



Title	Autoradiographyで観察した氷の中の不純物の偏析
Author(s)	水野, 悠紀子; MIZUNO, Yukiko; 黒岩, 大助 他
Citation	低温科学. 物理篇, 27, 41-51
Issue Date	1970-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18100
Type	departmental bulletin paper
File Information	27_p41-51.pdf



Autoradiography で観察した氷の中の不純物の偏析*

水野悠紀子・黒岩大助

(低温科学研究所)

(昭和44年7月受理)

I. ま え が き

一般に氷は、その融液である水から凍結するとき、結晶格子の内部に異物質を取り込まない。溶解性不純物を含む水溶液を凍結させても、不純物は、液相、または、固相の析出物となって結晶粒界、または、結晶粒の内部に偏析されるか、さもなければ、表面に排出される。多くの物質に普通にみられる固溶体も、氷のばあいには、形成されにくいといわれている。不純物の氷の中における、偏析のようすは、氷の成長速度、溶液の濃度、溶質と氷の間の物理化学的作用などによってちがう。例えば、天然の海で、海水ができる場合には、濃縮された塩分が、純氷と考えられる薄い板状の氷と氷との間に、膜状、または、細胞状の液体析出物 (brine film, brine cell, または、brine pocket ともいう) として取りこまれる。また、Harrison¹⁾は、アルコールのような溶質でも、高濃度の液体で満たされた毛管、または、細胞として偏析することを観察した。溶液が濃ければ、以上のように、溶質の偏析の過程を、顕微鏡で調べることも比較的容易である。しかし、溶質の濃度が非常に低いときに、溶質がどのように氷の中に偏析されるかを観察することは難しい。しかし、放射性物質を溶質として用いれば、極端にうすい濃度の溶液から凍結した氷でも、その中にある微量な溶質の偏析状態を、写真乾板の上にとらえることができる。氷のいろいろな物理量、ことに誘電率や、電気伝導度は、不純物が、微量あっても敏感に変わる。それゆえ、微量不純物の偏析の研究は、氷の物性自体の解明に寄与すると考えられる。

不純物として、 Na^{22}Cl と、 HCl^{36} の二種類の放射性同位元素化合物を用いた。これらの化合物を、それぞれ、 $1.68\sim 3.36\times 10^{-6}\text{ g/l}$ 及び、 $3.16\sim 6.32\times 10^{-3}\text{ g/l}$ の濃度で不純物として含む水を凍結させ、できた氷の中の不純物の分布状態を、Autoradiography によって調べた。放射性化合物は、同じ組成の非放射性化合物と、化学的性質が変わらない。よって、この実験で得られた結果は、そのまま、普通の NaCl , HCl を微量に含んだ氷のばあいにあてはまる。不純物の偏析のし方は、凍結速度によって大きく変わる。それで種々の異なる条件の下で凍結させた。

II. 実験方法

1. Autoradiography について

Autoradiography は、放射線の写真作用を利用して、放射線源の位置を定める方法であ

* 北海道大学低温科学研究所業績 第977号

る。すなわち、放射性物質から放出される放射線が、写真乳剤膜を感光させるために、その位置の決定が可能になる。例えば、この実験の場合のように、放射性食塩を含む氷を、平らな表面の板に削り、1図bのように、その一面に写真乾板を密着させると、放射性食塩中の Na^{22} から放出される β 線が、写真乾板を感光させる。氷の中での β 線の飛程は、実質的にきわめて短かいから、写真乾板を感光させるのは、表面近くに偏析した食塩だけである。氷の内部の偏析状態をみるには、氷の板を更に削って新しい面を出せばよい。こうして、 Na^{22}Cl が、氷の中の、どこに、どんな形で分布しているかが乳剤膜の感度と、分解能の限界内で、忠実に乾板に写しとられる。操作や、乾板の種類によって、Autoradiographyは、三種類ほどあるが、上に述べたのは、そのうちで、操作が最も簡単な圧着法である。

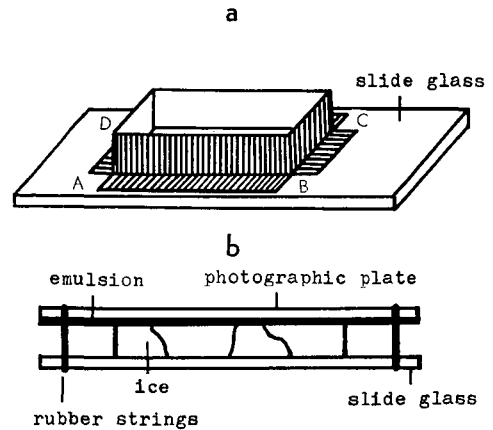
2. 試料の作製と濃度

スライドガラスの上に、1図aのように、金属の接着テープで枠を作る。大きさは、 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 、または、 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ で1~2 ccの水が入る程度の深さのものである。折り曲げた枠の框、AB, BC, CD, DAがスライドガラスに密着しているので、水が漏れることはない。テープで作った簡単な枠状の容器は、その大きさを自由に調節できる点で便利である。また、その中に、少量の水を入れて凍結させた後、周りのテープをはぎ取れば、スライドガラスの上に残った氷が、そのまま試料として使える。

Na^{22}Cl や HCl^{36} は、アンプル入りの水溶液として購入された。アンプルに一定量の蒸留水を入れて、濃度既知の稀薄水溶液を作る。その少量を、注射器を用いて、実験用容器の中に入れる。これを低温実験室で凍結させ、氷の試料とした。

試料の不純物濃度は、使用する放射性物質のエネルギーや半減期、および、乾板の感度などを考慮して決めなければならない。しかし、 Na^{22} や Cl^{36} の乾板に対する感度など、具体的な参考資料がないので、不純物濃度を、経験的に決めた。 Na^{22}Cl の半減期は、2.6年で、比較的短い。したがって、放射能も比較的強く、2~3日の露出で十分検出可能な感光度を得るには $1.68 \sim 3.36 \times 10^{-6} \text{ g/l}$ の濃度で十分であった。これは、放射能濃度にすれば、5~10 mCi/lに相当する。一方、 HCl^{36} の半減期は、 3.2×10^5 年で非常に長い。それで、濃度を Na^{22}Cl の場合の約2000倍の $3.16 \sim 6.32 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ にした。それでも、放射能濃度は、0.1~0.2 mCi/lにしかなかった。したがって、 HCl^{36} を不純物とした場合には、それ程稀薄な溶液とはいえない。

放射性物質を含む大きな氷塊の一部分から小さな試料を切り出すと、試料の損失が大きくなり、削屑や、切屑の中に含まれる放射性物質の処理も厄介である。この点で、上記の実験用容器は便利である。しかし、1~2 ccの少量の水を凍らせると、一般に大きな結晶粒を持った



第1図 a) 氷の試料を作るための容器
b) 圧着法による Autoradiography の試料と乾板の位置を示す模式図

試料を作ることは難しい。多くの場合、水は、かなり過冷却してから急速に凍結するからである。このようにして凍結した氷は、1 mm 以下の小さな結晶粒でできたものになり、多くの気泡も含んでいる。しかし時には、かなり大きな結晶粒をもつ、気泡のない透明な水ができることもある。容器の側面を断熱材で覆って、まわりから凍結するのを防ぐようにし、 -5°C の低温室でゆっくり凍結させた。数 mm の大きさの結晶粒の氷ができたばあい、それを試料として選んだ。表面をマイクロームで削り、更に柔い布でみがいて鏡面になるようにした。乾板との密着を良くするためには、表面をできるだけ平らにする必要があるからである。このように成形された試料の表面に、Autoradiograph 用乾板 (Fuji ET-2E)、または、工業用 X 線フィルムを、図 1b のように、乾板の乳剤膜と表面が接するように置き、輪ゴムでおさえて密着させる。この操作は、暗室用光源の下でおこなう。乾板と密着した試料は、周りからの昇華を防ぐために、ポリエチレンで包み、更に、暗箱に入れて、数日間放置する。この間に β 線による感光がおこなわれるわけである。一定の露出期間 (2~5 日) が終ると、乾板から試料を離して現像し観察する。数日間、氷と密着させた乾板の膜面は、氷に完全に付着していて容易に離れないことがある。このような時、無理をして離そうとすれば、乾板の乳剤膜に傷を付けてしまい、よい記録を得ることができない。乾板に刺激を与えないように、また、試料の表面を融かしてしまわないように、指先でわずかな熱を与えて、乾板を静かに、試料表面から離すようにした。

もしも、このようなとき、氷の表面が融けると、融け水が乾板を濡らす。そのまま放置しておくと、カブリの原因となるので、すばやく濾紙で吸い取らねばならない。

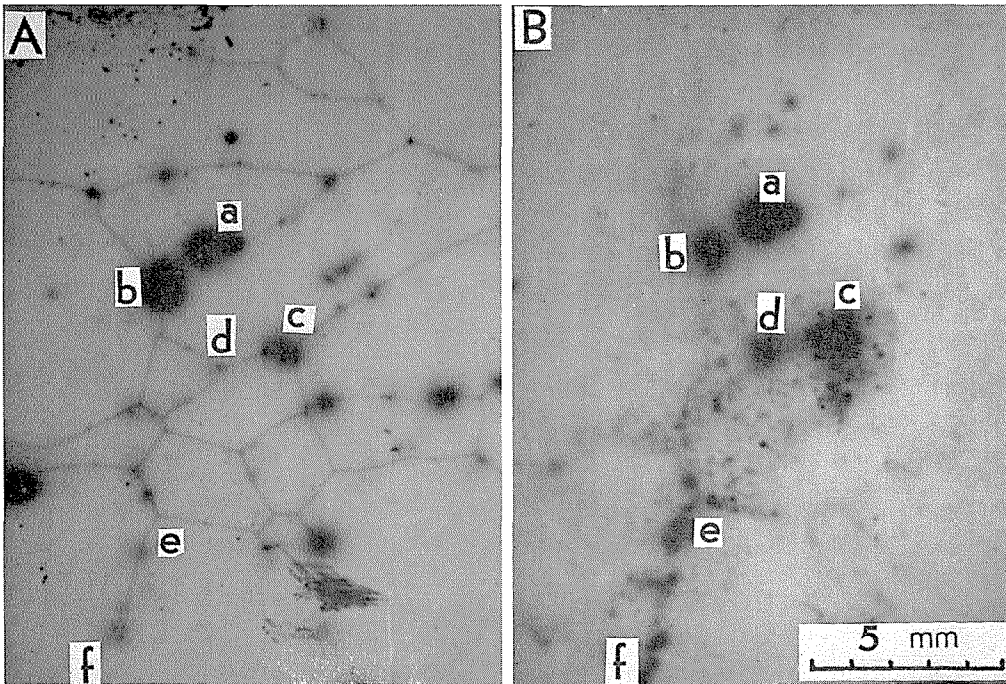
III. 実験結果

1. 凍結速度が小さい場合の不純物の偏析

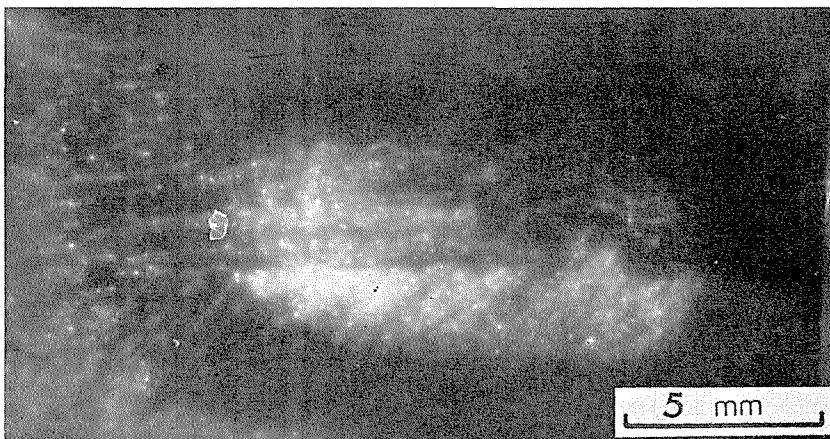
第 2 図は、 Na^{22}Cl を不純物とした場合の、Autoradiograph である。溶質の濃度は、 $1.94 \times 10^{-6} \text{ g/l}$, (6.6 mCi/l) で、通常の天然水よりもはるかに低い。2 cc の水を、II の 2 で述べた方法でゆっくり凍結させて得られたもので、ほとんど気泡を含まない透明な結晶である。マイクロームで表面を削り、厚さを約 0.5 mm にした。その表面に乾板を密着させて、 -15°C の低温実験室で 2 日間露出して得られたものが、第 2 図 A である。この図で、黒い線、および、斑点が Na^{22}Cl の存在を示している。これから、まず、 Na^{22}Cl が結晶粒界に沿って、線状に析出したことがわかる。特に大きな斑点、a, b のところには気泡が見られた。放射性物質は、気泡の表面にも析出したわけである。また、結晶粒界が 3 本ないし 4 本会合する部分、c, d も強く感光しているので、そのような場所に Na^{22}Cl が多く析出していたことが知られる。しかし、顕微鏡でこの黒い斑点が見られる会合部を注意して調べても、特に、固形または液状の析出物は見られなかった。

第 2 図 B は、同じ試料であるが、A 図の Autoradiograph を取った後、約 30μ だけ削って出した新しい面の Autoradiograph である。露出期間は 2 日で、A 図の場合と同じである。B 図において、結晶粒界への溶質の偏析は、全体として A 図程明瞭な線となっては表われていない。しかし、A 図で見られなかった c, d, e で囲まれた場所に新たな感光が見られる。

更に、A 図において明瞭な 1 本の線、e, f として記録された結晶粒界が、B 図ではより強く感光された太い線 e, f として現われた。これは、30 μ 表面を削ったために、内部にあった放射性物質が表面に顔を出したためである。斑点、a, b, c, d と記したところは、A, B 両図でほとんど同じ場所が感光している。この場所では、表面に対して垂直方向に溶質が並んで偏析したと考えられる。すなわち、もしも、表面に対して完全に垂直に交わるような結晶粒界面があ



第 2 図 A) Na^{22}Cl を溶質とした氷の Autoradiograph。黒い点と線は溶質が偏析している場所を示す
B) 氷の表面を更に約 30 μ 削ってだした新しい面の Autoradiograph



第 3 図 凍結様式を変えて作った氷の中の Na^{22}Cl の偏析を示す。
白い部分に Na^{22}Cl が存在している

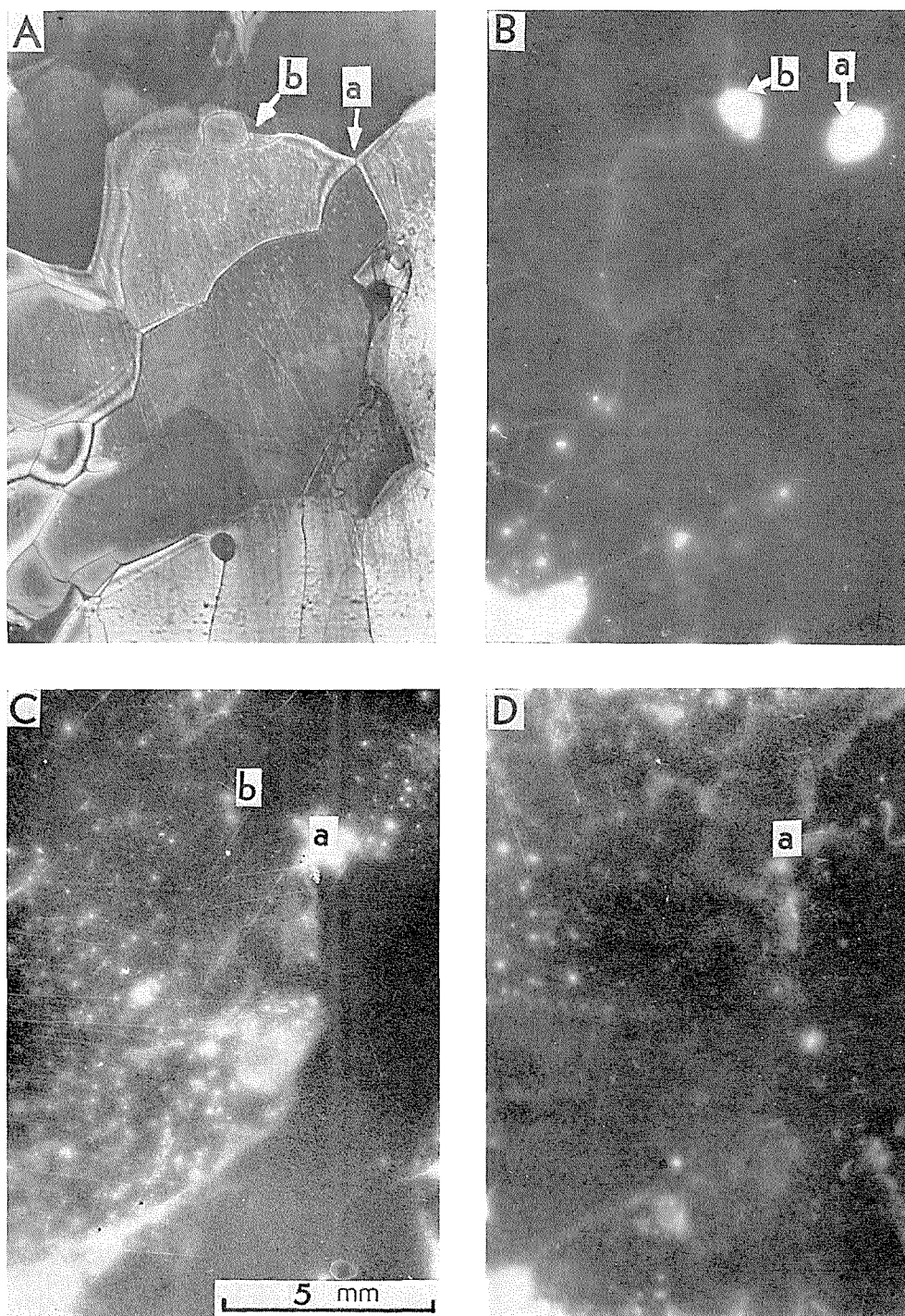
れば、表面に平行に切り出したどの面の Autoradiograph にも同じ位置に線状に感光した像が表われるであろう。また試料表面に、これと直角に交わっていない結晶粒界面が顔を出していると、その部分は、明瞭な1本の線とはならず、片側がぼやけた、幅広い線として記録されるであろう。乾板と、放射性物質の間隔が同じで、膜面が β 線の到達距離内にあれば、1枚の Autoradiograph に記録された感光濃度は、そこに存在する放射性物質の量に比例すると考えてよいであろう。氷の中で、 Na^{22} から放出される β 線の最大飛程を求めると、約1.8 mmになる。従って乾板からこの距離内にある Na^{22}Cl は乾板を感光することになるが、実際には、乾板の感度と露出時間にも関係するので、飛程内にある全ての β 線が Autoradiograph に記録されることにはならない。放射性物質が飛程内にある場合でも乾板との距離が増せば、氷による β 線の吸収のために放射線の強度は減少する。その変化のし方は、乾板との距離が大きくなるにつれて大きく、最大飛程の近くでは距離が2倍になれば、放射線の強度は1/100のオーダーまでおちる。このことから、感光に寄与する放射性物質は、乾板のごく近くにあったとすることができる。A, B 両図で輪郭がはっきりしない斑点が、ところどころに見られるが、これらは、表面に露出してはいないが、表面近くにある Na^{22}Cl による黒化とみることができ。第2図 A, B から、溶質のほとんどは、結晶粒界、または気泡の周りに偏析していると考えられる。

2. 凍結様式を変えた場合の偏析の仕方

第3図は、 $1.94 \times 10^{-6} \text{ g/l}$ の Na^{22}Cl の水溶液を、第1図 a に示した容器に入れ、 -5°C の低温室で次のようにして凍結させた氷の Autoradiograph である。予め冷却しておいた金属の塊を、容器の一側面に接触させる。そうすると、凍結はその側面から急速に始まる。凍結が2~3 mm 進んだとき、金属の塊を離すと、やがてこの一方向の成長はとまる。ただ、凍結前線の一部で樹枝状成長が続く。そして、容器の全周から、一様にゆっくり中心に向う凍結が始まり、最後に中心部が気泡の多い氷となって凍結が終了した。第3図は、そのようにして得られた氷の試料の Autoradiograph である。図の中で、白い部分が Na^{22}Cl が偏析しているところである。この図を見ると、金属を当てたために急速に凍結した左の部分と、最後に凍結が終了した中央部の気泡の多い氷との間に、多くの溶質が含まれていることがわかる。また、急速な凍結によって、中心に向って伸びた樹枝状晶に沿っても、溶質が線状に並んで偏析している。図の上下、および右側に広がる黒い部分は、ゆっくり成長した氷の部分である。ここには、ほとんど溶質の存在は認められないし、また、気泡もほとんど含まれていない。この図の中で、最も強く感光しているのは中心部分である。これは、結晶化に伴って水と氷の界面に追い出された溶質が、最後に凍結した中心部分に集められたことを示すものである。この図から、次のことがいえるであろう。すなわち、凍結がこの実験で使用したような、極端に濃度の低い水溶液中で進行する場合でも、結晶成長速度が大きいと、溶質のあるものは結晶の中に巨視的な包含物として捕えられる。しかし、凍結速度が小さい場合には、溶質はほとんど氷結晶の中に偏析されることはない。

3. 化学的腐蝕面の Autoradiograph

本節では、2 塩化エチレンで化学的に腐蝕した氷の表面の Autoradiograph について述べる。第4図 A は、 Na^{22}Cl の稀薄溶液 ($1.94 \times 10^{-6} \text{ g/l}$) をゆっくり凍結させた氷の偏光写真であ



第4図 化学的に腐蝕した氷の表面の Autoradiograph

- A) 偏光写真
- B) 乾板による Autoradiograph, 主に結晶粒界に沿って溶質が析出している
- C) 1% Formvar 溶液による化学的腐蝕後の表面の Autoradiograph, X 線フィルムを使用
- D) 表面を数 10μ 削って, 化学的腐蝕をおこなった面の Autoradiograph

り、同図 **B** はその同じ試料の Autoradiograph である。この氷は、ところどころに気泡を含んでいたが、ほとんどが 5 mm 以上の大きさの結晶粒からなる透明な結晶であった。**B** 図で、白い線、または斑点の部分が Na^{22}Cl の偏析を示している。**B** 図では、左下に見られる白い斑点をのぞくと、ほとんどが図 **A** の結晶粒界に対応している。図中 **a**, **b** と記したところは、極端に強い感光を受けた部分であり、溶質の偏析が集中的におこっていることを示している。これらの場所は図 **A** からわかるように、3 本または 4 本の結晶粒界が一点に集まった部分である。

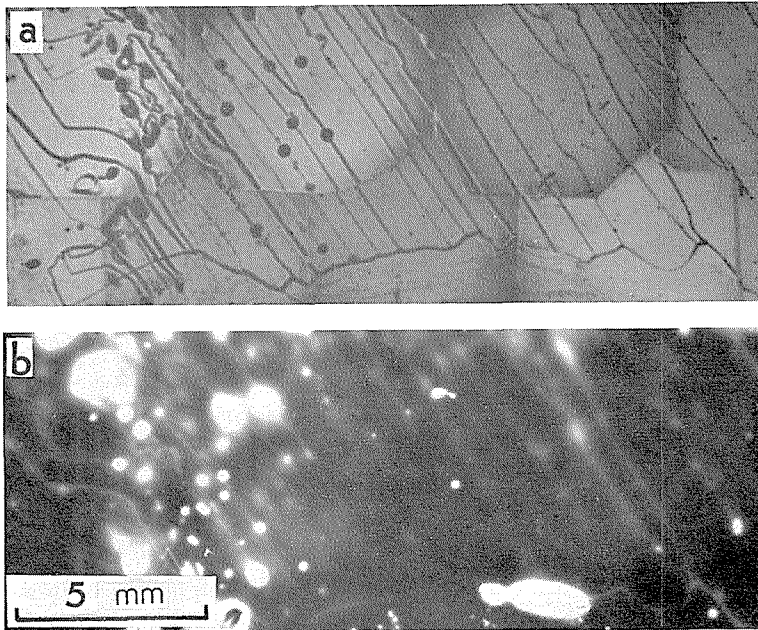
第 4 図 **B** の Autoradiograph をとった後の表面に、1% の Formvar の 2 塩化エチレン溶液を塗ると、腐蝕のため結晶粒の表面にピットが現われる。しかし、ピットは、全ての結晶粒に一様には現われない。非常に多くのピットが見られる結晶粒と、ほとんど現われないものがある。溶媒である 2 塩化エチレンが蒸発したあとには、Formvar の膜が残るが、この膜を除去したあとの腐蝕面の Autoradiograph が 4 図 **C** である。この写真は、 β 線に対する感度を上げるために、乳剤膜として乾板の代りに X 線フィルムを使用したもので、解像力は **B** 図よりも悪い。しかし、図中 **a**, **b** と記した点は、4 図 **A**, **B** における **a**, **b** 点にそれぞれ対応すると考えてよいであろう。しかし、**B** 図で見られた結晶粒界は、あまり明瞭に現われていない。これは多分、腐蝕によって粒界が深く掘れ込み、粒界に偏析していた Na^{22}Cl が膜面と接触できなくなったためであろう。しかし、**C** 図では左半分の部分に多くの白い斑点が認められる。ここは腐蝕液をかけたとき、エッチピットがたくさん現われた場所である。このような白い斑点は、**B** 図では見られなかったが、化学的な腐蝕によって氷の内部にあった微少な析出物が、表面に出現したためと考えるべきである。光学的には、1 つの結晶粒とみられる結晶の内部にも溶質が分散して偏析していることをうらずけるものであろう。写真 **C** は、**B** とは違って β 線に対して感度のよい X 線フィルムを使用した。したがって、**B** 図の場合に検出できなかった粒子まで検出した可能性もある。しかし、2 塩化エチレンの化学的腐蝕作用により、氷の表面が融けて放射性溶質が表面に露出したためと考える方がより確からしい。乾板の解像力が悪いために、レプリカにとられたエッチピットと Autoradiograph の斑点とを、1 対 1 に対応させることは困難であったが、腐蝕によってエッチピットが多く生ずる部分には溶質が小さな粒子となって偏析していたと考えることはできるであろう。4 図 **D** は、同じ試料の Autoradiograph であるが、**C** の実験の後、表面を約 $30\ \mu$ 削って新しい面を出し、1% Formvar 溶液で腐蝕した後にとったものである。**B** および **C** 図の **a** 点に相当する部分には、やはり溶質の偏析を認めることができる。更にここで、**C** 図と比べて注目しなければならないことは、 $30\ \mu$ だけの厚さを減じただけで、溶質の偏析の分布図が全く異なった様相を呈してしまった点である。

図 **C** で多くの斑点が現われていた部分に、図 **D** ではほとんど斑点はない。しかし別の新しい領域に溶質の偏析を示す感光がみられる。これらのことから、結晶粒の内部に溶質微粒子が析出する場合でも、決して一様には溶質微粒子が分布していないことがわかる。このことは更にこのあと 5. 節にのべる実験でもあきらかになる。

4. 結晶亜境界への溶質の偏析

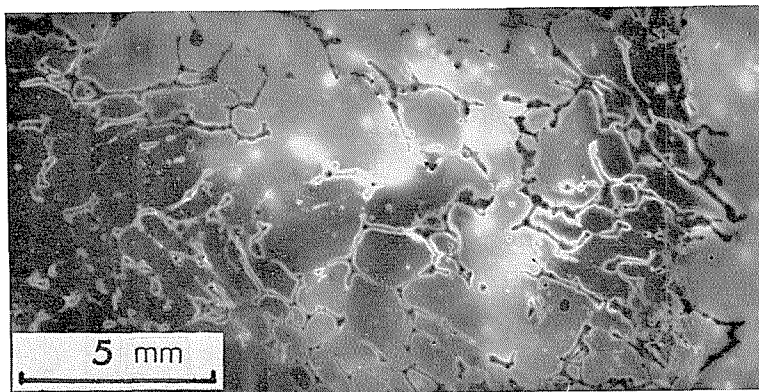
1~2 cc の少量の溶液でも、非常によい条件のもとでは、全体が光学的には一見単結晶とみられるような凍結をすることがある。5 図 **a** は、たまたまそのようにしてできた結晶を、偏

光でみたものである。結晶全体にわたって、結晶軸の違いによって生ずる偏光の色の著しい違いや濃淡は観察されなかった。しかし、しばらく低温実験室の中に放置しておいたら、この写真に見られるような境界線が表われた。したがって、この線はいわゆる結晶亜境界と考えてよいであろう。この試料は、 HCl^{36} の水溶液から凍結させた。放射能濃度は 0.2 mCi/l であるが、半減期が 3.2×10^5 年と非常に長いので、不純物濃度としては約 $6.3 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ もある。これは、オーダーとして 10^{-4} 規定に相当するもので、 Na^{22}Cl を使ったこれまでの試料に比べて、溶質濃度は非常に高い。第5図 **b** は、 -15°C で露出したその表面の Autoradiograph である。試



第5図 HCl^{36} 溶液の凍結でできた大きな単結晶水

- a) 試料の偏光写真。斜めの筋は、結晶亜境界と考えられる
 b) 溶質 (HCl^{36}) が、亜境界に沿って析出している



第6図 昇華面の Autoradiograph 結晶粒界が幅の広い帯になっている。白いところが感光部分である

料の厚さは約0.2 mmである。図 **a** に見られる平行な亜境界に沿って、溶質が偏析していることは明らかである。亜境界をはさんで相となる結晶粒の間の、結晶学的配位の差は非常に小さい。それにも拘わらず偏析がおこった。結晶粒界での不純物の析出は、相となる結晶粒の相対的な方位の差の大小にはあまり関係がないように思われる。図 **b** 図、左に見られる大きな斑点の集まりは、図 **a** 図との比較で気泡によるものであることがわかる。このように大きな気泡は、結晶内部に一種の表面を作っているからこの気泡の表面に、溶質が析出したとしても不思議ではない。図 **a** と図 **b** の2枚の写真を比べてみると、気泡が接近して存在しているところでは、1対1の対応をつけることが難しいものもある。これは気泡の周囲の溶質濃度の高い部分が重なり合って一つの大きな斑点として感光されたと考えてよいであろう。この Autoradiograph の結果から、溶質の偏析に際しては結晶間の相対的方位の大小は、凍結速度の大小程には大きな意味を持たないと考えられる。

5. 昇華面の Autoradiograph

これまでに示してきた Autoradiograph は、氷の表面を平らに仕上げたあとすぐ露出を開始して得られたものである。従って、それぞれの図に見られた偏析の分布図は、結晶の任意の切断面で溶質がどのように分布しているかを示すものである。これに反し、氷を低温室内に放置し、表面を十分昇華させたあとで、その面の Autoradiograph を取れば、昇華層全体に含まれていた溶質の積算された分布を知ることができるであろう。図6は、そのような昇華面の Autoradiograph である。試料は溶質濃度 $1.68 \times 10^{-6} \text{ g/l}$ の Na^{22}Cl 溶液を凍結させたもので、ほとんど2 mm以下の小さな結晶粒からなる多結晶氷である。表面をマイクロームで平らにしたあと、 -5°C の低温室に2日間放置して、表面から自由に昇華させたものである。この時間内に昇華した氷の厚さは、約 $500 \sim 600 \mu$ と推定することができた。このように長時間昇華させた面の結晶粒界は、非常に深くほれ込んでいて、肉眼でもはっきり認めることができる。第6図を見ると、全体が白くなっていて、そこに Na^{22}Cl の偏析がうらざけられる結晶粒と、ほとんど偏析を認めることのできない結晶粒とがあることがわかる。昇華し去った氷の内部に存在していた Na^{22}Cl は、結晶粒子の表面にとり残されると考えることができる。従って、全く感光していない結晶粒には昇華層の中にも、 Na^{22}Cl の偏析はなかったと考えてよいであろう。Itagaki²⁾ は、昇華しつつある氷の表面におかれた微粒子が、表面内で移動して集合体をつくることを観察した。図6の中央部に広がる点状、または雲状の感光部分は Na^{22}Cl 分子が移動して、そのような集合体を形成したのかも知れない。しかし、大体において昇華層に存在していた溶質は、氷の表面に対し、垂直方向にのみ移動し、それを Autoradiograph に忠実にあらわしたと考えてよいであろう。

氷を不飽和蒸気圧の空气中で昇華させると、結晶粒界が優先的に昇華して深い溝を形成する。図6に見られる粒界の Autoradiograph が第 III 章の1~4節に示した粒界のそれと異なっていることは注目しなければならない。

すなわち、図2および図4で見られた偏析の分布図では、粒界が1本の線となっているのに対して、この図ではほとんどの粒界が感光されていない黒い帯となり、その帯を縁どるように白い感光部分がある。更に、粒界が3つ以上集まった点は、黒い三角形または円として感光

せずにとりのこされている。昇華した結晶粒界の Autoradiograph が、なぜこのように中心部が感光されないか、ということの説明することは難しい。氷が昇華した後、粒界や会合点に偏析した Na^{22}Cl が、粒界の溝や穴の表面に沿ってとり残されるとすれば、写真乾板と密着していない場合でも、粒界全体が感光してもよさそうに思われる。しかし、この写真を見ると、偏析した溶質が氷の表面の粒界の縁に集められたと考えるのが適当のようである。中谷他³⁾は、雪の結晶の上に置かれた粉末が、昇華に伴って移動して、一部分に集められることを観察し、粉末が移動する推進力は表面に液体の膜があるためであるという結論を導いた。

食塩が、 -21.2°C より高い温度で氷と共存するときは、brine film の形をとるので、同じような機構で溶質が粒界の縁に集められたと考えれば、乾板に接している粒界の縁だけが非常によく感光されても不思議ではない。粒界の白い線の間隔は、結晶粒界の幅を示すと考えてよいであろう。

IV. ま と め

微量の不純物を含む水溶液を凍結させるときに、不純物が氷の中にどのような偏析のし方をするかを Autoradiography によって調べた。

不純物には、 Na^{22}Cl と HCl^{36} を選んだが、主に使ったのは Na^{22}Cl である。それは、半減期の関係で、数日間の露出で適当な感光度の Autoradiograph を得るのに、 HCl^{36} は 1 l 中に数 mg 必要であるのに対して、 Na^{22}Cl は、1 l 中に μg のオーダーで十分であり、はるかに稀薄な溶液にすることができたからである。

不純物は、主として結晶粒界および結晶内に包含された気泡の表面に偏析する。しかし、同一の試料を化学的に何度か腐蝕して Autoradiograph をとると、結晶粒の内部にも不均一に偏析していることがわかった。よくいわれているように、偏析の分布は、凍結速度によって非常に違う。われわれが実験に使用したような、極端に稀薄な溶液のばあいでもこの点では同じであった。凍結速度が小さいと、溶質はほとんど粒界に沿って析出するか、または前進する水と氷の界面に伴われて外に押し出される。しかし、光学的には観察できないような、小さな包含物として、結晶粒内にもとり込まれる。また、急速に凍結させた場合には、溶質は大きな粒の形で結晶粒内部に包含されてしまう。

ここで得られた結果は、あくまでも使用した乾板の感度と、解像力の限界内で解釈しなければならない。けれども、Autoradiography によって、非常に微量な不純物が結晶化の過程でどのような場所に偏析されてゆくかということ、ある程度知ることができたと考える。

文 献

- 1) Harrison, J. D. 1965 Solute transpiration pores in ice. *J. Appl. Phys.*, **36**, No. 1, 326-327.
- 2) Itagaki, K. 1966 Particle migration on ice surface. *In Physics Snow and Ice, Part 1* (H. Ôura, ed.), Inst. Low. Temp. Sci., Sapporo, 233-246.
- 3) Nakaya, U., Hanajima, M and Muguruma, J. 1958 Physical investigations on the growth of snow crystals. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. II*, vol. 5, 101-106.

Summary

Segregation of chemical impurity in ice formed from very dilute solutions was observed autoradiographically, using radioactive Na^{22}Cl or HCl^{36} as the β -raytracer. The concentrations of radioactive Na^{22}Cl used in our experiments were $1.68\sim 3.36\times 10^{-6}$ g/l ($5\sim 10$ mCi/l). The solute concentration of such a small value was still sufficient to be recorded by the β -rays emitted from radioactive solute segregated in ice for a given exposure time (2~5 days). In the case where HCl^{36} was used as tracer, it was necessary to increase the concentration to $3.16\sim 6.32\times 10^{-3}$ g/l, because of the long half-life time of HCl^{36} .

A small quantity of water (1~2 cc) containing the radioactive solute was put in a shallow container (Fig. 1 a) and frozen in a cold room. The ice plate thus made was thinned carefully with microtome to the desired thickness (0.2~2 mm), and the shaved surface was polished and smoothed with a fine clean cloth. In a dark cold room, the sensitive emulsion of photographic plate was brought into contact with the ice surface, and the contact was secured by fastening the photographic plate and the ice together with weak rubber strings (Fig. 1 b). After several days, the photographic plate was removed carefully from the ice surface and was developed by a highly sensitive X-ray film developer.

The following results were obtained; 1) The mode of segregation of radioactive solute depended primarily upon the crystallization velocity. Even in the case where very dilute solution was used, when the ice was grown rapidly, the solute particles were entrapped between the ice lamellae developed in the form of dendrites, but no segregation was observed in those parts of ice that were crystallized very slowly. 2) In ice grown at a moderate velocity, the segregation occurred along the grain boundaries, at the cusps of boundaries, and at those points where three grain boundaries met. The segregation was also observed at the surface of air bubbles entrapped in ice. 3) The successive autoradiographs applied to the chemically etched surface of the same specimen revealed that the segregation of solute occurred heterogeneously within grains. The heterogeneous segregation was also shown by the autoradiographs obtained on the sublimed surface of ice.

By this technique of autoradiography, the locations or sites of segregation were exactly identified, although it was impossible to determine the quantities of solute, as is where it was segregated.