

第8回 理学部門談話会

日時：2012年10月17日（水）

13：30-15：00

場所：理学部第1会議室（理学部2号館6F）

話題及び提供者

「JOIDES Resolution航海記-海半球の地球掘削科学と微化石-」
（岩井 雅夫）

「電子ホログラフィによる立体映像技術」
（高田 直樹）

「置換基の電子的効果：ハメット則の展開」
（藤山 亮治）

教職員，大学院生，学生，一般の方々のご来場をお待ちしています。

（問い合わせ：suzuki@kochi-u.ac.jp）

JOIDES Resolution 航海記-海半球の地球掘削科学と微化石-

岩井雅夫

高知大学教育研究部自然科学系理学部門所属

理学部(地球科学コース)専任/海洋コア総合研究センター兼務

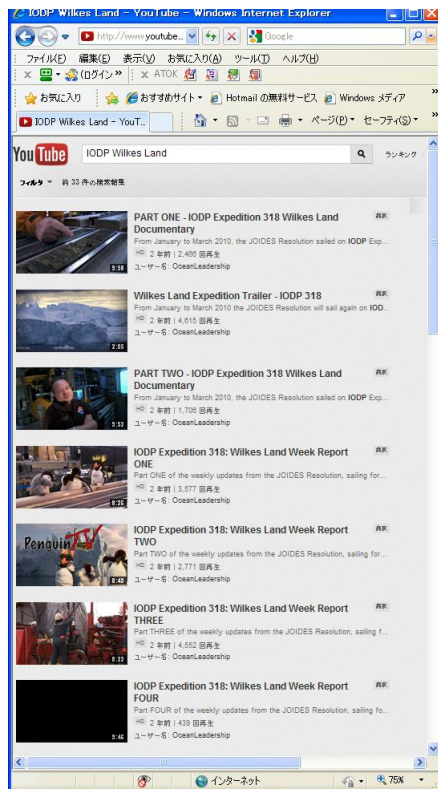
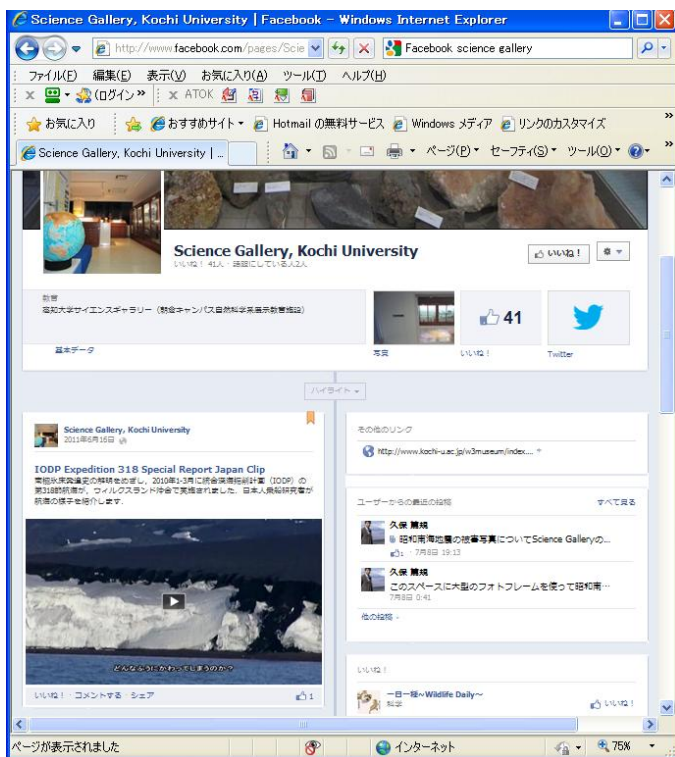
通称 JR と称される JOIDES (Joint Oceanographic Institutions Deep Earth Sampling Program の略) Resolution 号は, 統合国際深海掘削計画 (IODP) で用いられている調査船の一つで, 国際深海掘削計画 (ODP ; 1985-2002 年) 以来 25 年以上にわたり, 科学目的の深海掘削に用いられてきた。これまで Diatom Paleontologist として乗船した 4 度の航海 (ODP Leg 138: Eastern Equatorial Pacific, Leg 178: Antarctic Peninsula, Leg 202: SE Pacific, Exp.318: Wilkes Land, Antarctica ; このうち 3 回は高知大学着任後) はいずれも南半球の環太平洋縁辺で実施されたものである。微化石(プランクトンの化石)を用いた生層序(Biostratigraphy)は古典的であり地味な仕事の積み重ね(Iwai et al., 2001, 2002 など)であるが, 最近「陸棚地形が南極氷床の動態をかえた」とする Overdeepening 仮説 (Bart and Iwai, 2012, PALEO3) としても成果の一部を公表することができた。本講演では主に船上生活の様子を, エピソードを交えて紹介する。

References :

- Bart, P.J., and Iwai, M., 2012. The overdeepening hypothesis: How erosional modification of the marine-scape during the early Pliocene altered glacial dynamics on the Antarctic Peninsula's Pacific margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 335-336, p.42-51.
- Iwai, M., Kameo, K., and Miyake, N., 2001. Calcareous nannofossils, pollen, and spores from Leg 178 Sites 1095, 1097, 1100, and 1103, western Antarctic Peninsula: age constraints and environmental implications. In: Barker, P.F., et al. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 178.
- Iwai, M., Acton, G.D., Lazarus, D., Osterman, L.E., and Williams, T., 2002. Magnetobiochronologic Synthesis of ODP Leg 178 Rise Sediments from the Pacific Sector of the Southern Ocean: Sites 1095, 1096 and 1101. In: Barker, P.F., et al., (Eds.)Proc. ODP, Sci. Results, 178

More Information :

- IODP 第 318 次掘削航海船上レポート (J-DESC 提供)
 - ✓ http://www.j-desc.org/modules/tinyd2/rewrite/expeditions/wilkes_land.html
- 動画(日本語)「IODP Expedition 318 Special Report Japan Clip」
 - ✓ Science Gallery, Kochi University | Facebook で公開中
 - ✓ <http://www.facebook.com/pages/Science-Gallery-Kochi-University/100250546733190>
- 動画(英語)「IODP Expedition 318:Wilkes Land」
 - ✓ YouTube で Week Report7 編, 総集編, 予告編等公開中(提供: Ocean Readership).
 - ✓ “IODP Wilkes Land” で検索



Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 335-336 (2012) 42–51



Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

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



The overdeepening hypothesis: How erosional modification of the marine-scape during the early Pliocene altered glacial dynamics on the Antarctic Peninsula's Pacific margin

Philip J. Bart ^{a,*}, Masao Iwai ^b

^a Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University, Howe Russell Complex E235, Baton Rouge, La, USA

^b Department of Natural Environmental Science Kochi University, Akebono-Cho 2-5-1, Kochi 7808520, Japan

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 7 February 2011
 Received in revised form 4 June 2011
 Accepted 10 June 2011
 Available online 17 June 2011

Keywords:
 Antarctic Peninsula
 Early Pliocene
 Overdeepening
 Warm water intrusion
 Grounding event
 ODP Leg 178

ABSTRACT

A new synthesis of diatom assemblage data from Ocean Drilling Program (ODP) Leg 178 suggests that the Pacific margin of the Antarctic Peninsula underwent a transition from a shallow shelf to an overdeepened shelf in the early Pliocene. This modification of the marine-scape was due to a relatively brief interval of erosion begun at 5.2 Ma. The erosion was caused by high frequency advances of a super-inflated Antarctic Peninsula Ice Sheet (APIS). The frequent advances of the higher elevation ice sheet were a consequence of abundant moisture delivered to the region as the Polar Front migrated southward. By 5.12 Ma, ice streams incised foredeepened glacial troughs into basement on the inner shelf. Sediment eroded from the inner shelf was transported through cross-shelf troughs and deposited in large trough-mouth-fan depocenters on the upper slope. Overdeepened shelf conditions became widespread as troughs widened and intra-trough banks beveled. By 4.25 Ma, trough-mouth-fan construction ceased and subsequent advances of the APIS have been infrequent. We propose that the reduced frequency of grounding events signaled the transition to a modern foredeepened and overdeepened shelf. We hypothesize that a new glacial dynamic emerged in the early Pliocene because overdeepening led to accelerated heat exchange between the ocean and APIS in two ways. Firstly, the overdeepened shelf required that a larger area of the grounded ice sheet's marine terminus be in contact with the ocean. Secondly, erosional deepening of the outer shelf was equivalent to lowering a shelf edge sill that permitted frequent and voluminous intrusion of warm circumpolar deep waters that upwell in the region. The resultant accelerated melting at the APIS marine terminus, caused the super-inflated APIS to deflate on the mainland, which further decreased the possibility that grounded ice could advance on the overdeepened shelf.

置換基の電子的効果：Hammett 則の展開

理学部化学・応用化学コース 藤山亮治

有機化学において、構造と反応性との関係を明らかにすることは重要な問題の一つとなっている。反応性の定量理論は、分子軌道法などに基づいた非経験的理論からの理論化学的類推と、経験的事実から導かれる実験的法則に基づいた有機化学的類推がある。経験的な理論の基礎を為すものの一つが直線自由エネルギー関係式である。今回は、直線自由エネルギー関係式の代表的な式、Hammett 式の適用例と発展を紹介する。

歴史的に見れば、1930年代、英国では Robinson が、脂肪族および芳香族カルボン酸の酸解離定数の大きさの順序を基に、いろいろな置換基の電子的効果の伝わり方、大きさの順序を分類して、有機化学反応を整理し、“有機電子論”をまとめた。さらに Ingold は種々のデータを用いて、“有機電子論”を発展させた。対象となる反応物で官能基と他の基の配置が決まれば、化学反応が生じる位置や方向を推定するには十分であることから、化学者が化学反応や合成計画を直感的に扱うには便利な理論であった。しかしながら、有機電子論は置換基の電子的効果を定性的に考えているにすぎない。

一方、米国では、Hammett が、カルボン酸誘導体、アミンの反応速度の速度定数の対数と、相当するカルボン酸、アミンの解離定数の対数との間に直線関係があることから、1937年に Hammett 式 $[\log (K/K_H) = \rho\sigma]$ を提出している。この関係式は置換基の電子的効果を一步進めて定量化したものである。この式は、有機化学における平衡や反応のみならず、物理化学的データ、金属錯体の生成平衡や反応速度、酵素反応や薬理作用などに広く適用されている。置換基という有限の大きさの構造変化が連続的な微小変化とはいえないので、このような経験的事実から導かれた関係式は近似的である。しかし、その有用性は大きい。また、適用限界を明確にすることが大きな意味を持っている。

オリジナルの Hammett 式によって多くの反応が整理され、反応の種類によって系統的な直線性からのずれが見られた。これらの結果から、反応の種類によって、多様な置換基定数が提案された。しかし、反応の種類ごとに異なる置換基定数が必要となって統一性がない。置換基効果を統一的に解釈する試みとして、電子的効果が誘起効果と共鳴効果からなり、これらの効果が反応の種類によって変化すると考えて、誘起効果と共鳴効果を分離した拡張 Hammett 式へと

展開された。

(時間が許せば) 最後に拡張 Hammett 式を応用した筆者の研究を紹介したい。

○Robinson, Ingold(有機電子論)



○Hammett式

$$\log(K_X/K_H) = \rho\sigma \quad \text{または} \quad \log(k_X/k_H) = \rho\sigma$$

σ : 置換基定数 \Rightarrow 置換基の固有の値

$$\sigma = \log(K/K_H) \quad \text{in } 25^\circ \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{H}(0.00) \quad p\text{-CH}_3(-0.17) \quad m\text{-NO}_2(0.71)$$

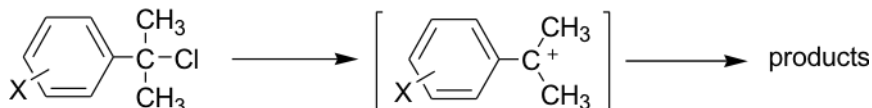
ρ : 反応定数 \Rightarrow 反応の種類, 反応条件に依存

置換基定数の多様性

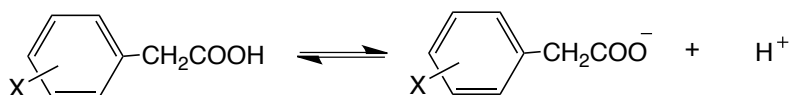
σ^-



σ^+



σ^0



湯川-都野式(誘起効果と共鳴効果の分離)

$$\log(K_X / K_H) = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta\sigma_R^+)$$

LSFE式 (ベンゼン系以外の系)

$$\log(k_X/k_H) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$$