

Datering af tidlig Holocen is baseret på højopløst  
GRIP  $\delta D$  og  $\delta^{18}O$  dataserie

Maibritt E. Nielsen & Trine C. Larsen

Vejleder: Anders Svensson

8. juni 2007



# Indhold

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Problemformulering</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Datering af iskapper</b>	<b>3</b>
3.1	$\delta D$ og $\delta^{18}O$ . . . . .	3
3.2	Continuous Flow Analysis, Visuel Stratigraphy og Electrical Conductivity Measurement . . . . .	4
3.3	Tidsskalaer . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Diffusion</b>	<b>5</b>
4.1	Diffusionslængde i firn . . . . .	9
4.2	Diffusionslængde i is . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Målinger</b>	<b>10</b>
5.1	Måleapparater . . . . .	10
5.1.1	Det konventionelle $\delta^{18}O$ massespektrometer . . . . .	10
5.1.2	Det nye $\delta D$ laserspektrofotometer . . . . .	11
5.2	Prøvetagning . . . . .	13
<b>6</b>	<b>Databehandling</b>	<b>13</b>
6.1	Rekonstruktion af årlige variationer . . . . .	13
6.2	Korrektion for standarder . . . . .	14
6.3	$\delta D$ data . . . . .	16
6.4	$\delta^{18}O$ data . . . . .	16
<b>7</b>	<b>Resultater</b>	<b>17</b>
7.1	Affoldning af data . . . . .	17
7.2	Datering . . . . .	19
7.2.1	$\delta D$ og $\delta^{18}O$ datering for $\sigma = 0,035m$ . . . . .	19
7.2.2	Datering ud fra $\delta D$ og $\delta^{18}O$ for $\sigma = 0,035m$ med understøttelse af kemiske urenheder . . . . .	20
7.2.3	Sammenligning med GICC05 . . . . .	21
7.3	Datering ud fra affoldning med $\sigma = 0,032m$ . . . . .	21
<b>8</b>	<b>Fejlkilder og usikkerheder</b>	<b>23</b>
8.1	Vedrørende prøverne, målingerne og apparaterne . . . . .	23
8.2	Vedrørende databehandlingen og resultater . . . . .	23
<b>9</b>	<b>Diskussion</b>	<b>24</b>
<b>10</b>	<b>Konklusion</b>	<b>27</b>

<b>11</b>	<b>Appendiks</b>	<b>28</b>
11.1	Vedrørende scripts . . . . .	28
11.1.1	$\delta D$ og $\delta^{18}O$ interpolation til plot i Datetool2 . . . . .	28
11.1.2	Korrektion for standard . . . . .	28
11.1.3	Sammenligning af de affoldede og de uaffoldede plots .	30
11.1.4	Sammenligning af 1. og 2. kørsel og middel for $\delta^{18}O$ .	30
11.1.5	Sammenligning af $\delta D$ og $\delta^{18}O$ . . . . .	31

# 1 Abstract

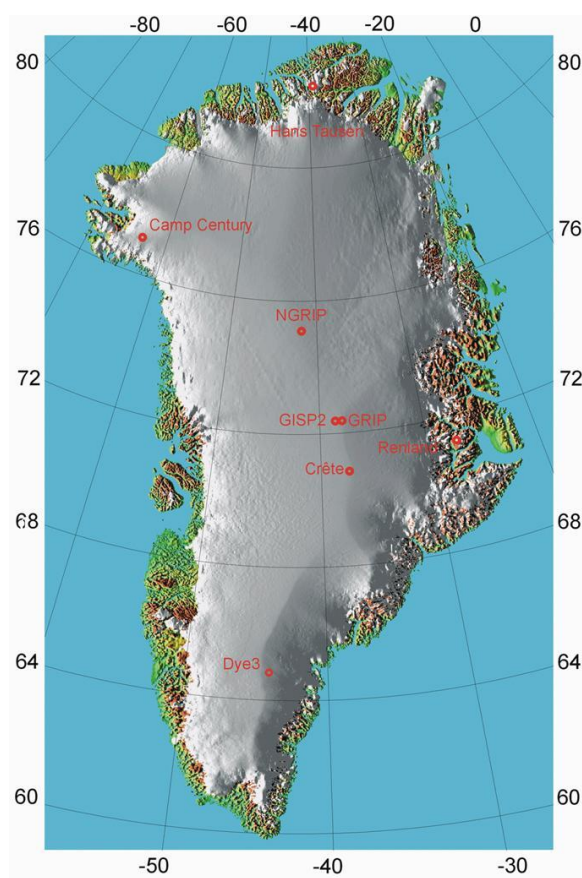
The objective of this paper was to create a new time scale for  $\sim 100$  years of early Holocen ice from the GRIP ice core (see Figure 1) using  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  measurements. The  $\delta\text{D}$  measurements were carried out in the depth interval  $1477.85\text{m}$  to  $1479.5\text{m}$  and the  $\delta^{18}\text{O}$  measurements were carried out in the depth interval  $1470.7\text{m}$  to  $1479.5\text{m}$ . To achieve a high resolution data set we used samples of width= $1\text{cm}$ . We carried out diffusion corrections on our measurements. This resulted in a time scale with some noise due to inconsistent sample width. Our data, supported by the existing data sets (*Electrical Conductivity Measurements*, *Visuel Stratigraphy*, and *Continuous Flow Analysis*), gives a time scale with fewer years and higher uncertainty than the previous dating of this depth interval<sup>1</sup>, yet we believe it to be more realistic. We think it would improve our data to complete the  $\delta\text{D}$  measurements in the same interval as  $\delta^{18}\text{O}$  for comparison with the chemical data sets. Decreasing the uncertainty in the sample width will also improve our data significantly.

---

<sup>1</sup>The Greenland Ice Core Cronology (GICC05)

## 2 Problemformulering

Vi vil i denne rapport lave en ny tidsskala for tidlig Holocen is<sup>2</sup> fra GRIP iskernen (se Figur 1). Vi måler  $\delta D$  i dybden 1477,85m til 1479,5m på et laserspektrofotometer. Vi gennemfører efterfølgende  $\delta^{18}O$  målinger i dybden 1470,7m til 1479,5m på det konventionelle  $\delta^{18}O$  massespektrometer. Vores prøver skæres i 1cm opløsning, så vi får en højopløst  $\delta^{18}O$ -profil. Vi vil benytte vores resultater til at opnå en ny datering af den målte sektion og understøtte med andre målinger fra samme iskerne og dybde, heriblandt de eksisterende datasæt for Continuous Flow Analysis, Visuel Stratigraphy og Electrical Conductivity Measurement.

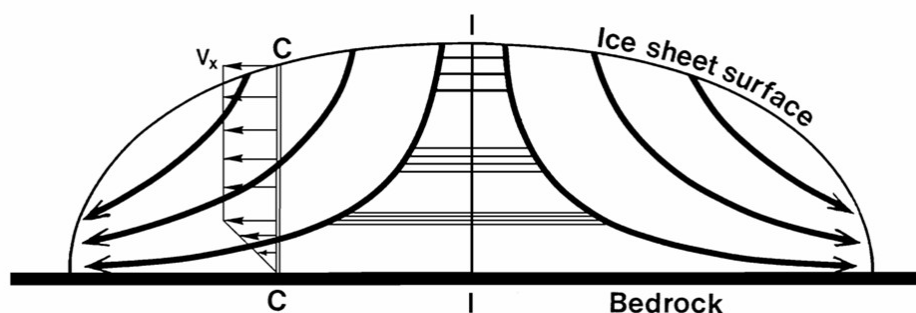


Figur 1: Oversigtskort over Grønland. De forskellige boresteder er vist og isdeleren igennem det meste af indlandsisen ses. [1]

<sup>2</sup>Cirka 9700 år før år 2000 (b2k).

### 3 Datering af iskapper

Indlandsisen på Grønland bygges op år for år ved et snefald, der ikke når at smelte, før den igen bliver dækket af ny sne. Vinden og trykket fra den nye sne er med til at presse sneen sammen til is, og på den måde får vi en kronologisk optegnelse af nedbøren på Grønland gennem mange år. Årlagene bliver således presset mere og mere sammen, og ved hjælp af tyngdekraften begynder isen at flyde som en meget viskøs væske. Da vi antager, at is er inkompressibel, betyder en flydning væk fra isdeleren, at årlagene ved denne bliver tyndere med dybden (se Figur 2).



Figur 2: Skematisk visning af årlagenes sammentrykning gennem iskappen.  $I$  repræsenterer isdeleren.  $C$  er et fast punkt hvor man står, og  $V_x$  er den horisontale hastighed gennem iskappen.[1]

Vi skal datere vores is ud fra *tunge isotopers metode* (Afsnit 3.1), da den i vores dybdeinterval tidligere kun er dateret ud fra teoretiske modeller og årlagstælling baseret på kemiske urenheder.

#### 3.1 $\delta D$ og $\delta^{18}O$

Ved anvendelse af de tunge isotopers metode udnytter vi et kendskab til de fysiske egenskaber, der knytter sig til de forskellige molekyler i havvand. De forskellige molekyler, der benyttes, er  $H_2^{16}O$ , som er den mest naturligt forekommende isotop (ca. 99,77%),  $H_2^{18}O$  (ca. 0,2%), og den sidste, man er interesseret i, er  $HD^{16}O$  (ca.  $3 \cdot 10^{-6}\%$ ). De forskellige isotoper har forskellig masse, og det har betydning for, ved hvilken temperatur de fordamper. De tunge isotoper ( $^{18}O$  og D) skal bruge højere temperaturer for at fordampe end hydrogen og ilt-16. Altså er forholdet mellem de lette og tunge isotoper temperaturafhængigt, og man har defineret det som:

$$\delta^{18}O = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 10^3 \text{ promille}, \quad (1)$$

hvor  $R_0$  er en middelstandard for havvand,  $R$  er den relative koncentration ( $R = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}$ ), og  $\delta^{18}\text{O}$  måles i promille. Empiriske forsøg har vist en lineær sammenhæng mellem  $\delta\text{D}$  og  $\delta^{18}\text{O}$  og en lineær sammenhæng mellem  $\delta^{18}\text{O}$  og temperatur i grader Celsius på Grønland ([2] side 380-381).

Det er værd at lægge mærke til, at på grund af definitionen af  $\delta^{18}\text{O}$  vil denne værdi for fordampet havvand altid være negativ, og jo mere negativ værdi den har, jo koldere var klimaet, da sneen faldt.

Der er en stor årstidsvariation i  $\delta^{18}\text{O}$  og  $\delta\text{D}$  på grund af temperaturafhængigheden, og indtil nu har man i GRIP iskernen ikke målt  $\delta^{18}\text{O}$  i tilstrækkelig høj opløsning til at se årstidsvariationen i tidlig Holocen is, derfor er det relevant for os at måle en høj opløsning af isotopværdierne i denne is for at kunne tælle årene i isen og datere og sammenligne det i forhold til kendte dateringer.

### 3.2 Continuous Flow Analysis, Visuel Stratigraphy og Electrical Conductivity Measurement

Til at konstruere de eksisterende tidsskalaer benytter man målinger over kemiske urenheder i iskernerne. En optegnelse over disse urenheder kalder man samlet *CFA - Continuous Flow Analysis*, og den består for eksempel af  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  og  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Det viser sig, at urenhederne, ligesom de tunge isotoper, undergår årlige variationer. Urenhederne topes på forskellige tidspunkter af året.  $\text{Na}^+$  topes sent på vinteren og stammer fra havsalt. Om foråret topes  $\text{Ca}^{2+}$  på grund af det høje støvindhold<sup>3</sup>, og samtidig er der dyk i  $\text{H}_2\text{O}_2$  [3]. Sommeren har en høj koncentration af blandt andet  $\text{NH}_4^+$ , som er en vigtig parameter for datering, da den er meget markant i sine udsving, i meget kolde perioder viser  $\text{NH}_4^+$  i midlertid ikke altid tydelige årlige cykler.

*Visuel Stratigraphy, VS*, er en optegnelse over de synlige lag, der findes i en iskerne. *VS* har ofte mere end én top om året og er til tider svær at fortolke, men generelt er der om foråret nogle tågede bånd, som fremkommer på grund af små luftbobler, der spreder lyset i isen. Dette falder sammen med det høje støvindhold.

En tredje måling, man anvender, er *Electrical Conductivity Measurement* også kaldet *ECM*. Her måles syreindholdet i iskernen ved hjælp af to elektroder, som trækkes hen over isen, og den elektriske modstand måles. Metoden bruges til at lave referencer i optegnelsen, da et højt syreindhold ofte skyldes et vulkanudbrud, og på den måde fås nogle bestemte årlag, som kan bruges i sammenligning med andre iskerner fra Grønland.

---

<sup>3</sup>Det høje støvindhold skyldes meget turbulente vindforhold, som bringer støv fra hele kloden op i atmosfæren.

### 3.3 Tidsskalaer

Den eksisterende tidsskala for GRIP, NGRIP og DYE-3 hedder Greenland Ice Core Chronology, GICC05 [3], og blev udviklet på baggrund af måleserier for *CFA*, *VS*, *ECM* og højopløste isotopmålinger, hvor de var tilgængelige, fra alle tre iskerner. GICC05 tager udgangspunkt ved et askelag dateret i DYE-3 til 8236 b2k<sup>4</sup>, som kan genkendes i alle tre iskerner. I Holocen I (se Figur 3) er dateringen baseret på GRIP *CFA* målinger. Ved at sammenligne med NGRIP *ECM* kan GRIP dateringen føres over på NGRIP kernen. Iskernerne sammenholdes også ved hjælp af årlige variationer i *CFA* fra GRIP kernen. For at undgå for stor usikkerhed i sammenligningen benyttes, at der jævnligt findes tydelige toppe i *ECM* data, som er genkendelige i alle tre iskerner. I Holocen II findes *CFA* data fra NGRIP, og dateringerne fra både GRIP og NGRIP sammenlignes direkte. I Yngre Dryas, YD, kan GRIP *CFA* ikke måles, og *ECM* bliver svær at genkende på grund af for tynde årlag, og det bliver sværere at matche iskernerne. I den periode, der er relevant for vores projekt (Holocen I), findes der dog en fælles datering for GRIP og NGRIP, og tællefejlen estimeres til at være maksimum 2% i denne periode [3].

Måden GICC05 er talt på, er ved at have flere personer til at tælle uafhængigt af hinanden og sammenligne de talte årlag. Hvis der er uenighed om et år, et år er utydeligt eller kun tilstede i nogle af dataserierne, tælles dette år som et usikkert år, i dateringen tæller det som  $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$  år.

## 4 Diffusion

Når sneen, der falder på iskapen, presses sammen, opnår den en større densitet, og samtidig vil der ske en vis diffusion i firnen. Denne diffusion betyder, at når vi måler på en iskerne, vil de årlige udsving blive udglattet i firnen. Dette medfører, at vores data skal undergå en tilbagediffusion, som udføres ved hjælp af en model [4], der rekonstruerer dataene og derved giver det oprindelige udsving i årstidsvariationerne. De fundamentale ligninger for modellen til beregning af denne diffusionsproces er:

$$A_0 = Ae^{\frac{1}{2}k^2\sigma^2} \quad \text{og} \quad (2)$$

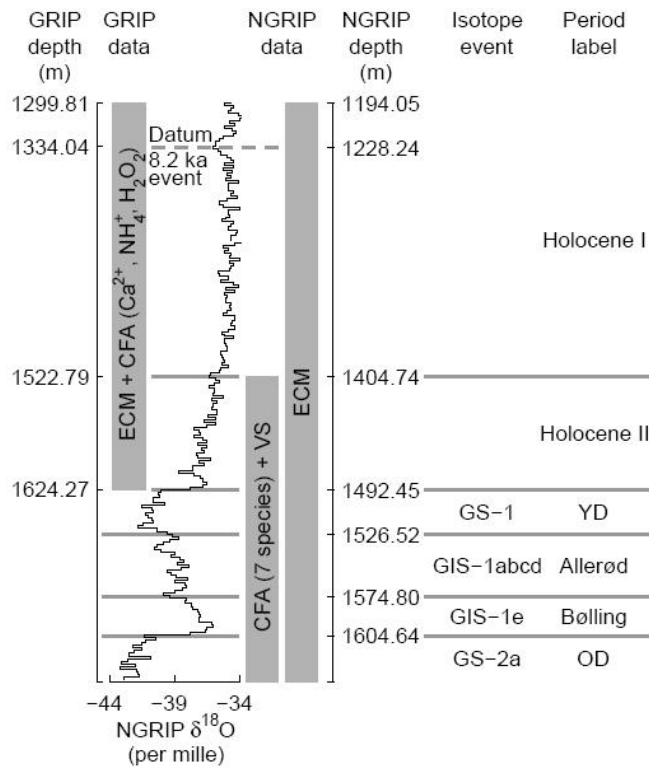
$$\frac{d\sigma^2}{dt} = 2\dot{\epsilon}_z\sigma^2 + 2\Omega. \quad (3)$$

Ligning (2) giver den originale amplitude,  $A_0$ , ud fra bølgetallet,  $k$ , og amplituden,  $A$ , ved at beregne fourierkomponenterne for vores signal. Derudover er kendskab til diffusionslængden,  $\sigma$ , som afhænger af dybden i iskapen,

---

<sup>4</sup>Før år 2000.

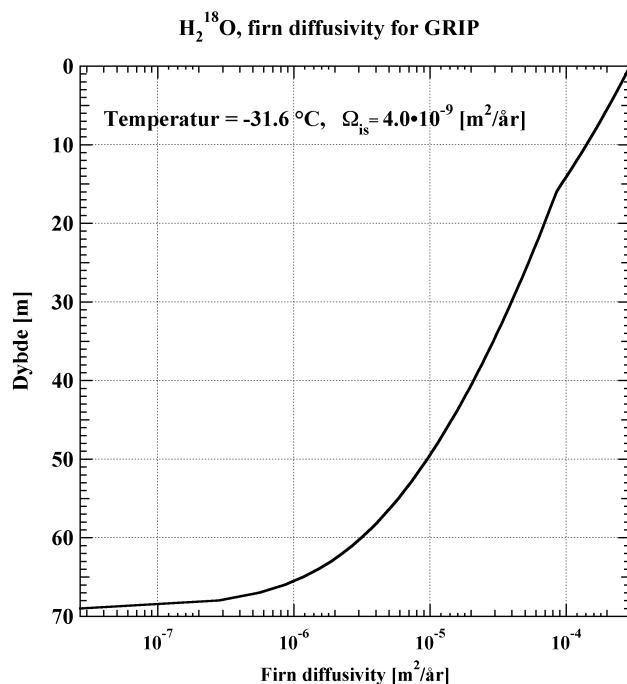




Figur 3: Oversigt over de tidsbenævnesler vi benytter.[3]

nødvendig. Den kan imidlertid findes ud fra differentiallyigningen ovenfor. Det første led på højresiden udtrykker forkortelsen af diffusionslængden som effekt af den vertikale strain rate,  $\dot{\epsilon}_z$ . Flydning forårsager fortynding af årlag og dermed forkortelse af diffusionslængden. Diffusion i iskappen afhænger af en diffusionskonstant,  $\Omega$ , hvis effekt er udtrykt i ligningen. Diffusionskonstanten for firn er flere størrelsesordere større end den for sne. For at løse Ligning (3) er kendskab til  $\dot{\epsilon}_z$  nødvendig. Denne kan findes ud fra modeller over densifikation og flydemodeller [4]. Endelig skal  $\Omega$  også bestemmes. Den er afhængig af de åbne kanaler i firnen, da det er den eneste mulighed, vanddamp har for frit at diffundere. Ligeledes bestemmende for diffusionskonstanten er kanalernes snørkning (tortuosity) og isens porøsitet, herunder densitet, tryk og temperatur. Diffusionskonstanten for firn er plottet som funktion af dybden på Figur 4 og diffusionskonstanten for is som funktion af temperaturen på Figur 5.

Densifikation af is er opdelt i 3 stadier. I det første stadie pakkes den akkumulerede sne tættere og tættere, og dermed øges densiteten indtil en kritisk værdi, hvor sneen er blevet til firn. Herefter pakkes firnen mere kom-



Figur 4: Firndiffusionskonstanten for H<sub>2</sub><sup>18</sup>O som funktion af dybden fundet ud fra Ligning (4). En omtrentlig værdi for  $\Omega_{is}$  er angivet til  $4,0 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{\text{år}}$ , der til sammenligning er flere størrelsesordere mindre end firndiffusionskonstanten. [5]

pakt, og luftboblerne indesluttet - *pore close off*<sup>5</sup>. Under denne proces bliver firnen til is, og densiteten når endnu en kritisk værdi. Endelig komprimeres luftboblerne indtil maksimumværdien for densiteten er nået ( $917 \text{ kg/m}^3$ ), se Figur 6. Desuden antages Dansgaard-Johnsen modellen [6], og derved kan den vertikale strain rate beregnes.

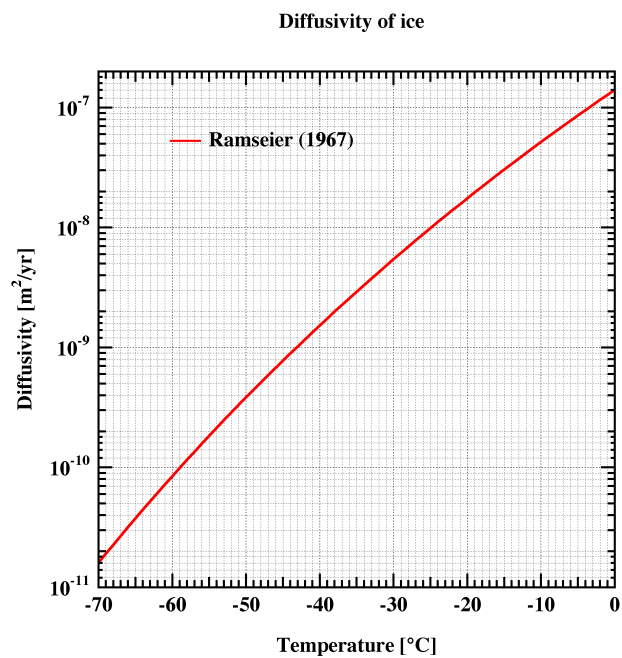
Diffusionslængden afhænger, som tidligere nævnt, af en firndiffusionskonstant, som er givet ved[5]:

$$\Omega_{fi} = \frac{m \cdot p_{ice}(T) \cdot \Omega_{ai}(P_{atm}, T)}{R \cdot T \cdot \alpha_i(T) \cdot \tau(\rho)} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{ice}} \right) \quad (4)$$

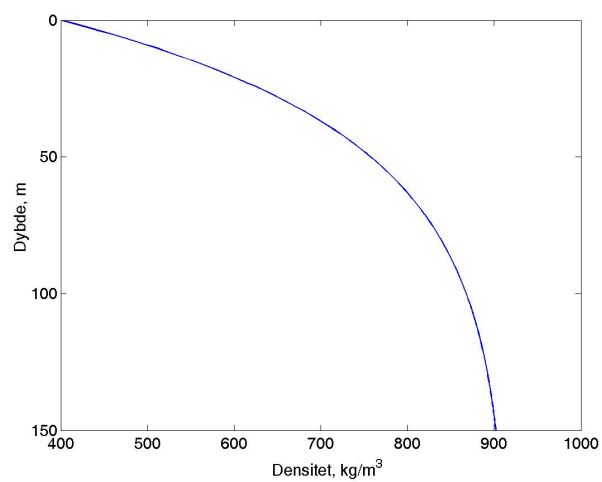
I ligningen er  $m$  molarmassen af vand,  $p_{ice}(T)$  det mættede vanddampstryk over is,  $\Omega_{ai}(P_{atm}, T)$  er diffusionskonstanten af vanddamp i luften,  $R$  er gaskonstanten,  $\rho$  er densiteten,  $\rho_{ice}$  er densiteten af is ( $917 \text{ kg/m}^3$ ),  $T$  er temperaturen i Kelvin,  $\tau(\rho)$  er snørklingsfaktoren og  $\alpha_i(T)$  er en fraktioneringsfaktor<sup>6</sup>, som afhænger af hvilken isotop vi ser på[4]:

<sup>5</sup> *Pore close off* forkortes *pc* i resten af opgaven.

<sup>6</sup> Fraktioneringsfaktoren er et udtryk for forholdet mellem isotoperne i is og vanddamp.



Figur 5: Diffusionskonstanten i is for  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  som funktion af temperaturen baseret på en teoretisk model.[5]



Figur 6: Plot af densitet som funktion af dybde udfra Ligning 1, side 14 i [2]. Den stedafhængige konstant,  $C$ , er valgt til  $0,0235\text{m}^{-1}$ , og  $\rho_s$  er sat til  $400\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

$$\alpha(^{18}\text{O}) = 0.9722 \cdot e^{\frac{11839}{T}} \quad (5)$$

$$\alpha(\text{D}) = 0.9098 \cdot e^{\frac{16288}{T}} \quad (6)$$

Fraktioneringsfaktoren for deuterium er større end for  $^{18}\text{O}$  og har dermed en mindre diffusionskonstant, hvilket giver en mindre diffusionslængde. Derfor kan det være mere fordelagtigt at måle deuterium end  $^{18}\text{O}$ .

#### 4.1 Diffusionslængde i firn

Ved hjælp af  $\dot{\epsilon}_z$  og  $\Omega_{fi}$  kan differentiaalligningen (3) løses. Dette kan gøres både analytisk og numerisk. Ved en analytisk løsning kan det være nødvendigt at se bort fra isfyldning, men for at opveje denne mangel er det muligt at lave en ekstra korrektion efter den analytiske udregning. Hvis isfyldning medtages, er det dog nødvendigt med en skalaanalyse undervejs[4].

#### 4.2 Diffusionslængde i is

Langt størstedelen af diffusionen i en iskappe sker i firnen. På Figur 4 er firndiffusionskonstanten plottet mod dybden, og det ses, at den aftager hurtigt med dybden. Indtil omkring 70m er den af betydning, men allerede herefter er firndiffusionskonstanten negligibel. Konstanten aftager med firnsammenpresning indtil det bliver til is og en yderligere sammenpresning sker gennem flydning. I vores dybdeinterval er isen omkring  $-31^\circ\text{C}$ , og som det ses på Figur 5, kan diffusionskonstanten af vores is estimeres til cirka  $3,6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{år}}$ , derfor kan den negligeres, så Ligning (3) reducerer til:

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = 2\dot{\epsilon}_z\sigma^2, \quad t > t_{pc} \quad (7)$$

Denne simple differentiaalligning kan nu løses, og derved fås denne ligning for diffusionslængden som funktion af tiden,  $t$ , efter  $pc$ :

$$\sigma = \sigma_{pc} e^{\dot{\epsilon}_z(t-t_{pc})}, \quad t > t_{pc} \quad (8)$$

Hvis man sammenholder et omformet udtryk for diffusionslængden, som er givet ved Ligning (7), og årlagstykkelsen givet ved en differentiaalligning [4], ses det, at strukturen er den samme.

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = \dot{\epsilon}_z \quad \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = \dot{\epsilon}_z \quad (9)$$

Løsningen for årlagstykkelsen ser derfor således ud:

$$\lambda = \lambda_{pc} e^{\dot{\epsilon}_z(t-t_{pc})}, \quad t > t_{pc} \quad (10)$$

Ud fra teorien omkring affoldning, Afsnit 6.1, kan amplituden som funktion af diffusionslængde og årlagstykkelse opskrives således:

$$A = A_{pc} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \sigma \right)^2} \quad (11)$$

Eftersom diffusionslængden og årlagstykkelsen har samme eksponentielle afhængighed vil  $\frac{\sigma}{\lambda}$  kunne approksimeres til en konstant, og hvis  $\dot{\epsilon}_z$  antages konstant, og vi har lav temperatur, bør vi derfor få en nærmest konstant amplitude. Dette er i midlertid ikke tilfældet som det ses på Figur 7, da målinger har vist, at amplituden falder drastisk med dybden<sup>7</sup>. Af figuren ses det, at amplituden bør være cirka 0,38 promille i vores dybde, men målinger viser dog at vi er nede på cirka 0,14 promille.

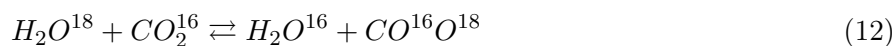
Ud fra Ligningerne (3), (4) og (8) kan vi se, at diffusionslængden stiger i firnen indtil  $pc$ , hvorfra den falder eksponentielt. Det skyldes, at diffusion kun foregår i firnen, hvorefter isen begynder at flyde. Her bliver det  $\dot{\epsilon}_z$ , der fortynder årlagene, og dermed gør diffusionslængden mindre. Et skematisk plot af diffusionslængden mod dybden vises på Figur 8, hvor den beskrevne profil ses. Det lille knæk i profilen omkring 17 meters dybde, som ses lidt tydeligere på Figur 4, skyldes en ændring i densifikationen. Sneen pakkes først mere sammen ved omlejring af krystaller og derefter sker en sintreering<sup>8</sup>, som foregår mellem omkring  $550 \frac{kg}{m^3}$  og  $820 \frac{kg}{m^3}$ .

## 5 Målinger

### 5.1 Måleapparater

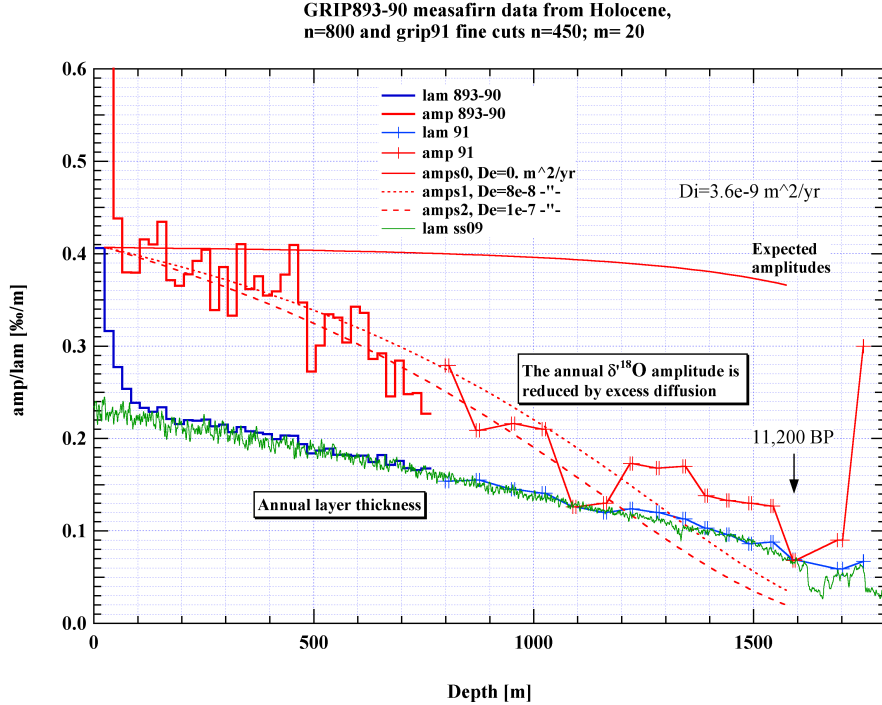
#### 5.1.1 Det konventionelle $\delta^{18}\text{O}$ massespektrometer

I massespektrometri undersøges sammensætningen af isotoper i en prøve ved at sortere molekyler og atomer efter masse. De problemer, der er forbundet med at måle direkte på vand eller vanddamp, løses ved at bringe prøven med det smeltede is i isotopisk ligevægt med kuldioxid [7]



<sup>7</sup>Grunden til dette er endnu ikke kendt.

<sup>8</sup>Sintreering foregår ved, at krystallerne sætter sig sammen til større partikler.



Figur 7: Figuren viser den forventede amplitude (amp 893-90) og den fundne (amp 91). Det ses, at den empiriske værdi i dybden  $\sim 1480m$  er 0,14promille, hvor den forventede er 0,38promille.[5]

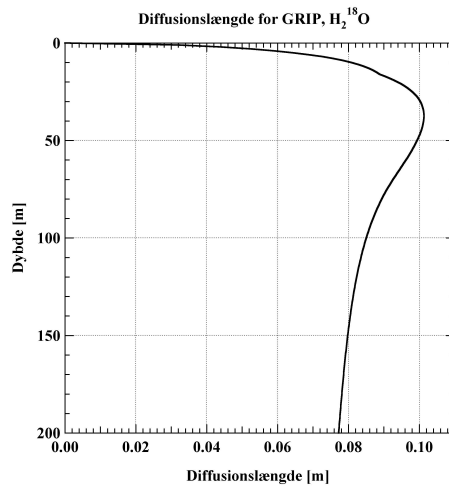
Når denne ligevægt er opnået, føres kuldioxiden ind i systemet, hvor det ioniseres ved hjælp af elektroner fra en glødetråd. Ionerne accelereres gennem et potentiale,  $V$ , og videre gennem et magnetfelt,  $B$ , hvor de afbøjes i cirkelbaner med radius  $r$ :

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2V \frac{m}{e}} \quad (13)$$

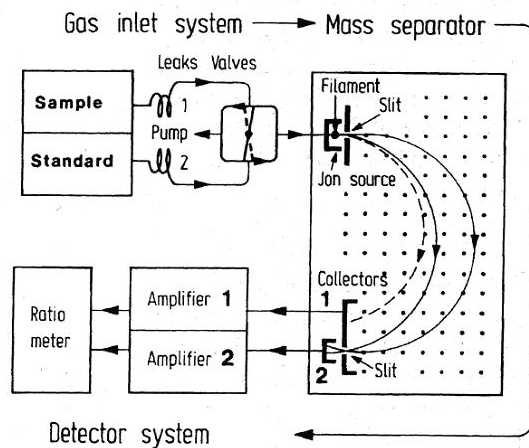
Da ionerne har samme ladning, giver denne metode et udtryk for forholdet mellem  $CO_2^{16}$  og  $CO_2^{18}$ , hvilket igen giver et udtryk for koncentrationen af den tunge ion ilt-18 i prøven (se Figur 9).

### 5.1.2 Det nye $\delta D$ laserspektrofotometer

Laserspektrofotometeret optager en smeltet prøve på  $\sim 1\mu L$  og sender den ind i et fordampningskammer, hvorfra det kommer videre ind i en kavititet.

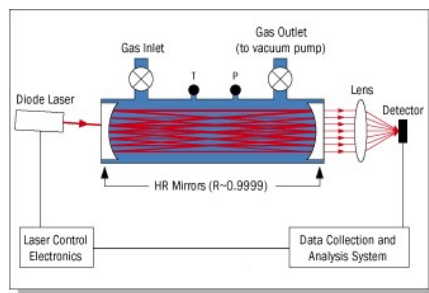


Figur 8: Den forventede diffusionslængde for GRIP H<sub>2</sub><sup>18</sup>O som funktion af dybden baseret på en teoretisk model.[5]



Figur 9: Skematisk tegning af det konventionelle  $\delta^{18}\text{O}$  massespektrometer. [8]

Her sendes en laserstråle igennem dampen, og ud fra hvilke bølgelængder, der absorberes, og hvor lang tid, det tager laserstrålen at blive absorberet, kendes forholdet mellem de forskellige isotoper i prøven. Ved hjælp af høj-reflekterende spejle forlænges laserstrålens vej til omkring 2500m [9], se Figur 10. Det betyder, at man kan se meget små forhold, som for eksempel  $\delta\text{D}$ , tydeligt.



Figur 10: Skematisk visning af laserspektrofotometeret, hvor absorptionskammeret med højreflekterende spejle er vist.[9]

## 5.2 Prøvetagning

Vi har udvalgt vores prøver ud fra nogle kriterier, vi mener, vil give os den bedste mulighed for at lave en ny og forbedret tidsskala. Vi skal bruge is fra omkring 100 år, og det er vigtigt, at årlagene er på cirka  $9\text{cm}$ , for at affoldning er muligt. Vi skal have en kontinuert iskerneprofil, og den skal ligge i intervallet fra 8.200 år b2k til 11.700 år b2k, da GICC05 i denne periode ikke er baseret på isotopanalyse. Ud fra disse krav til prøverne kom vi frem til at anvende is i dybden  $1470,7\text{m}$  til  $1479,5\text{m}$ . Vi vælger at skære prøverne i 1 centimeter, for at opnå en meget høj opløsning. Da laserspektrofotometeret bruger prøver på  $1\mu\text{L}$ , og massespektrometeret skal bruge mellem 4 og  $5\text{mL}$ , tager vi så meget is, at det smeltet svarer til cirka  $8\text{mL}$ .

## 6 Databehandling

### 6.1 Rekonstruktion af årlige variationer

I Afsnit 4.2 fandt vi et udtryk for diffusionslængden, og det er derfor muligt at rekonstruere de årlige variationer. Metoden, man bruger, er baseret på fouriertransformation. Det vil sige, at vores rådata transformeres til fourierkomponenter og ved at se på amplituden af hver komponent, kan Ligning (2) rekonstruere de oprindelige amplituder, som de var før, der skete diffusion i iskappen. Fourierspektret for alle vores  $\delta^{18}\text{O}$  målinger er plottet på Figur 11. Den røde graf er de uaffoldede data, hvor skærestøjen er karakteriseret ved at have en aftagende tendens, i modsætning til målestøjen, der er konstant og betegnes hvid støj. Årlagstoppen ses omkring  $10\frac{\text{cykler}}{\text{m}}$ . Den blå kurve er de affoldede værdier for  $\sigma = 0,032\text{m}$ , som fremkommer, hvis man benytter Wienerkorrektionen<sup>9</sup> til at forstærke signalet.

<sup>9</sup>Wienerkorrektion formindsker effekten af transformationsfunktionen i det tilfælde, hvor støjsignalet er af samme størrelsesorden som årssignalet for at undgå, at man amplifierer støjen.



Fouriertransformation af to foldede funktioner[10], fo eksempel en Gaussklokke og vores data sker ved hjælp af følgende ligning:

$$\overline{G_{klokke} \otimes A_{ini}} = \overline{A_{diff}} \quad (14)$$

hvor linierne over ledene indikerer de fouriertransformerede udtryk,  $A_{ini}$  er den oprindelig amplitude og  $A_{diff}$  er amplituden af de diffunderede data. For fouriertransformation gælder følgende regel:

$$\overline{G_{klokke}} \cdot \overline{A_{ini}} = \overline{A_{diff}} \quad (15)$$

Ved hjælp af denne ligning kan vi rekonstruere de originale amplituder og dermed få et mere markant signal. I vores tilfælde skal vi under affoldningen anvende en transformationsfunktion,  $tf$ , som er den fouriertransformerede af Gaussklokken:

$$tf = e^{-\frac{1}{2}k^2\sigma^2}, \quad (16)$$

hvor  $k$  er bølgetallet, defineret ved  $k = 2\pi\mu$  ( $\mu$  er frekvensen i  $\frac{\text{cykler}}{m}$ ). Ligning (16) kan nu bruges til at finde de originale udsving inden diffusionen fandt sted:

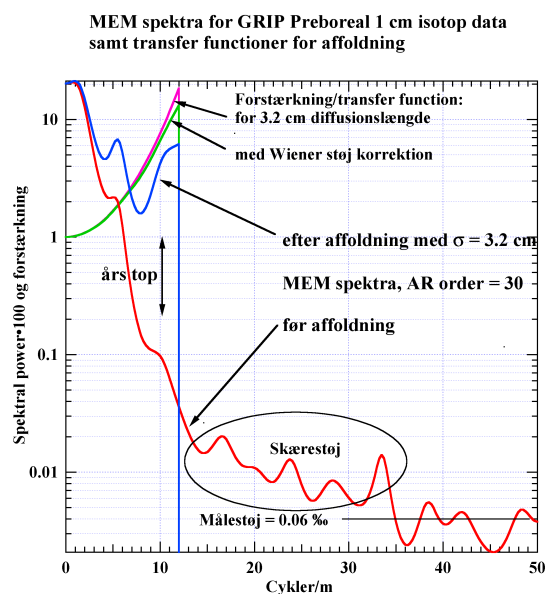
$$A_{ini} = F\left(\frac{\overline{A_{diff}}}{tf}\right), \quad (17)$$

hvor  $F$  er den invers transformerende. Under fouriertransformationen af vores rådata er det nødvendigt at se på støjen i målingerne. Der defineres en maksimumfrekvens for målingerne; også kaldet Nyquist-frekvensen, som er  $\mu_{Nyquist} = \frac{1}{2\Delta t}$ , hvor  $\Delta t$  er prøvetykkelsen, altså 1 centimeter i vores tilfælde.

I udarbejdelsen af de originale data er det muligt at se på en graf for  $\frac{\text{Amplituden}}{tf}$  plottet mod *frekvensen*, og udfra den kan det ses, om det signal man opnår, er konstant. Er det voksende, har man medtaget en for stor diffusionslængde, og er den aftagende, har man medtaget en for lille diffusionslængde. I vores tilfælde ligger Nyquist-frekvensen for langt ude i støjen, og vi bliver derfor nødt til at vælge en lidt for lille diffusionslængde.

## 6.2 Korrektion for standarder

Når prøverne måles, skal der korrigeres for standarder. Hvis der er en drift i standarderne i løbet af målingen, vil der også være det i prøverne. Ved brug af  $\delta^{18}\text{O}$  massespektrometret er korrektionen indkorporeret, men ved brug af laserspektrofotometeret skal korrektionen udføres bagefter. I begge apparater

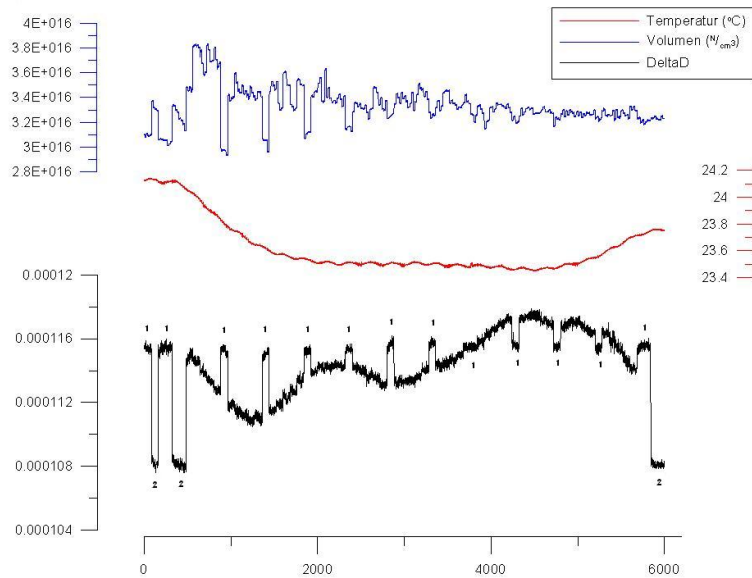


Figur 11: Maximum Entropy Method (App. D i [4]) spektret før (*rød*) og efter affoldning for  $\sigma = 0,032$  (*blå*). AR bestemmer hvor høj opløsning spektret får, og det ses som antallet af toppe i spektret. Fourierspektret er symmetrisk omkring y-aksen. Det betyder, at støjniveauerne kan udregnes som roden af middelværdien af støjen gange filterets længde.[5]

måles der standarder undervejs<sup>10</sup>. Ved måling af  $\delta D$  bruges standarder både i starten, i slutningen og ind i mellem prøverne. På Figur 12 ses et plot over en  $\delta D$ -dataserie (*sort*) med tilhørende volumen (*blå*) og temperatur (*rød*) kurve for Bag 2688<sup>11</sup> målt på laserspektrofotometeret. I måleserien ses de indsatte standarder. Ettallene refererer til en standard kaldet Crete, hvis  $\delta D$ -værdi er -257.25 promille, og totallene refererer til en anden standard, København 40. Det er vigtigt at have en standard, som ligger tæt på prøveværdierne, da der ellers kan komme en hukommelseffekt, som forstyrrer den efterfølgende måling. Vi bruger derfor bruger Crete-standard, idet den ligger tættest på prøvernes værdi. Når data er opnået, udføres korrektionen ved at interpolere værdierne for Crete-standard, således at en eventuel afvigelse kan trækkes fra resultaterne af prøverne (Se Appendiks 11.1.2).

<sup>10</sup>Standarder er prøver for hvilke, vi kender de præcise værdier.

<sup>11</sup>Iskerne er delt op i *bags*, som er 55 cm lange stykker. Bag 1 er den øverste del af iskerne og således ned igennem. Vi brugte bags nr. 2675-2690.



Figur 12: Plot over  $\left(\frac{\delta D}{1000} + 1\right) \cdot 155,76 \cdot 10^{-6}$  måleserie (sort), temperatur( $^{\circ}C$ ) (rød) og volumen( $\frac{N}{cm^3}$ ) (blå) for Bag 2688. x-aksen er fortløbende målinger.

### 6.3 $\delta D$ data

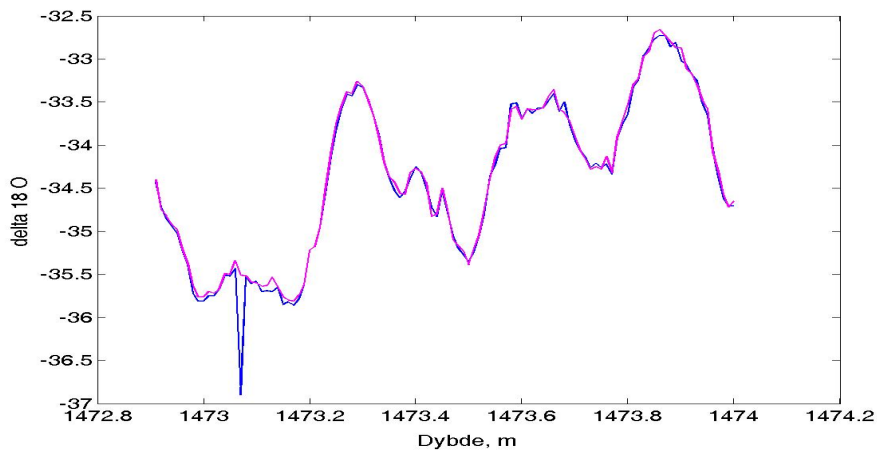
Det var vigtigt at holde øje med både voluminet af prøven og temperaturen af forsøgslokalet under målingerne, vi har derfor plottet dem sammen med  $\delta D$  på Figur 12. Temperaturen ses at variere cirka en halv grad, men dette antog vi var den daglige variation i temperatur og anså det derfor ikke som et problem vi kunne løse. Til gengæld har voluminet, i denne måleserie, et stort udsving i starten, som aftager hen igennem måleserien. Voluminets instabilitet var umiddelbart vores største problem, og efter måling af denne bag eskalerede det, således at vi ikke kunne stole på, at flere af vores målinger var i orden<sup>12</sup>. De 3 bags, vi nåede at måle, kan bruges til sammenligning med vores  $\delta^{18}O$  målinger, så vi kan få en ide om, hvor godt det nye laserspektrofotometer måler.

### 6.4 $\delta^{18}O$ data

Behandlingen af  $\delta^{18}O$  dataene udførte vi i Matlab. Målingerne blev lavet for to bags ad gangen. Dette gav os en tekstfil med 110 værdier for  $\delta^{18}O$ . Det første vi gjorde, var at opstille værdierne som funktion af dybden. Alle

<sup>12</sup>Under udførslen kunne vi ikke finde ud af, hvad det skyldtes, så vi valgte derfor at udføre vores målinger på det konventionelle  $\delta^{18}O$  massespektrometeret i stedet. Det har imidlertid vist sig, at der var snavs på de højreflekterende spejle inde i laserspektrofotometeret.

målinger blev lavet 2 gange for at mindske usikkerheden. Ved plotning af  $\delta^{18}\text{O}$  mod dybde kunne det afgøres, om der eventuelt havde været luft i målingen, dette ville nemlig resultere i en tydelig fejlmåling, som det ses på Figur 13. I disse situationer erstattede vi den ene forkerte værdi med værdien for den tilsvarende prøve fra den anden kørsel.



Figur 13: Plot over  $\delta^{18}\text{O}$  mod dybde for Bag 2689 og 2690. Kørsel 1 (blå) og kørsel 2 (lyserød). Kørsel 1 viser en fejlmåling omkring 1473,08 meters dybde.

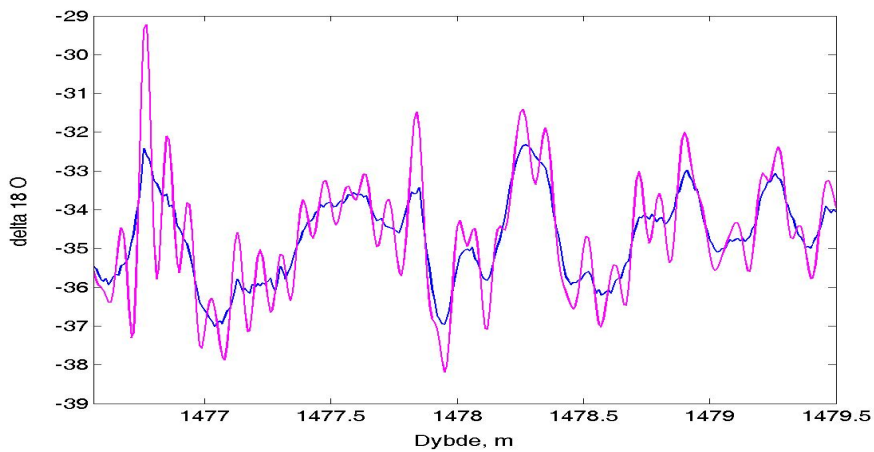
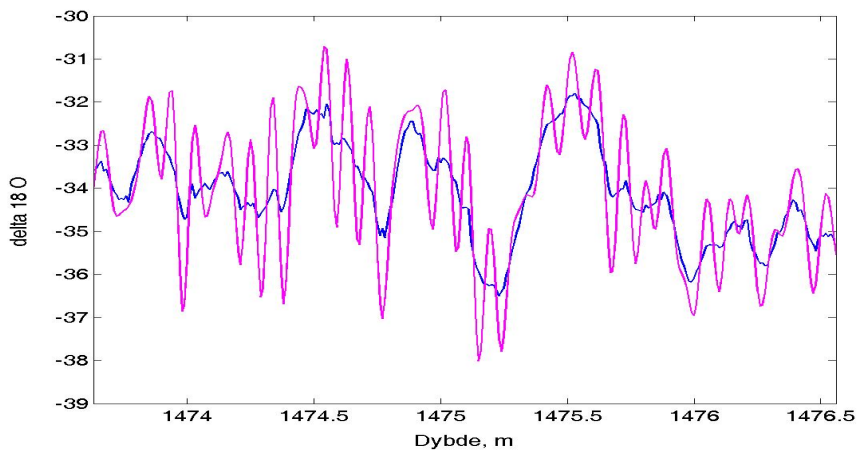
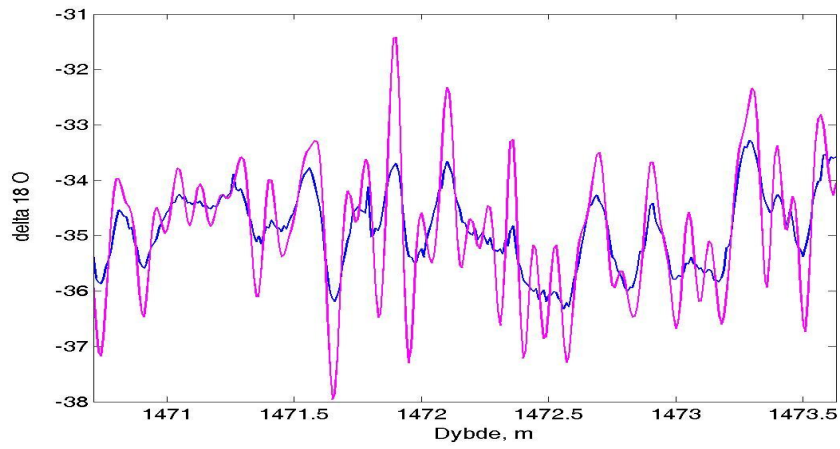
Når måleserierne var korrigeret, lavede vi en middel af de to kørsler. Endelig var dataserien klar til affoldning, som er beskrevet ved tidligere nævnte metode (se Afsnit 6.1). Ud af dette fik vi et forstærket årligt  $\delta^{18}\text{O}$ -signal, og dataserien kunne plottes i Datetool2<sup>13</sup>, hvor årlagene kunne tælles.

## 7 Resultater

### 7.1 Affoldning af data

Bo M. Vinther har affoldet vores data med en diffusionslængde på  $0,035m$ , og Sigfus Johnsen har affoldet de samme data, men brugt en kortere diffusionslængde på  $0,032m$ . Det betyder, at vi måske overser nogle år i hans datering. Bos affoldede data er plottet sammen med de uaffoldede på Figur 14. Plottet er delt op i 3 intervaller, så vi kan se effekten af affoldningen.

<sup>13</sup>Datetool2 er udviklet af Sune Olander Rasmussen og kan plotte  $\delta^{18}\text{O}$  og  $\delta\text{D}$  sammen med de kemiske urenheder.



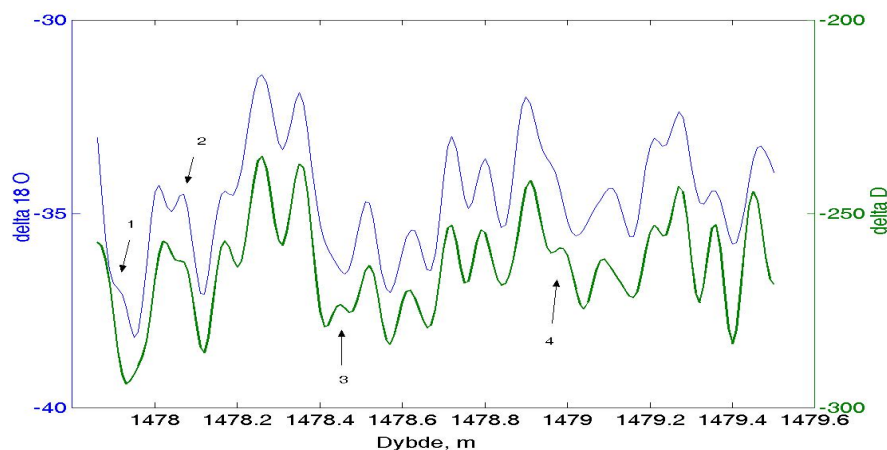
Figur 14: Plot over alle vores  $\delta^{18}\text{O}$  målinger, hvor blå linie repræsenterer vores rådata, og den lyserøde er de affoldede værdier for  $\sigma = 0,035m$ .

## 7.2 Datering

Vi bruger Datetool2 [11] under dateringen, da vi i programmet kan understøtte med data fra andre måleserier, og det er muligt at markere år, så det er lettere at tælle.

I udarbejdelsen af en ny tidsskala, vælger vi at bruge vores resultater på flere forskellige måder. Vi vil både tælle år, hvor vi kun ser på vores egne data (både  $\delta D$  og  $\delta^{18}O$ ), og hvor vi understøtter vores tælling med de eksisterende måleserier for kemiske urenheder. Derudover vil vi lave en sammenligning med GICC05, som er udført af Bo M. Vinther i vores dybdeinterval.

I dybdeintervallet, hvor vi både har  $\delta D$  og  $\delta^{18}O$  målinger, ses det på Figur 15, at de to serier stemmer godt overens. Der er nogle enkelte steder, hvor  $\delta D$  viser mere tydelige årlag, for eksempel ved nummer 3 og 4, men på den anden side viser  $\delta^{18}O$  tydeligere årlag ved nummer 1 og 2.



Figur 15:  $\delta^{18}O$  (blå) og  $\delta D$  (grøn) plottet sammen. Pilene indikerer forskellene i de to serier.

### 7.2.1 $\delta D$ og $\delta^{18}O$ datering for $\sigma = 0,035m$

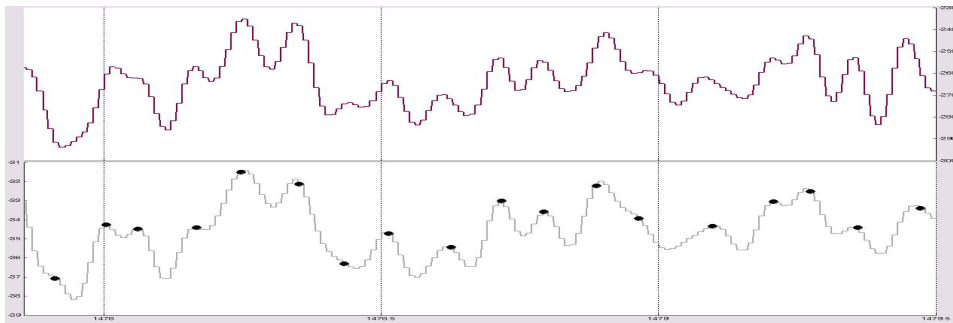
I dateringen ud fra vores data tæller vi hver for sig, og sammenligner vores resultater. Dateringen er lavet ud fra plot som for eksempel Figur 16, hvor vi sætter et mærke, hver gang vi mener, der er en sommertop. I intervallet med både  $\delta D$  og  $\delta^{18}O$  målinger sætter vi mærker, når der ses en top i en af dem, da vi mener, at dataene supplerer hinanden godt<sup>14</sup>. I intervallet, hvor vi kun har  $\delta^{18}O$ , sætter vi kun mærker når toppen tydeligt er et år. Hvis der ses en lille skulder, sætter vi det som et usikkert år.

<sup>14</sup>Grunden til dette bliver forklaret i afsnit 9.

Vi har anført vores datering i Tabel 1. Et udsnit af Maibritts tælling er vist i Figur 16, hvor både  $\delta^{18}\text{O}$  og  $\delta\text{D}$  er vist.

	Sikre år	usikre år	varighed	absolut usikkerhed	relativ usikkerhed
Trine	87	5	89,5	2,5	2,8%
Maibritt	88	6	91	3	3,3%

Tabel 1: Tælling 1



Figur 16: Tælling af måleserien i intervallet 1477,85 til 1479,5m (Maibritt). Dybden er ud af x-aksen. Venstre y-akse er værdien for  $\delta^{18}\text{O}$ , højre y-akse er værdien for  $\delta\text{D}$ .

### 7.2.2 Datering ud fra $\delta\text{D}$ og $\delta^{18}\text{O}$ for $\sigma = 0,035\text{m}$ med understøttelse af kemiske urenheder

Dateringen, hvor vi tager hensyn til de andre måleserier, laver vi specielt med understøttelse af  $\text{NH}_4^+$ , da denne har meget tydelig årstidsvariationer. Vi laver denne datering hver for sig og sammenligner vores resultater som før. Vi har indført vores datering i Tabel 2. Som det fremgår, har vi talt det samme, og usikkerheden er betydelig mindre, når vi bruger flere dataserier.

	Sikre år	usikre år	varighed	absolut usikkerhed	relativ usikkerhed
Trine	94	4	96	2	2,1%
Maibritt	94	4	96	2	2,1%

Tabel 2: Tælling 2

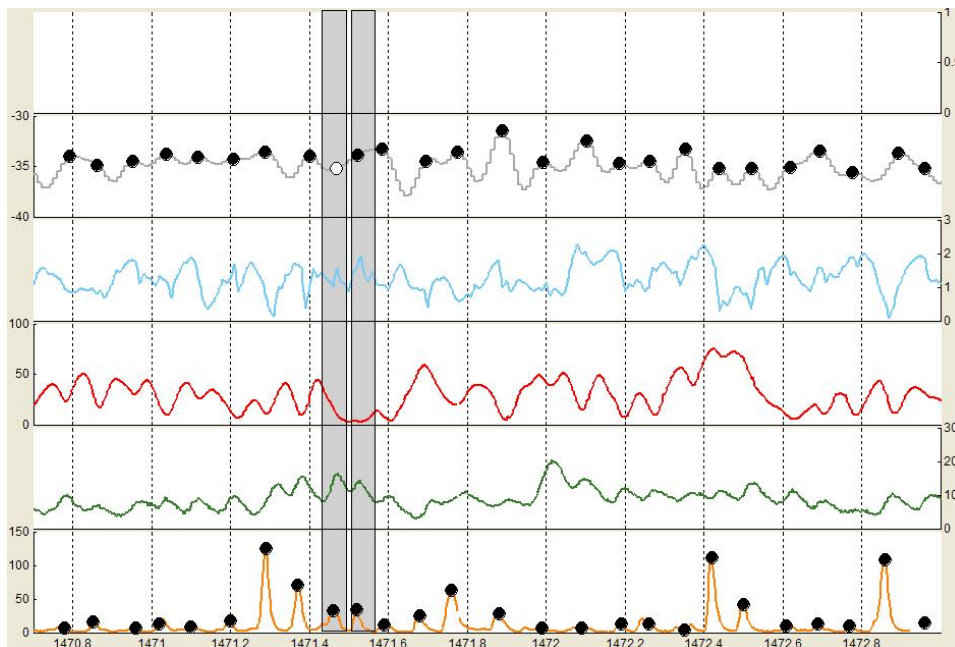
### 7.2.3 Sammenligning med GICC05

Når vi sammenligner vores datering med GICC05, hvor alle dataserier er brugt, ser vi en lille forskel. GICC05 i vores interval er indført i Tabel 3.

	Sikre år	usikre år	varighed	absolut usikkerhed	relativ usikkerhed
GICC05	97	1	97,5	0,5	0,1%

Tabel 3: GICC05

Den største forskel er vist i Figur 17, hvor det ses, at  $\delta^{18}\text{O}$  har en meget flad og bred top, mens der ses tre toppe i  $\text{NH}_4^+$ .



Figur 17: Vores datering (afmærket i  $\delta^{18}\text{O}$ ) sammenlignet med GICC05 (afmærket i  $\text{NH}_4^+$ ). De grå bjælker viser en uoverensstemmelse mellem GICC05 og vores. På x-aksen er dybden og på y-akserne er værdier for  $\delta^{18}\text{O}$  (grå),  $\text{ECM}$  (lyseblå),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (rød),  $\text{Ca}^{2+}$  (grøn),  $\text{NH}_4^+$  (gul). Hvide prikker er usikre år.

### 7.3 Datering ud fra affoldning med $\sigma = 0,032m$

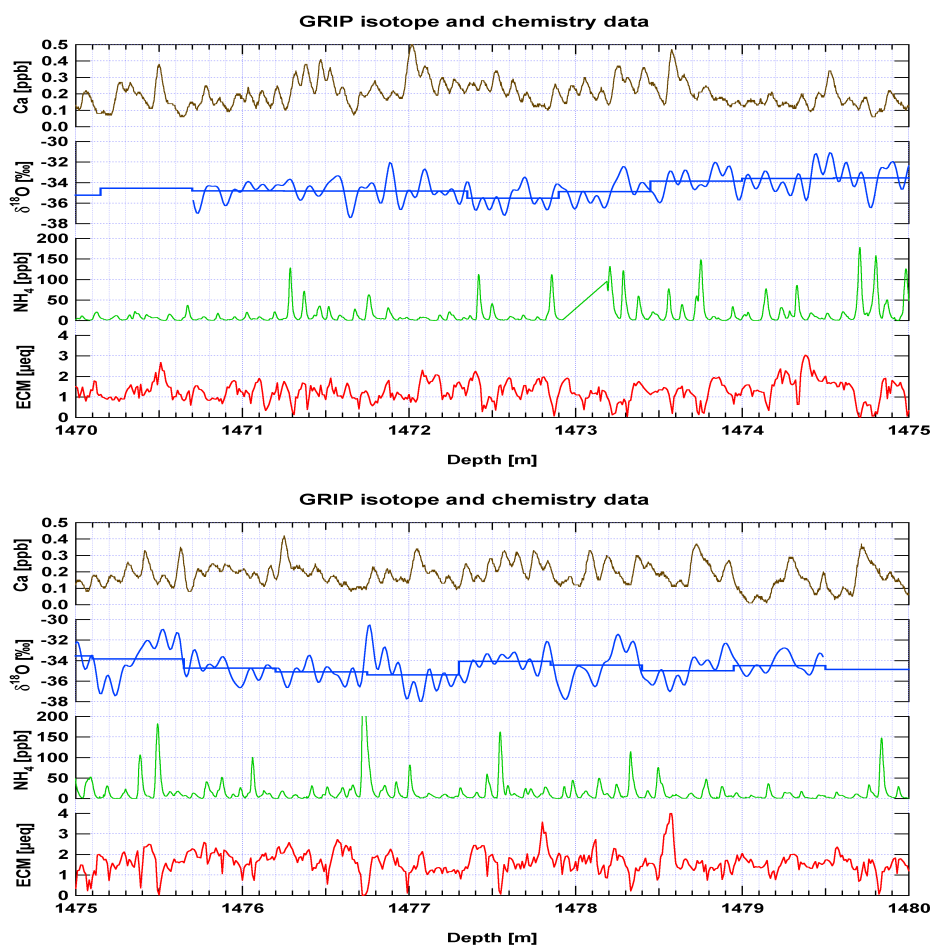
I Figur 18 er affoldningen med  $\sigma = 0,032m$  vist. Tælling 3 (se Tabel 4) har vi udført sammen, og er talt i  $\delta^{18}\text{O}$  og  $\delta\text{D}$  med understøttelse af  $\text{NH}_4^+$  og



$Ca^{2+}$ . Det er her meget vigtigt at tælle alle skuldre med på grund af den meget forsigtige affoldning.

	Sikre år	usikre år	varighed	absolut usikkerhed	relativ usikkerhed
Maibritt og Trine	94	4	96	2	2,1%

Tabel 4: Tælling 3



Figur 18: Vores dataserie (blå) plottet ud fra Sigfus' tilbagediffundering med  $\sigma = 0,032m$  sammen med de eksisterende data ( $Ca^{2+}$  (brun),  $NH_4^+$  (grøn) og ECM (rød)).[5]

## 8 Fejlkilder og usikkerheder

### 8.1 Vedrørende prøverne, målingerne og apparaterne

En af grundene til vi ville have målt alle prøvernes  $\delta D$  værdi er, at deuterium har kortere diffusionslængde end  $\delta^{18}O$ , og støjen bliver derfor mindre for deuterium (se Afsnit 4 side 5). Det mener vi vil gøre årlagsidentifikationen mere sikker.

På det konventionelle massespektrometer målte vi alle bags 2 gange for at mindske usikkerheden. Da det virker udfra et princip om isotopligevægt, har det stor betydning for målingen, om der kommer luft med prøven, se Figur 13 side 17. Dette har reelt ingen betydning, da vi erstatter fejlmålingen med den tilsvarende i den anden kørsel.

Det nye laserspektrofotometer burde tage en prøve på  $1\mu L$ , men som det ses af Figur 12 på side 16, er der stor forskel i hvor meget prøve det rent faktisk tager, hvilket det har vist sig at have en stor indflydelse på den endelige værdi. Ved standarden København 40 tager det et meget mindre volumen end ved prøverne. Det har vi ingen forklaring på. Det ses dog, at jo længere hen i målingen vi kommer, jo mere stabilt bliver voluminet. Vi mente først, det kunne skyldes temperaturvariation, men som det ses af Figur 12, har det tilsyneladende ingen indflydelse på den sidste del af målingen, at temperaturen stiger. Vi tænkte, at det varierende volumen kunne skyldes en ujævn strømkilde, og derfor satte vi en Uninterrupted Power Supply (UPS) til at stabilisere strømmen. Det hjalp ikke, og til sidst måtte vi sende apparatet tilbage til fabrikanten, da vi mente, at der kunne være snavs på spejlene. Derefter gennemførte vi målingerne på det konventionelle massespektrometer.

Ved at vælge en prøvetykkelse på 1 centimeter sikrer vi en høj opløsning. Der bliver dog en betydelig usikkerhed ved prøverne, når opløsningen er så høj, da prøverne er svære at skære præcist nok til at få den relative usikkerhed så lille, at skærestøjen bliver acceptabel. Vi har estimeret usikkerheden på prøvetykkelsen til  $\pm 0,1cm$ , altså en relativ usikkerhed på 10%.

### 8.2 Vedrørende databehandlingen og resultater

Usikkerheden forbundet med affoldningen af vores data skyldes valg af diffusionskonstanten. I Bos tilbagediffusion har han sat  $\sigma = 0,035m$ , hvor Sigfus har lavet en mere forsigtig tilbagediffusion og sat  $\sigma = 0,032m$ .

For at mindske usikkerheden forbundet med variationer i løbet af målingen af en *bag* korrigeres der for standarder (se Afsnit 6.2 på side 15).

Den måde vi valgte at tælle på, mente vi ville mindske usikkerheden mest muligt. I Tælling 1 satte vi sikre år, hvor der var tydelige peaks eller skuldre som for eksempel på Figur 15 på side 19 ved nr. 1 i  $\delta D$  serien (*grøn*). Hvis vi var i tvivl, satte vi usikre år. Vi endte i tælling 1 med relative usikkerheder

på henholdsvis 2,8% og 3,3% (Tabel 1), hvilket er lidt højere end den relative usikkerhed, der blev vurderet i [3] i Holocen 1 som var 2%.

I tælling 2 understøtter vi vores dataserier med de eksisterende data. Her har vi ved usikre peaks, skuldre eller brede toppe understøttet med *ECM* og *CFA* og fundet en betydelig lavere relativ usikkerhed (se Tabel 2) på 2,1%. Vi talte dog indtil 7,5 år mere ved tælling 2 end ved tælling 1.

## 9 Diskussion

I vores projekt valgte vi en prøvetykkelse på 1 centimeter. Det gjorde vi fordi, der ikke tidligere er målt højopløste serier af  $\delta^{18}\text{O}$  og  $\delta\text{D}$  i denne periode, og vi mente, at vi dermed ville få en god dataserie. Det viste sig, at skærestøjen var meget stor. På Figur 19 og 20 ses fourierspektrene for dybdeintervallet 1477,85 til 1479,5m for henholdsvis  $\delta\text{D}$  og  $\delta^{18}\text{O}$ . Det ses, at støjen for  $\delta^{18}\text{O}$  ligger indenfor samme størrelsesorden som årlagstoppen, hvor der for  $\delta\text{D}$  er en størrelsesorden til forskel. Det betyder, at den relative støj på  $\delta^{18}\text{O}$  er større end den for  $\delta\text{D}$ . Man kan derfor forstærke signalet for  $\delta\text{D}$  mere end for  $\delta^{18}\text{O}$  og derved opnå en mindre usikkerhed i den endelige tidsskala. Af Figur 11 side 15 kan man se, at der bliver en større forskel mellem årlags- og støjsignalet, når man benytter alle målingerne for  $\delta^{18}\text{O}$ . Man kan også se, ved at sammenligne Figur 11, 19 og 20, at der ikke er nogen videre skærestøj i intervallet 1477,85 til 1479,5m, hvilket betyder at prøvetykkelsen har varieret mindre ved disse prøver.

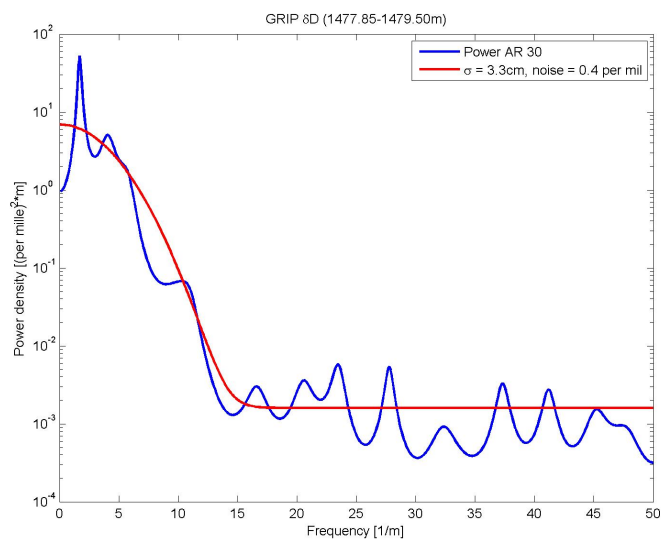
For at mindske eller fjerne dette problem vil vi foreslå, at man en anden gang vælger en større prøvetykkelse, da den relative usikkerhed på hver enkelt prøve vil blive mindre, og man vil kunne anvende en kraftigere tilbagediffusion. Et problem, man så støder på, er at opløsningen bliver for lav til at se årlag, der er mindre end 9-10cm.

Da deuterium har en kortere diffusionslængde end ilt-18, mener vi, at vores målinger ville blive bedre ved at benytte deuterium, da noget af den usikkerhed, der er forbundet med tilbagediffusion, vil forsvinde.

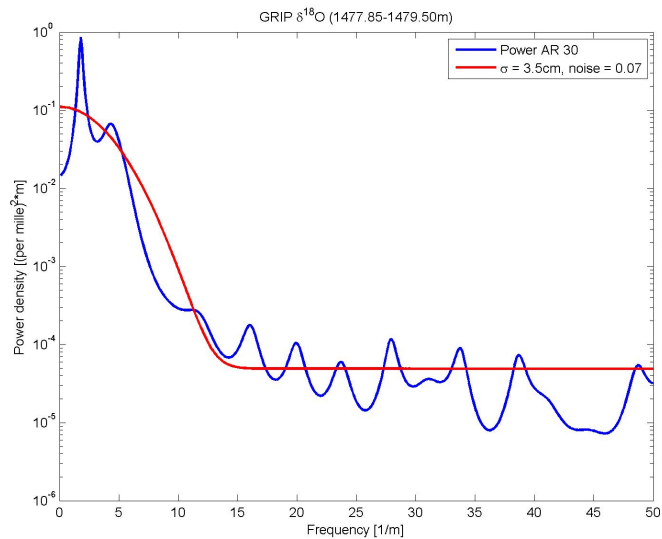
Vi benyttede to affoldninger af vores data med diffusionslængder på henholdsvis 0,032m (Sigfus) og 0,035m (Bo) (se Figur 21). Vi mener, at Sigfus' tilbagediffusion har været en smule for forsigtig, da vi ikke tæller nogle år i Bos, som vi ikke også ser i de kemiske data, og vi til gengæld tæller år i Bos, som vi slet ikke ser i Sigfus'.

Den største usikkerhed på  $\delta\text{D}$ , mener vi, stammer fra måleapparatets meget usikre prøvevolumen. Vi mener, at dette kunne være skyld i for eksempel den manglende top ved nr. 1 på Figur 15 på side 19, da det ses ud fra Figur 12 på side 16, at støjen er størst tidligt i målingen.

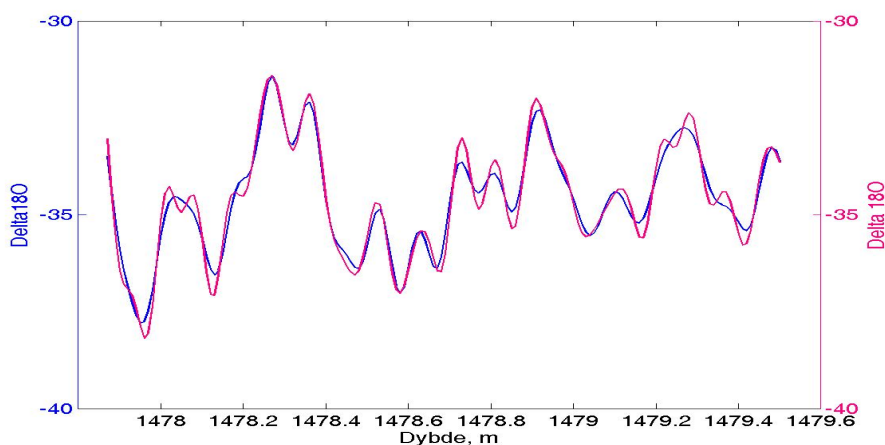
Når vi tæller, sætter vi et sikkert år, når vi ser et signal i  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{Ca}^{2+}$ . Når vi ikke kan se en tydelig skulder eller top i alle de tre måle-



Figur 19: På Figuren ses fourierspektret for  $\delta D$  i intervallet 1477,85 til 1479,5m. Årlagstoppen ses at ligge omkring  $10 \frac{\text{cykler}}{m}$ , og støjniveaet svarer til  $\sim 0,4$ promille. [12]



Figur 20: På Figuren ses fourierspektret for  $\delta^{18}O$  i intervallet 1477,85 til 1479,5m. Årlagstoppen ses at ligge omkring  $10 \frac{\text{cykler}}{m}$ , og støjniveaet ligger meget tæt på årlagssignalet. [12]



Figur 21: Udsnit af begge affoldninger. Den lyserøde kurve repræsenterer affoldningen med  $\sigma = 0,035m$  og den blå kurve er affoldningen med  $\sigma = 0,032m$ . Det ses, at der er større udsving i affoldningen med  $\sigma = 0,035m$ , og at der er nogle skuldre, der slet ikke ses i den anden, derfor er det vigtigt at tælle alle skuldre i den.

serier, har vi sat det som et usikkert år. Det ser dog ud til, hver gang  $\delta^{18}O$  ikke viser et tydeligt peak, hvor de andre har det, er der en bred top eller flade stykker, som kan antyde en usikkerhed i målingen. Vi synes, at vores usikre år i tælling 2 er mindre usikre end dem i tælling 4, og vi synes derfor, at man bør overveje at vægte usikre år. Man kan for eksempel lade dem tælle  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  eller  $\frac{3}{4}$  afhængig af, hvor sikker man er. På nuværende tidspunkt mener vi, vores måleserie er for usikker til at være hovedserien, og vi har derfor mest tillid til vores datering med understøttelse af de andre måleserier. En fremtidig mulighed kan være at reducere målestøjen og i særdeleshed skærestøjen, så man kan opnå en dataserie, der er sikker nok til at kunne bruges som hovedserie. Det vil desuden være en god kilde til ekstra sikkerhed og mere brugbare resultater, hvor der er mangel på data i de andre serier.

Ved sammenligning med GICC05, Tabel 3, ses det, at de har talt flere sikre år, end vi har. Vi ligger indenfor usikkerheden, og vi mener, at vores datering er mere realistisk end den tidligere, der måske har været for ukritisk. På den anden side er der meget støj i vores målinger, hvilket gør dem noget usikre, og vi ser ikke et eneste sted en top i  $\delta^{18}O$  eller  $\delta D$ , hvor der ikke er en top i  $NH_4^+$  og  $Ca^{2+}$ . Den teoretiske datering ss09sea<sup>15</sup> har 91,66 år i det dybdeinterval, vi har dateret. ss09sea tæller generelt færre år end GICC05.

<sup>15</sup>ss09sea er en modelbaseret datering, der er udviklet af Sigfus Johnsen.

## 10 Konklusion

Gennem vores projekt har vi opnået en ny tidsskala for GRIP iskernen i dybden 1470,7 til 1479,5m. Det har vi gjort ved at udvælge 8,8m is, som vi skar op i 880 1cm-stykker, for at kunne lave en højopløst datering for  $\delta^{18}\text{O}$ . En måling af  $\delta\text{D}$  blev også udført i dybdeintervallet 1477,85 til 1479,5m. Vi udførte en korrektion for diffusionen (tilbagediffusion) på vores data. Disse værdier indsatte vi i dateringsprogrammet Datetool2, så de kunne plottes sammen med optegnelsen af kemiske data fra GRIP kernen. Herved kunne vi lave en datering af vores dybdeinterval.

Resultaterne har vist, at vi har opnået en dataserie der, omend er lidt usikker på grund af upræcis opskæring (skærestøj), passer godt med tidsskalaen GICC05. Vi har talt 96 år med en relativ usikkerhed på 2,1%, i modsætning til GICC05, der har 97,5 år med en relativ usikkerhed på 0,1%, altså tæller vi det samme indenfor usikkerhederne. Vi mener ikke, at den mindre usikkerhed nødvendigvis er et udtryk for, at GICC05 er bedre end vores datering, da den kan være for ukritisk. For vores datering, finder vi en årlagstykkelse på 9,2 centimeter, hvilket svarer til den forventede årlagstykkelse.

Det har vist sig, at tilbagediffusionen af vores data var meget afhængig af den valgte diffusionslængde (jvf. Figur 21). I vores datering synedes nogle årlag meget brede. Ved en kraftigere tilbagediffusion, som desværre ikke var mulig i vores tilfælde, da støjen var for stor, ville man formentlig kunne opløse de brede årlag til flere smalle.

I vores projekt er skærestøjen så stor, at den ligger meget tæt på  $\delta^{18}\text{O}$  årlagstoppen.  $\delta\text{D}$  har et meget større signal, og derfor er skærestøjen mindre ødelæggende for de målinger. Vi mener, at man i fremtiden vil kunne lave meget mere præcise dateringer ud fra  $\delta\text{D}$  målinger. Vil man lave højopløste  $\delta^{18}\text{O}$  målinger, bliver man nødt til at mindske den relative skærestøj ved enten at skære bredere prøver eller skære mere præcist. Som beskrevet i diskussionen mener vi ikke, det vil muligt at lave prøvetykkelsen større, derfor må man skære prøverne mere præcist, end det er gjort her.

## 11 Appendiks

### 11.1 Vedrørende scripts

#### 11.1.1 $\delta D$ og $\delta^{18}O$ interpolation til plot i Datetool2

```
clc
clear
%Deuterium
load('C:\Documents and Settings\f0f0f5\Desktop\TogM\ datetool2d_grip_deuterium
\data \GRIP_PB_2mm_deut.mat');
mes=load('C:\Documents and Settings\f0f0f5\Desktop \TogM \affoldet
deltaD \affoldet trine.txt'); % ændr filnavn
d=1477.852:0.002:1479.5; % start/slut dybde
i=0.2:0.2:165;
i=ceil(0.2:0.2:165);
m=mes(i,2);
id1=find(data1(:,1)==1477.852);
id2=find(data1(:,1)==1479.5);
data1(:,7)=NaN; % slet dummyrække
data1(id1:id2,7)=m;
save ('C:\Documents and Settings\f0f0f5\Desktop \TogM \datetool2d_grip_deuterium
\data \GRIP_PB_2mmdD018_ny.mat', 'data1'); % filnavn

%Delta 180
mes2=load('C:\Documents and Settings\f0f0f5\Desktop\TogM\affoldet
o18\affoldetny.txt');
d2=1470.702:0.002:1479.5; % start/slut dybde
i2=0.2:0.2:880;
i2=ceil(0.2:0.2:880);
m2=mes2(i2,2);
idx1=find(data1(:,1)==1470.702);
idx2=find(data1(:,1)==1479.5);
data1(idx1:idx2,6)=m2;
save ('C:\Documents and Settings\f0f0f5\Desktop\TogM\datetool2d_grip_deuterium\data
\GRIP_PB_2mmdD018_ny.mat', 'data1'); % filnavn
```

#### 11.1.2 Korrektion for standard

```
% Laserspec calcule

sample = '2687A'
a = xlsread(['C:\Documents and Settings\as \projects \07 Bachelor
Maibrutt og Trine\' sample '.xls']);
Creteidx = [1 4 12 18 24 30 36 42 48 54 60 66 72];
```

```

sampleidx = [7 8 9 10 11 13 14 15 16 17 19 20 21 22 23 25 26 27 28
29 31 32 33 34 35 37 38 39 40 41 43 44 45 46 47 49 50 51 52 53 55
56 57 58 59 61 62 63 64 65 67 68 69 70 71];
Nmeas = 75;
Ninj = 4;
for i=1:1:Nmeas
j = (i-1)*Ninj;
st = 1;
if (i==7) % avoid memory effect from large jump
st = 2;
end
Dratio = a(j+st:j+Ninj,14);
Oratio = a(j+st:j+Ninj,16);
b(i,2)= mean(Dratio);
b(i,3)= mean(Oratio);
b(i,4)= (1e6*mean(Dratio)/155.76-1)*1000; % dD
b(i,5)= (1e6*std(Dratio)/155.76)*1000; % std_dD
b(i,6)= (1e6*mean(Oratio)/2005.2-1)*1000; % d180
b(i,7)= (1e6*std(Oratio)/2005.2)*1000; % std_d180
end

xlswrite(['C:\Documents and Settings\as\ Projects\07 Bachelor Maibritt
og Trine\ out' sample '.xls'],b);

b(1,:) = b(4,:); % Initiate spline

Crete_dD = -257.25; %based on 20070304 and 20070227
Crete_d0 = -16.30; %based on 20070304 and 20070227

c(:,1) = 0.01*(1:55)+0.55*(str2num(sample(1:4))-1);

Crete_dD_spl = spline(Creteidx,b(Creteidx,4),(1:Nmeas));
temp = Crete_dD * b(:,4) ./ Crete_dD_spl';
c(:,4) = temp(sampleidx);
c(:,5) = b(sampleidx,5);

Crete_d0_spl = spline(Creteidx,b(Creteidx,6),(1:Nmeas));
temp = Crete_d0 * b(:,6) ./ Crete_d0_spl';
c(:,6) = temp(sampleidx);
c(:,7) = b(sampleidx,7);

plot(Crete_dD_spl);
hold on;
plot(Creteidx, b(Creteidx,4),'o');

```



```
hold off;
```

```
xlswrite(['C:\Documents and Settings\as \Projects \07 Bachelor Maibritt  
og Trine\res' sample '.xls'],c);
```

### 11.1.3 Sammenligning af de affoldede og de uaffoldede plots

```
uaff=csvread('C:\Documents and Settings \f0f0f5 \Desktop \TogM\data  
o18 \2675- 90umellemrum.csv');  
x=uaff(:,1);  
x1=x(586:880);  
y=uaff(:,2);  
y1=y(586:880);  
plot(x1,y1)  
aff=load('C:\Documents and Settings\f0f0f5\ Desktop\ TogM\ affoldet  
o18\affoldetny.txt');  
z=aff(:,2);  
z1=z(586:880);  
%plotyy(x,y,x,y2)  
hold on  
plot(x1,z1, 'm')
```

### 11.1.4 Sammenligning af 1. og 2. kørsel og middel for $\delta^{18}\text{O}$

```
clc  
clf  
clear  
sample1='2679-80-1';  
sample2='2679-80-2';  
mes=load([sample1 '.txt']);  
mes1=mes';  
y=mes1(:);  
dybde=0.01*(1:110)+0.55*(str2num(sample1(1:4))-1);  
dybde1=dybde';  
plot(dybde1,y)  
hold on  
ames=load([sample2 '.txt']);  
ames1=ames';  
y1=ames1(:);  
plot(dybde1,y1, 'm')  
A=[y,y1]';  
y2=mean(A,1)';  
hold on  
plot(dybde1,y2, 'g')
```

### 11.1.5 Sammenligning af $\delta D$ og $\delta^{18}O$

```
clear
clc
clf
affoldmid=load('C:\ Documents and Settings\ f0f0f5\ Desktop\ TogM\
affoldeto18\ affoldetny.txt');
x=affoldmid(:,1);
x1=x(716:880);
y=affoldmid(:,2);
ymid=y(716:880);
deltaD=load('C:\ Documents and Settings\ f0f0f5\ Desktop\ TogM\ affoldet
deltaD\ affoldet trine.txt');
y1=deltaD(:,2);
plotyy(x1,ymid,x1,y1)
```

## Litteratur

- [1] Udlevering fra Anders Svensson.
- [2] The Physics of Glaciers, *W. S. B. Paterson*, third edition 1994
- [3] Rasmussen, S. O., et al. (2006), A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination.
- [4] Vinther, B. M., 2. udgave 2003, Seasonal  $\delta^{18}\text{O}$  Signals in Greenland Ice Cores
- [5] Udlevering fra Sigfus Johnson
- [6] Hvidberg, C. S., 2001, Simple flydemodeller, side 6-8
- [7] Geels, C., 1999, Atmosfærisk støvtransport til Grønland
- [8] Dansgaard, W., Noter, 2.1 Magnetisme, 2.2 Radioaktivitet
- [9] Hjemmesiden for Los Gatos Research, som er forhandleren af laser-spektrofotometeret:  
<http://www.lgrinc.com/Index.asp?subid=pth&ProductCategoryID=15>
- [10] Personlig kommentar fra Sigfus Johnson
- [11] Datetool2 er udviklet af Sune Olander Rasmussen specielt til årlagstælling.
- [12] Udlevering fra Bo M. Vinther