèle être un bon indicateur discriminant (Carel et al., 2011), on remarque que les valeurs des coefficients de corrélation pour les 3 éléments sur les téphras sont faibles (0,645, 0,628 et 0,384 respectivement). Ces faibles valeurs se retrouvent également pour le volcan Hudson (0,608, 0,435 et 0,323) tandis que les produits de Cay et de Maca montrent des  $R^2$  plus élevés (0,964 et 0,956 pour le Rb, 0,661 et 0,846 pour le Nb et 0,827 et 0,741 pour le La respectivement). Les pentes des droites de corrélation sont proches entre les téphras et les 3 édifices.

Dans un tel contexte, il paraît difficile de discriminer rigoureusement la (les) source(s) en utilisant des corrélations majeurs-traces, même s'il apparaît globalement que les variations de composition des niveaux de téphras montrent une affinité plus prononcée avec celles du volcan Hudson.



Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques

Figure 3-8: Evolution des éléments incompatibles (LILE (Rb), HFSE (Nb) et LREE (La) en ppm) en fonction du SiO2 et du K2O (% poids) des 12 niveaux de téphras comparés à la littérature (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003; Gutierrez *et al.*, 2005; Kratzmann *et al.*, 2008)

## 3.4.2.2. Discrimination type de roche – composition en éléments en trace

La corrélation par l'utilisation d'un élément majeur compatible (SiO<sub>2</sub>) puis incompatible (K<sub>2</sub>O) comparés à des éléments traces incompatibles (Rb, Nb et La) étant insuffisante pour permettre une bonne discrimination du fait de leur différence de comportement et donc de leur réponse aux processus magmatiques, la comparaison en fonction du type de roches a été effectuée. La **fig. 3-9** montre la distribution des teneurs en éléments incompatibles par rapport aux différents types de roches des produits émis par les volcans de la SSVZ. Comme observé au préalable à partir des spectres élargis des éléments en trace (§ 1.2.), on remarque tout d'abord un enrichissement en Rb, Nb et La dans les produits du volcan Hudson nettement plus prononcé dans les produits différenciés par rapport aux autres édifices,.

Deuxièmement, on observe que les compositions des produits les plus basiques de l'Hudson (andésites basaltiques, 30 % de Rb, 10 % de Nb et 30 % de La en moyenne) ont des compositions similaires à celles des produits les plus différenciés (dacites) des édifices de Cay et Maca (50% de rb, 10 % de Nb et 25 % de La en moyenne).

La discrimination se révèle donc plus robuste que précédemment en dissociant les compositions en éléments en traces de chacun des types de roches. Ces compositions ont été reportées dans la **fig. 3-10** comparé à celles des andésites basaltiques, andésites et dacites des téphras marins. On retrouve des évidences du comportement discriminant de certains éléments dont les teneurs sont significativement plus élevées dans les produits du volcan Hudson que dans ceux des autres édifices et dont les champs de distribution ne se recoupent jamais. C'est le cas du Rb, du Ba, du Nb, du La, du Sm et de l'Yb.

On constate que les spectres en éléments en trace des téphras se corrèlent pour la plupart avec ceux des produits de l'Hudson, basiques et acides, qui montrent les mêmes amplitudes d'anomalies, excepté pour quelques échardes, qui chevauchent les domaines de distribution des volcans Cay et Maca.

Au regard de chacun des types de roches, même si la discrimination est plus acceptable que dans le paragraphe précédent, il apparaît que pour quelques esquilles, la source reste encore indéterminée.



Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques

Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques



Figure 3-10: Spectres élargis en éléments en traces en fonction de chaque type de roches des téphras comparés à ceux de la littérature (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003; Gutierrez *et al.*, 2005; Kratzmann *et al.*, 2008)

## 3.4.2.3. Discrimination éléments traces – éléments traces

Les différences de comportement dans le liquide résiduel et/ou les minéraux mais surtout les différence de concentrations entre les éléments majeurs (SiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O en %) et les éléments traces (Rb, Nb et la en ppm) explique pourquoi on observe de grandes variations dans les concentrations en éléments en trace pour de plus faibles variations dans celles des éléments majeurs. Ce qui limite fortement la discrimination des sources.

Pour apporter de la robustesse aux corrélations, l'idéal est donc de comparer les variations de compositions d'un élément en trace par rapport à un autre élément en trace ayant la même distribution.

Le choix de l'élément discriminant s'est donc porté sur le Néobium (Nb), élément fortement incompatible puisque l'on a précédemment démontré que ce HFSE montrait une anomalie négative moins importante dans les produits du volcan Hudson par rapport aux autres édifices de la SSVZ.

La **fig. 3-11** montre la distribution des LILE, HFSE et REE en fonction du Nb. On remarque que la distribution des téphras marins se superposent presque parfaitement au champs défini par les produits du volcan Hudson, plus enrichi en éléments traces incompatibles par rapport aux autres volcans, les champs définis par les volcans Cay et Maca étant marqués par des compositions plus appauvries en éléments incompatibles. Les compositions des téphras varient de 10 à 90 ppm pour le Rb, 100 à 500 ppm pour le Zr, 10 à 60 ppm pour le La, 2 à 14 ppm pour le Sm et 2 à 7 ppm pour l'Yb, similaires à celles du volcan Hudson, pour des teneurs en Nb variant de 3 à 25 ppm, qui affichent des compositions de 20 à 90 ppm pour le Rb, 150 à 500 ppm pour le Zr, 20 à 60 ppm pour le La, 6 à 11 ppm pour le Sm et 3 à 6 ppm pour l'Yb. Les compositions de Cay et Maca sont plus moins variables car plus appauvries en Nb, de 1 à 8 ppm et 2 à 10 ppm respectivement.

La présence des quelques points qui s'alignent dans aucun des domaines définis s'explique par le manque de données à terre, notamment pour les produits les plus différenciés. De plus, ces quelques points représentent une analyse par niveau en moyenne et ne sont donc pas représentatives du niveau considéré.

Sur la base des comparaisons entre les compositions de deux éléments en trace, les corrélations sont très largement significatives.



## 3.4.2.4. Discrimination par l'utilisation des rapports d'éléments traces

Sur la base de la discrimination de la composition en éléments majeurs en fonction du type de roche (§ 1.4.2.2.), les spectres élargis ont révélé le caractère discriminant plus prononcé de certains éléments au comportement différent (Rb et Ba, LILE; Nb, HFSE; La, Sm et Yb, REE). Au regard des corrélations à partir d'un élément trace par rapport à un autre élément trace (§1.4.2.3.), il a été mis en évidence la robustesse de la discrimination à partir de ces éléments. Ces résultats permettent de définir avec certitude les éléments favorables aux corrélations et ainsi les éléments que l'on va pouvoir utiliser pour déterminer des rapports d'éléments.

Ces éléments appartiennent à des familles diverses car ils ne se comportent pas de la même manière au cours des processus magmatiques (Treuil et Joron, 1975). Cependant, ce sont tous des éléments très incompatibles (ou hygromagmatophiles) qui sont très peu dépendants des processus de cristallisation fractionnée et leurs teneurs sont très peu modifiés lors des variations du taux de fusion partielle. On va de cette manière définir des rapports d'éléments au comportement différent, par exemple LILE/HFSE (Ba/Nb et Rb/Nb), LREE/MREE (La/Sm), LREE/HREE (La/Yb) ou encore HFSE/LREE (Nb/La).

Les distributions de ces rapports sont reportés dans la **fig. 3-12**, tout d'abord en fonction d'un élément en trace. Les variations de composition montrent clairement une affinité des téphras avec l'Hudson avec une dispersion relativement importante des données. Cependant, lorsque l'on reporte la composition d'un rapport d'élément par rapport à un autre rapport d'élément, on constate que cette dispersion est moindre et que les données se répartissent dans un domaine homogène, comparable et superposé à celui des produits du volcan Hudson. A ce stade de la discrimination, seuls quelques points persistent à sortir du champs défini par l'Hudson mais correspondent approximativement à une écharde volcanique sur la dizaine analysée en moyenne dans chacun des niveaux et ne sont donc pas représentatives de l'ensemble du niveau de téphras analysé.



Figure 3-12: Diagrammes élément en trace versus rapport d'éléments et diagrammes rapports d'éléments des niveaux de téphras comparés à la littérature (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003; Gutierrez *et al.*, 2005; Kratzmann *et al.*, 2008)

# 3.4.3. Essai de discrimination des éruptions de 6700 et 3600 BP

Dans l'article Carel *et al.* (2011), il avait été clairement constaté l'absence des trois éruptions les plus récentes et les mieux documentées dans la littérature (Futa et Stern, 1988 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008). Cette absence était justifiée par l'hypothèse d'une intensification des Westerlies vers l'est pendant ces périodes, limitant la dispersion des téphras à l'ouest (Naranjo et Stern, 1998) et également par la définition du bruit de fond lors du comptage des téphras (Carel *et al.*, 2011).

Identifiées stratigraphiquement à l'aide du modèle d'âge établi, ces éruptions se situeraient à des profondeurs respectives de 490 et 280 cm (6700 et 3600 BP) dans la carotte marine. En raison de l'absence des premiers centimètres de l'enregistrement, l'éruption de 1991 n'a pu être étudiée plus en détail au cours de cette étude. Des analyses complémentaires ont été réalisées sur les niveaux 490 et 280 cm dans le but d'observer si les corrélations sont également valables pour ces deux niveaux. La signature en éléments majeurs et traces de ces niveaux et la comparaison avec les données disponibles à terre de ces deux éruptions et attribuées de manière certaine à l'Hudson (Naranjo et Stern, 1998) permettraient, avec la même approche de discrimination, de valider les corrélations.

Malgré l'absence de produits basiques dans les dépôts à terre (Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008 ; Kratzmann *et al.*, 2008), la distribution des éléments alcalins en fonction de la silice (**Fig. 3-13**) montre que les analyses obtenues sur les téphras marins des niveaux 280 et 490 cm et celles des produits continentaux sont similaires pour les produits différenciés (SiO<sub>2</sub> > 60 % poids).

Chapitre 3: Reconstitution de l'histoire volcanique de la région et nouvelles applications en téphrochronologie : discrimination des sources volcaniques



Figure 3-13: Diagramme TAS des produits des éruptions de 6700 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008) et 3600 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Kratzmann *et al.*, 2008) comparés aux analyses des esquilles volcaniques de 490 cm et 280 cm respectivement

Carel *et al.* (2011) ont montré que le potassium et le titane étaient des éléments suffisamment discriminants pour la reconnaissance des sources volcaniques dans cette région. La **figure 3-14** montre la distribution du  $K_2O$  en en fonction du degré de différenciation des deux niveaux de téphras marins, comparée à la teneur en  $K_2O$  de l'éruption qui leur serait associée d'après le modèle d'âge (Siani *et al.*, 2010, *Annexe 3*; Carel *et al.*, 2011) et de celles de tous les produits continentaux de l'Hudson (effusifs et explosifs).



Figure 3-14: Diagrammes K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> des 2 niveaux de téphras comparés aux évènements de 6700 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008) et 3600 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Kratzmann *et al.*, 2008) comparés aux produits de l'Hudson effusifs (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Kratzmann *et al.*, 2008)

On remarque que les droites de corrélation des téphras analysés dans ces deux niveaux et celles des produits correspondants à terre sont similaires et montrent des coefficients de corrélation R2 très proches, surtout pour les produits explosifs.

En adoptant la même démarche de discrimination à partir des éléments majeurs que celle déjà appliquée pour les douze autres niveaux de téphras (Carel *et al.*, 2011), on remarque donc que la corrélation avec des éruptions de l'Hudson identifiées à terre est également valable pour les éruptions de 6700 et 3600 BP.

Cependant, la comparaison de la composition géochimique en éléments majeurs (Fig. 3-14) des deux niveaux de téphras marins de 6700 et 3600 BP étant basée uniquement sur le pôle différencié de ces deux éruptions, la robustesse de la corrélation n'est pas satisfaisante. La discrimination à l'aide des éléments en trace va donc permettre d'apporter de la force aux corrélations.

Peu d'analyses en éléments en trace ont été obtenues pour ces deux éruptions (Fuenzalida, 1976 ; Futa et Stern, 1988 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008) et elles se limitent essentiellement aux LILE (Rb), HFSE (Zr) en plus de le Y, du Sr et du Nb. Cependant, la discrimination à l'aide de ces éléments en trace reste possible du fait qu'il a été précédemment établi que l'Hudson émettait des produits dont la signature en LILE et HFSE se distinguait des autres édifices (*cf. § 3.2.*).

Dans la **figure 3-15** est reportée la concentration entre la silice et des éléments en traces incompatibles. On retrouve les mêmes tendances entre les données disponibles pour les éruptions explosives et effusives de l'Hudson de 6700 et 3600 BP et les deux niveaux de téphras marins, avec des gammes de variation similaires pour la silice et pour les éléments en trace sélectionnés (Rb, Sr, Y, Zr). Les produits dacitiques continentaux des deux éruptions 6700 et 3600 BP se confondent quasi parfaitement avec les téphras les plus différenciés qui montrent un enrichissement en LILE (Rb), HFSE (Zr) et Y ainsi qu'un appauvrissement en Sr par rapport aux produits basiques. De plus, les produits basiques des deux niveaux de téphras marins montrent des gammes de compositions similaires à celles des différents produits de l'Hudson.



Figure 3-15: Diagrammes éléments vs. SiO<sub>2</sub> des 2 niveaux de téphras comparés aux évènements de 6700 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Stern, 2008) et 3600 BP (Naranjo et Stern, 1998 ; Kratzmann *et al.*, 2008) comparés aux produits de l'Hudson effusifs (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Kratzmann *et al.*, 2008) et aux produits de Cay et Maca (Lopez-Escobar *et al.*, 1993 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Gutierrez *et al.*, 2005)

Enfin, lorsque l'on reporte les variations de ces éléments en trace par rapport à un autre élément en trace (**Fig. 3-16**), on retrouve aussi des gammes de variations similaires entre des éléments incompatibles au comportement géochimique différent et illustrées par une corrélation positive entre le Rb, le Y et le Zr et une corrélation négative entre le Sr et le Zr, puisque le Sr a un comportement compatible (cristallisation de plagioclase). Précédemment, la discrimination élément trace – élément trace était basée sur l'utilisation du Nb. Cependant, en raison de l'absence des compositions en Nb pour les produits de l'éruption de 6700 BP dans la littérature, nous avons utilisé le Zr comme référent, de comportement identique à celui du Nb. A partir de cette discrimination éléments traces – éléments traces pour les éruptions de 6700 et 3600 BP, on remarque que les compositions géochimiques des produits de ces éruptions restent confondues avec celles du niveau de téphra associé.



Figure 3-16: Diagrammes éléments vs. Zr des niveaux de téphras correspondant aux éruptions de 6700 et 3600 BP comparés aux niveaux analogues à terre (Naranjo et Stern, 1998 ; Kratzmann *et al.*, 2008) et aux produits de l'Hudson effusifs (Lopez Escobar *et al.*, 1993 ; Bitschene *et al.*, 1993 ; Naranjo et Stern, 1998 ; Ippach, 2001 ; D'Orazio *et al.*, 2003 ; Kratzmann *et al.*, 2008)

# 3.5. CONCLUSION

L'intérêt de cette étude téphrochronologique repose sur la comparaison des compositions en éléments majeurs et en éléments en traces d'une même esquille de verre avec celles des données de la littérature sur la zone considérée, en prenant aussi en compte les âges des dépôts (Carel *et al.*, 2011).

Basée sur l'analyse de cinq à une dizaine d'esquilles par niveau de téphras, cette démarche permet une approche rigoureuse de la discrimination des sources volcaniques.

La première étape a consisté à tenter de corréler les éléments en traces aux éléments majeurs. Les résultats ont montré que la corrélation entre un élément en trace incompatible et un élément majeur compatible (SiO<sub>2</sub>) puis incompatible (K<sub>2</sub>O) n'était pas suffisamment robuste pour déterminer le centre volcanique émetteur. Ce résultat réside vraisemblablement dans la différence de comportement géochimique de ces éléments (incompatible et compatible) mais également à leur différence de concentration dans les produits (éléments majeurs en % et éléments traces en ppm), qui induisent une dispersion importante dans les données.

La deuxième étape concerne la comparaison entre les compositions en éléments en traces en fonction du type de roche analysé. Dans ce cas, les corrélations ont permis de montrer les différences majeures qui existent entre les produits basiques et les produits différenciés de chacun des édifices de la SSVZ. En effet, il a été clairement démontré que les produits les plus basiques du volcan Hudson montrent des compositions similaires voire plus enrichies que les produits les plus différenciés émis par les autres volcans de la SSVZ, ce qui est un atout majeur pour la discrimination. De plus, cette comparaison a permis de mettre en évidence les éléments en traces les plus discriminants, et qui seront par la suite corrélés entre eux en terme de concentrations élémentaires, puis sous forme de rapports de concentrations élément en trace s'est révélée plus robuste du fait de la moindre dispersion des données qui est aussi liée aux comportements incompatibles de ces éléments lors des processus pétrogénétiques.

Enfin, la discrimination est plus rigoureuse au regard des comparaisons en terme de rapports d'éléments qui se distribuent de manière beaucoup plus homogène car bien que les éléments utilisés n'aient pas exactement le même comportement, ils suivent les mêmes évolutions au cours des processus magmatiques (cristallisation fractionnée, fusion partielle, mélange magmatique).

A partir des trois dernières approches combinées, on peut ainsi affirmer que la discrimination à l'aide des éléments en trace est un outil puissant en téphrochronologie puisqu'elle a permis d'attribuer le volcan Hudson comme source des 14 niveaux de téphras identifiés dans l'enregistrement marin MD07-3088 incluant les éruptions de 6700 et 3600 BP, ce qui n'avait pu être démontré avec certitude par la géochimie en éléments majeurs pour les douze niveaux de téphras avérés (Carel *et al.*, 2011).

Concernant les éruptions de 6700 et 3600 BP, il a été expliqué que ces deux évènements n'ont pu être clairement identifiés dans l'enregistrement marin en raison de la trop faible abondance des verres volcaniques dans ces deux niveaux (Carel *et al.*, 2011) par rapport au bruit de fond défini dans cette étude (4%). Or d'après les données de la littérature, ces deux éruptions les plus documentées sont reconnues comme des éruptions très explosives, on pourrait donc s'attendre à retrouver une abondance de verres très importante. L'hypothèse évoquée par Carel *et al.* (2011) pour expliquer cette faible abondance réside dans une intensification des vents soufflant vers l'est pendant ces périodes d'activité volcanique qui a empêché le dépôt de cendres car la position occidentale de la carotte par rapport aux centres volcaniques est contraire aux vents dominants. L'hypothèse d'une intensification des vents au cours de ces intervalles de temps est donc tout à fait valide. Cependant, ces deux niveaux sont stratigraphiquement bien repérés (490 cm et 280 cm) et que la comparaison des compositions en éléments en traces permet d'identifier rigoureusement ces deux éruptions, malgré la faible abondance des verres dans ces niveaux. L'hypothèse formulée par Carel *et al.* (2011) reste donc valide, et sera confirmée dans le chapitre suivant par les outils sédimentologiques.

On pourrait évoquer la possibilité que le bruit de fond déterminé à 4% puisse être surestimé, cependant, selon la littérature qui définit ces éruptions parmi les plus explosives de l'Hudson, la proportion de verres volcaniques retrouvée dans les niveaux 490 et 280 cm n'était pas significative, indépendamment de la valeur du bruit de fond. Cette étude téphrochronologique a donc permis de mieux contraindre l'activité volcanique de la région et en particulier celle de l'Hudson dont l'activité était auparavant limitée à l'Holocène. Les archives téphrochronologique fournissent ainsi un excellent outil pour une meilleure compréhension des évènements explosifs dans les régions volcaniques et pourraient de cette manière améliorer la prévention des aléas volcaniques par la reconnaissance de la nature éruptive des édifices et d'évaluer d'éventuelles récurrences dans les évènements.

Néanmoins, il faut cependant garder à l'esprit que la discrimination des sources volcaniques produisant les téphras comporte certaines faiblesses, en particulier :

- Il n'est pas possible de discriminer clairement les volcans émetteurs dans le cas où les compositions des systèmes volcaniques sont trop similaires en terme d'éléments majeurs et traces, comme c'est ici le cas pour les volcans Cay et Maca, même si les mesures analytiques sont les plus justes et précises.
- 2) Le deuxième facteur limitant de cette discrimination des sources réside dans l'absence ou la connaissance trop partielle de la composition géochimique des systèmes volcaniques continentaux dans la zone d'investigation, qui sont le fondement des corrélations, notamment pour les édifices peu contraints géochimiquement, tels que le Mélimoyu ou le Mentolat pour lesquels les analyses sont quasiment inexistantes. Ce manque de données des compositions géochimiques à terre (absence des produits basiques et/ou acides) explique le fait que la source reste encore incertaine pour quelques échardes, bien qu'en proportion très limitée, elles ne soient pas représentatives du niveau considéré (approximativement une écharde par niveau).
- 3) Enfin, le troisième facteur limitant concerne la taille des esquilles, souvent très petites, de l'ordre de la quarantaine de microns, qui peut constituer une gêne lors de l'analyse. De plus, on a constaté que certaines esquilles, notamment les plus vésiculées, étaient riches en cristallite tandis que les moins vésiculées pouvaient contenir beaucoup de phénocristaux. Ces phases minérales non représentatives du verre volcanique constituent une contrainte supplémentaire lors de l'acquisition des compositions géochimiques.