

## 9718 中国、新疆ウイグル自治区の砂漠域に自生する胡楊の切り口に見られる生物起源の塩類鉱物、胡楊鹼の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性

助成研究者：矢吹 貞代 (理化学研究所 表面解析室)  
 共同研究者：岡田 昭彦 (理化学研究所 表面解析室)  
                   常 青 (農林水産省 国際農林水産業研究センター)  
                   樊 自立 (中国科学院 新疆生物土壤沙漠研究所)  
                   赤木 右 (東京農工大学 農学部)

### [はじめに]

胡楊 (*Populus diversifolia*) は、中国西北部に位置する新疆ウイグル自治区の砂漠周辺域、特に河川の氾濫原に広く分布している楊柳科楊属の高大な喬木である。胡楊の裂けた部分や機械的損傷を受けた部分から出てくる樹液は固まると白い結晶質の塊を作る。これは、胡楊鹼 (poplar salt) と呼ばれ、多量の重炭酸ナトリウムを含むことから、食品の加工や石鹼の製造、医薬品などに使われているが、現地の状況から、科学的なアプローチは殆どなされていなかった。我々は、胡楊鹼の生成機構および胡楊の耐塩生理特性を解明するために、タリム盆地輪台およびジュンガル盆地奎屯において胡楊鹼、樹皮表面に付着していたヤニ状分泌物、根、茎、葉の搾汁についての成分分析と胡楊鹼の構成塩類鉱物の同定を行った。

### [結果]

胡楊鹼の成分は、陽イオンとしてナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、陰イオンとして炭酸、重炭酸および塩素イオンからなる。胡楊の根、樹皮、葉の搾汁について pH を測定したところ、いずれもほぼ中性で、これらの搾汁中には炭酸、重炭酸イオンは含まれていなかったが、幹に付着していた半固体のヤニ状の分泌物は、すでに多量の炭酸、重炭酸イオンを含み、アルカリ性を示す。搾汁の陽イオン濃度は陰イオン濃度を大きく上回り、不足する陰イオンは有機酸によって補われていると思われる。

同定された塩類鉱物は、タリム盆地輪台から採取した胡楊鹼について、重炭酸ソーダ石  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、カリ岩塩  $[\text{KCl}]$ 、ペイリサイト  $[\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、アイテライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3]$ 、方解石  $[\text{CaCO}_3]$  であり、ジュンガル盆地奎屯の胡楊鹼については、ゲイリュサック石  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、モノハイドロカルサイト  $[\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、方解石  $[\text{CaCO}_3]$ 、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、ダイピング石  $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、ランスフォルダイト  $[\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、ナーコライト  $[\text{NaHCO}_3]$ 、ナトライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ 、サーモナトライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、カリ岩塩である。

### [考察]

胡楊鹼を形成する炭酸イオンの起源として、以下のようなものが考えられる。

- (1) 地下水中の炭酸イオンを吸収する。
- (2) ある種の有機物が分解して、炭酸塩あるいは重炭酸塩を作る。
- (3) 樹液が分泌され空気にさらされたとき、樹液に含まれる有機酸が分解し、過剰のアルカリ、アルカリ土類金属が空気中の炭酸ガスを吸収する。

我々の実験結果は、(3)の可能性を示唆するものであるが、(2)の可能性も否定できない。



## 9718 中国、新疆ウイグル自治区の砂漠域に自生する胡楊の切り口に見られる生物起源の塩類鉱物、胡楊鹼の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性

助成研究者：矢吹 貞代 (理化学研究所 表面解析室)  
 共同研究者：岡田 昭彦 (理化学研究所 表面解析室)  
 常 青 (農林水産省 国際農林水産業研究センター)  
 樊 自立 (中国科学院 新疆生物土壤沙漠研究所)  
 赤木 右 (東京農工大学 農学部)

### 1. 研究目的

中国西北部、新疆ウイグル自治区においては、タリム盆地、ジュンガル盆地等の内陸盆地の中心部に広がる広大な砂漠地域を擁している。周辺山地から供給される水は、流出口がなく、夏期の高湿高乾燥の条件下にあつて激しい蒸発作用を受け、塩類濃度を増し、盆地内のいたるところに塩類の集積が見られる。

胡楊 (*Populus diversifolia*) は、新疆の砂漠周辺域、特に河川の氾濫原に広く分布している楊柳科楊属の高大な喬木である。乾燥地における耐塩性植物はしばしば非常に強い適応能力をしめし、土層から水分とともに大量の塩分を吸収し、これを枝葉中に蓄えたり、塩腺と呼ばれる毛孔から塩分を分泌するなどして、植物体の塩分のバランスを調節している。このため、土壌中の塩濃度が比較的高い状況下においても成長することができる。胡楊もこのような耐塩性植物の一つであり、地下水中のアルカリ金属の重炭酸塩を吸収し、枝や葉に蓄積すると言われている。胡楊の裂けた部分や機械的損傷を受けた部分から出てくる樹液は固まると白い結晶質の塊を作る (Fig. 1)。これは、胡楊鹼 (poplar salt) と呼ばれ、多量の重炭酸ナトリウムを含むことから、食品の加工や石鹼の製造、医薬品などに使われているが、現地の状況から、科学的なアプローチは殆どなされていなかった(夏、1978)。

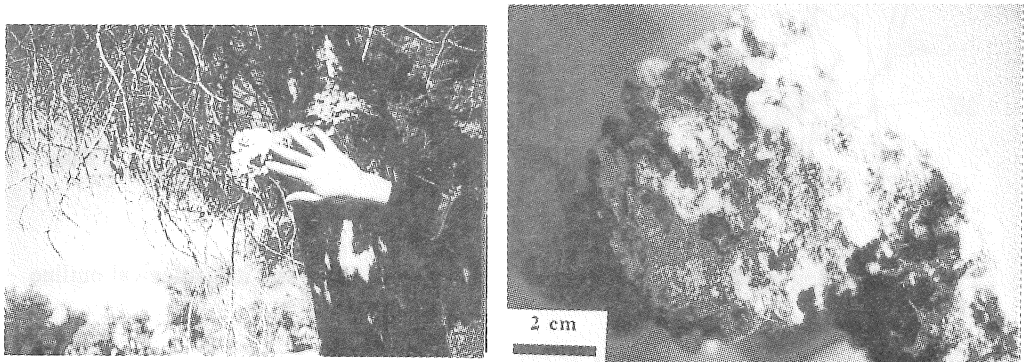


Fig. 1 Poplar salt at a cut section of a branch of *Populus diversifolia* in Luntai, NW China

本研究の目的は、胡楊鹼について化学的、鉱物学的アプローチを行い、最終的には、胡楊鹼の生成機構を解明し、胡楊の耐塩生理特性を解明することにある。この目的を達成するため、1997年度は、現地において、胡楊鹼、胡楊樹液、胡楊の各部位(根、茎、葉など)を採取し、胡楊鹼の成分分析、構成塩類鉱物の同定を行った (Yabuki et al., 1997)。

## 2. 研究方法

中国新疆ウイグル自治区、タリム盆地輪台(以下、輪台と称する)およびジュンガル盆地奎屯(以下奎屯と称する)地区において胡楊鹼、胡楊樹液、胡楊の各部位の採取を行った (Fig. 2)。

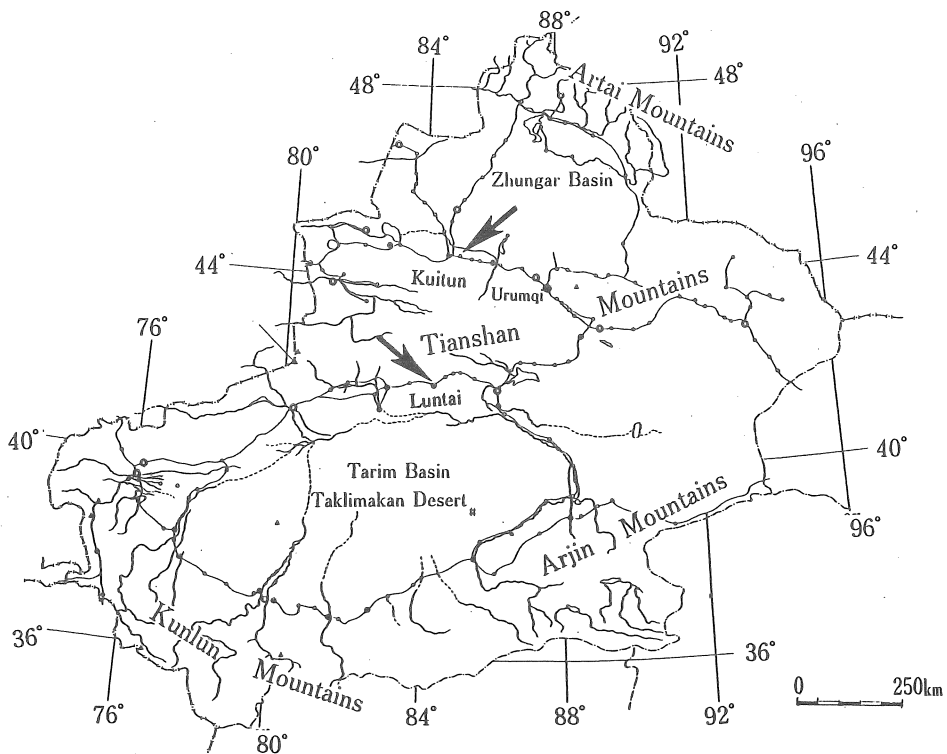


Fig. 2 Sampling location of poplar salt in Xinjiang, NW China and its geological outline

成分分析は、以下の様に行った。すなわち、陽イオン (Na, K, Mg, Ca) をICP発光分光分析 (日本ジャーレルアッシュ ICAP575-II)、陰イオン (Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>) をイオンクロマトグラフィ (島津 HIC6A)、炭酸、重炭酸含量はアルカリ度測定 (硫酸による滴定) により求めた。

鉱物の同定は、実体顕微鏡下で、各構成鉱物を選別し、デバイ法にによって鉱物種の同定を行った。試料は細いガラス棒(径約0.1ミリ)の先端に固定し、直径114.6ミリのガンドルフィカメラを使用して、X線回折線をフィルム上に撮影した。銅の対陰極を使用し、ニッケル箔フィルターを通して単色化した銅のK $\alpha$ 線による回折パターンとJCPDSの粉末回折データと比較して鉱物種の同定を行った。

鉱物の形態、微細構造および産状の観察には、走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-840)を用い、微小部分の元素分析は、エネルギー分散型X線分析装置(LINK AN1000)を用いた。また、電子線マイクロアナライザ(島津EPMA-1600)による、元素マッピングと定量分析を行った。胡楊鹼を形成している塩は殆どが炭酸塩であるため、炭素を含めた元素分析と形状の観察、元素マッピングを行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 化学分析

輪台、奎屯から採取した胡楊鹼および、樹皮表面に付着していたヤニ状の半固体の分泌物、根、樹皮、葉の搾汁について、陽イオン、陰イオンを分析した。結果をTable 1に示す。

Table 1 Anion and cation concentration of poplar salt, half-dried secretion and fresh juice

Sample	pH	Anion and cation concentration (meq/kg)									
		CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K	T.C.*	T.A.*
Poplar salt from Luntai in Tarim Basin											
Water soluble salt	9.0	3400	3420	13	2571	11	210	7122	3551	10894	9404
Poplar salt from Kuitun in Zhungar Basin											
Water soluble salt	9.0	339	846	1	6	22	191	437	621	1271	1190
Sulfuric acid soluble salt		1243	2944	-	-	2191	954	671	1164	4980	4187
Half dried secretion of <i>Populus diversifolia</i> from Kuitun in Zhungar Basin											
Water soluble salt	9.0	1737	1085	0	346	126	5	2609	1419	4159	3168
Sulfuric acid soluble salt		2300	910	0	365	426	418	3034	1640	5518	3575
Fresh juice of <i>Populus diversifolia</i> from Kuitun in Zhungar Basin											
		Anion and cation concentration (meq/L)									
Leaf	6.5	-	-	5	7	10	5	3	11	29	12
Skin	6.5	-	-	-	10	22	25	33	47	128	10
Root	7.4	-	-	12	20	37	49	32	65	183	32

\* T.C., T.A.: Total Cation, Total Anion

輪台の胡楊鹼は殆どが可溶性であり、陽イオンの大部分はナトリウムとカリウムが占め、少量のマグネシウム、カルシウムを含む。陰イオンは、ほぼ等量の炭酸、重炭酸イオンからなり、塩素イオンの含有量も多い。これに対し、奎屯の胡楊鹼は、不溶性成分が多く、陽イオンとして、カルシウム、マグネシウム含量が大きい。主な陰イオンは炭酸、重炭酸イオンであり、塩素イオン濃度は、輪台の胡楊鹼に比較するとかなり低い。また、幹に付着していた半固体のヤニ状の分泌物は、すでに多量の炭酸、重炭酸イオンを含み、アルカリ性を示すことがわかった。ヤニ状分泌物を採取した胡楊の根、樹皮、葉を採取し、搾汁について pH を測定したところ、いずれもほぼ中性であった。また、これらの搾汁中には炭酸、重炭酸イオンは含まれていない。搾汁の陽イオン濃度は陰イオン濃度を大きく上回り、不足する陰イオンは有機酸によって補われていると思われるが、試料採取から分析までに時間が経過していたことと、夏期の採取のため、輸送途中でかなり高温となり、搾汁の発酵が認められたため、有機酸の分析は行わなかった。

### 3.2. EPMA による元素マッピングと定量分析

輪台から採取された胡楊鹼について EPMA による元素マッピングを行った。Fig.2 に反射電子線像をしめす。図中、S で示した白色部分は元素マッピングで K, Cl に対応し、カリ

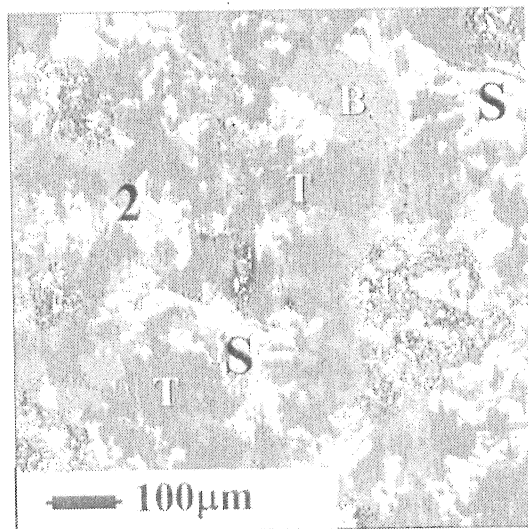


Fig. 2 Backscattered electron image of poplar salt from Luntai. T: Trona [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], B: Baylissite [ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] S: Sylvite [KCl], 2: Na:Ca:C=1:1:2 phase

岩塩[Sylvite KCl]相である。また、T で示した暗い部分は Na, C に対応し、胡楊鹼の主成分である重炭酸ソーダ石 [Trona  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]相である。B で示した灰色の相は、K, Mg, C からなり、X 線解析の結果、希産蒸発岩であるベイリサイト [Baylissite  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]に対応することがわかった。この他 position2 で示した Na, Ca, C からなる相、K, C にもみ対応し、炭酸カリウムあるいは重炭酸カリウムからなると思われる相が存在する。

これらの各相の定量分析を試みた。標準試料として、EMPA 用として装備されている NaCl (Na),

$\text{CaCO}_3$  (Ca, C),  $\text{MgO}$  (Mg),  $\text{KCl}$  (K, Cl)を用いて分析を行ったところ、炭素の定量値がかなり低くでた。試料は非常にもろい、微小な結晶の集まりであるため、標準試料との差が炭素

のような超軽元素の測定値には大きく利いてくるものと考えられる。そこで、既に組成の判っている重碳酸ソーダ石を炭素とナトリウムの標準として用いたところ、炭素の定量値は増加したが、ナトリウムはEPMA用標準を用いた時とあまり変動がないことが判った。しかも、定量値の全量はほぼ100%となり、信頼できる値が得られたと思われる (Table 2)。

Table 2 The results of quantitative analysis by using EPMA

Position	1	2	3*	4	5	6	7	8
	Baylissite		Trona	Baylissite				
	Mol(%)							
CO <sub>3</sub>	42.6	55.4	40.0	50.0	50.9	42.5	31.5	34.0
Na	1.5	21.4	60.0	4.7	23.8	3.0	8.4	0.0
Mg	22.9	1.1	0.0	9.1	0.2	20.8	4.5	0.0
Cl	0.3	0.3	0.0	1.5	0.8	1.0	6.9	1.0
K	32.6	1.3	0.0	3.7	2.3	32.7	38.4	64.0
Ca	0.0	20.5	0.0	30.9	22.1	0.0	10.3	0.0

Standards used are as follows C, Na: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Mg: MgO, K, Cl: KCl, Ca: CaCO<sub>3</sub>

### 3.3. 胡楊鹼を形成する塩類鉱物

胡楊鹼を形成する塩類鉱物は、方解石以外は植物起源の鉱物としては報告例のないものであるが、無機的過程によっても、報告例が稀な希産鉱物である。以下に、輪台、奎屯の胡楊鹼に見られる塩類鉱物の詳細を述べる。

#### 3.3.1 重碳酸ソーダ石 [Trona Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]

輪台の胡楊鹼においては、主要な鉱物であり、微細な結晶 (10 ミクロン前後) が集まって、胡楊鹼を形成している。ナトリウムイオンは全て、重碳酸ソーダ石として析出する (Fig.3)。内陸の塩湖の蒸発によって最後に析出し、岩塩の結晶の間をみたしていることが多い。炭酸ソーダ工業の重要な天然原料であるため、古くから採掘が行われている。

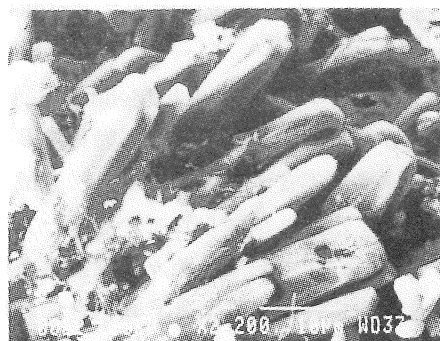


Fig. 3 Trona in poplar salt from Luntai

### 3.3.2 ベイリサイト [Baylissite $K_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ ]

輪台の胡楊鹼中で、重碳酸ソーダ石、カリ岩塩に次ぐ主要鉱物で、無色の微細結晶の集合体 (数十ミクロンから数百ミクロン) (Fig. 4) として存在する。人工的には早くから合成されていたにもかかわらず、1976年まで、天然における存在が確認されなかった希産塩類鉱物である (K. Walenta, 1976)。Walenta はスイスアルプスの Grimsel においてカコウ閃緑岩とアプライトの交差する割れ目に、グリムゼライト (カリウム、ナトリウム、ウラニル炭酸塩)、方解石、モノハイドロカルサイトおよび未知のカリウム、マグネシウム炭酸塩と共存するカリウム、マグネシウムの炭酸塩を見だし、ベイリサイトと名付けた。カリウムは長石に由来するものとしている。

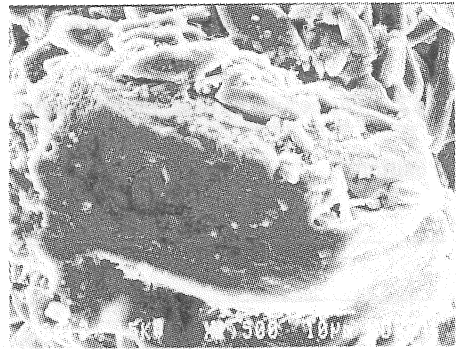


Fig.4 Baylissite in poplar salt from Luntai

### 3.3.3 アイテライト [Eitelite $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$ ]

輪台の胡楊鹼中では、存在度の低い鉱物であるが、他の塩類鉱物に比べて、結晶が大きいのと、水に殆ど溶解しない性質から、顕微鏡下で判別される。アイテライトは、Eitel & Skalikes によって 1929 年に合成され、その後、1955 年に天然の存在が確認された希産塩類鉱物であり、天然における存在は Milton et al. (1955) による報告例だけである。

### 3.3.4 ゲイリュサック石 [Gaylussite $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$ ]

ゲイリュサック石は奎屯の胡楊鹼中にもっとも多く見られる塩類鉱物であり、一般に、樹液が固化した樹脂の中に 100 ミクロンほどの正方形の結晶として存在する。ゲイリュサック石は、炭酸湖にみられる重碳酸ソーダ石の塩鉱床中にピルソナイト [ $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ ] と共存して析出することが知られているが、胡楊鹼中にはピルソナイトは見つかっていない。

### 3.3.5 モノハイドロカルサイト [Monohydrocalcite $CaCO_3 \cdot H_2O$ ]

ジュンガル盆地の胡楊鹼中に、微細結晶の集合体として存在する。モノハイドロカルサイトは、非常に不安定な鉱物であり、合成されたものは、速やかに結晶水を失って、アラレ石に変化することが知られている。一方で、天然のモノハイドロカルサイトは空気中で乾燥させても安定であり、徐々に結晶水を失って、方解石になる。マグネシウムが存在すると結晶の安定性がより大きくなるといわれている。胡楊鹼中のモノハイドロカルサイトも、試料採取から同定までに数ヶ月を要しているが安定している。



### 3.3.6 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

奎屯で採取した胡楊鹼中の主要塩類鉱物の1つであり、その特異な板状結晶 (Fig. 5) から、容易に判別できる。カリウム、マグネシウムの複塩としての  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は1930年から知られているにもかかわらず、天然においては未だ存在が確認されていない塩類鉱物である。胡楊鹼中の  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の化学分析値、結晶学的データは合成物と良い一致を示す (Stephan et al., 1972; Fernandes et al., 1988)。

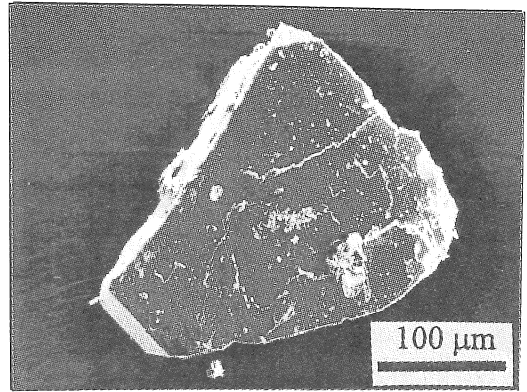


Fig. 5  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in poplar salt from Kuitun

### 3.3.7 ダイピング石 [ $\text{Dypingite } 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]

奎屯の胡楊鹼においてはダイピング石は、しばしば、胡楊の樹皮表面に付着する白い微細結晶としてみられる。ダイピング石も又希産塩類鉱物であり、1970年に、蛇紋岩—マグネサイト鉱床中に見いだされた報告例がある。

### 3.3.8 ランスフォルダイト [ $\text{Lansfordite } \text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]

希産塩類鉱物ランスフォルダイトは、飴色の結晶として、未知の  $\text{K-Mg-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  相と共存する (Fig. 6)。ランスフォルダイトは、低温鉱物として知られ、EDX-SEM による観察や、顕微鏡下の観察中にも、結晶水をうしない、ネスケホン石 ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) に変化する。

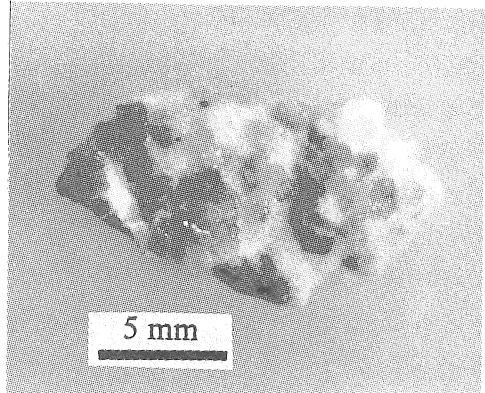


Fig. 6 Lansfordite in poplar salt from Kuitun

### 3.3.9 ナーコライト [ $\text{Nahcolite } \text{NaHCO}_3$ ]、ナトライト [ $\text{Natrite } \text{Na}_2\text{CO}_3$ ]、サーモナトライト [ $\text{Thermonatrite } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

奎屯の胡楊鹼中には、ナトリウムの炭酸塩、重炭酸塩としてナーコライト、ナトライト、サーモナトライトが見つかるが、輪台の胡楊鹼の主要塩類である重炭酸ソーダ石は存在しない。

### 3.3.10 カリ岩塩 [ $\text{Sylvite } \text{KCl}$ ]

輪台、奎屯両地区の胡楊鹼に共通して見られる塩類鉱物 (Fig. 7) で、塩素イオンは全てカリウムとともに、カリ岩塩を作っていて、ナトリウムとカリウムは同じ相に共存しない。タリム盆地の胡楊鹼は塩素含有量が高く、カリ岩塩は主要塩類鉱物の1つであるが、ジュ

ンガル盆地の胡楊鹼の塩素含量がそれほど高くなく、カリ岩塩の存在量も低い。

本来カリ岩塩は海水起源の塩類鉱物であり、内陸塩湖の蒸発残留塩類鉱物には一般にはみられない。胡楊鹼の場合、胡楊の樹液が高濃度のカリウムを含むため、カリ岩塩が析出するものと思われる。海性蒸発残留塩類鉱物の場合には、NaCl (岩塩), KCl (カリ岩塩),  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (カーナル石) 等が析出するのに対し、胡楊鹼においては、岩塩、カーナル石は存在しない。

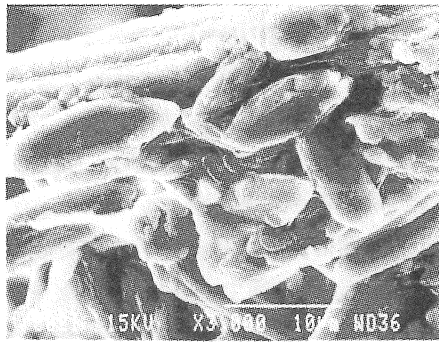


Fig. 7 Sylvite in poplar salt from Luntai

### 3.3.11 方解石[Calcite $\text{CaCO}_3$ ]

方解石も、輪台、奎屯の胡楊鹼に見られる。方解石はバイオミネラリゼーションを代表する鉱物であり、植物起源としてはクワ、シダレヤナギなどの心材、ニレの導管、イラクサの子葉、ラトレアの葉、ヒマワリの種子などに晶出することが知られている(渡部、1997)。しかしながら、胡楊鹼においては、ほんのわずかに存在するにすぎない。

### 3.3.12 塩類鉱物のまとめ

X線回折の結果同定された塩類鉱物をまとめると Table 3 のようになる。すなわち同定された塩類鉱物は、タリム盆地輪台から採取した胡楊鹼について、重碳酸ソーダ石  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、カリ岩塩  $[\text{KCl}]$ 、ベイリサイト  $[\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、アイテライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3]$ 、方解石  $[\text{CaCO}_3]$  であり、ジュンガル盆地奎屯の胡楊鹼については、ゲイリュサック石  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、モノハイドロカルサイト  $[\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、方解石  $[\text{CaCO}_3]$ 、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、ダイピング石  $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、ランスフォルダイト  $[\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、ナーコライト  $[\text{NaHCO}_3]$ 、ナトライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ 、サーモナトライト  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、カリ岩塩である。

このうち、奎屯で採取した胡楊鹼の主要塩類鉱物の1つである  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は、天然における存在が確認されていない鉱物である。炭酸、重炭酸イオンを含む鉱物はこの  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と輪台における重碳酸ソーダ石  $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  のみであり、輪台の胡楊鹼にみられるベイリサイト  $[\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  との関係も合わせて興味深い。

また、胡楊鹼においては、塩素は全てカリ岩塩として存在し、ナトリウム、カリウムを含む鉱物を作らない。

Table 3 Salt minerals observed in the poplar salts of Xinjiang, NW China

Poplar salt from Luntai in Tarim Basin	Poplar salt from Kuitun in Zhungar Basin
Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gaylussite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sylvite KCl	Monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Baylissite $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Calcite $\text{CaCO}_3$
Eitelite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Calcite $\text{CaCO}_3$	Unknown phase composed of $\text{K-Mg-CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Dypingite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Lansfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Nahcolite $\text{NaHCO}_3$
	Natrite $\text{Na}_2\text{CO}_3$
	Thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Sylvite KCl

## 4. 考察

胡楊鹼を形成する炭酸イオンの起源として、以下のようなものが考えられる。

- (1) 地下水中の炭酸イオンを吸収する。
- (2) ある種の有機物が分解して、炭酸塩あるいは重炭酸塩を作る。
- (3) 樹液が分泌され空気にさらされたとき、樹液に含まれる有機酸が分解し、過剰のアルカリ、アルカリ土類金属が空気中の炭酸ガスを吸収する。

この内まず(1)の可能性について検討したい。新疆の砂漠周辺域における河川水、地下水は、pHが7.5から8.5前後、重炭酸濃度が、2から7meq/Lの範囲に入るものが多く、地下水は土壌水、井戸水、湧水をとわず、重炭酸イオン濃度が高い。タリム河河岸の土壌水は、 $\text{HCO}_3^-$ : 7.33,  $\text{Cl}^-$ : 10.09,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 11.67,  $\text{Na}^+$ : 20.94,  $\text{K}^+$ : 0.27,  $\text{Ca}^{2+}$ : 4.74,  $\text{Mg}^{2+}$ : 5.62と重炭酸含量はかなり高い(矢吹他、1996)。しかしながら、胡楊鹼の組成の塩を生成するためには、重炭酸イオンを選択的に吸収する必要があり、このような植物の例がないだけに、理解するのが困難である。(2)のある種の有機物が分解して、炭酸塩あるいは重炭酸塩を作る可能性については、胡楊樹液中のアミノ酸、たんぱく質等の分析を行う必要がある。次に(3)の可能性について検討する。一般に乾燥地における耐塩性植物においては、樹液中のアルカリイオン濃度は無機陰イオン濃度を上回る。過剰のアルカリイオンを有機酸で中和することによって植物体のpHをほぼ中性に保っている。胡楊の搾汁液の分析結果は、陽イオン濃度が陰イオン濃度を大きく上回り、その差は有機酸によって補われていると考えられる。しかしながら、樹液が大気にさらされて、有機酸が分解し、過剰となったアルカリ分が大気中の炭酸ガスを固定するのであれば、乾燥地の他の植物も、同様な植物起源の塩類鉱物を析出することが考えられるが、そのような報告は見られない。胡楊特有の有機酸あるい

はある種の細菌が関与することによる有機物の分解の可能性も考えられる。今年度の実験データから、胡楊の搾汁の pH がほぼ中性で、炭酸イオン、重炭酸イオンを含まないにもかかわらず、樹皮に付着していた半固体のヤニ状分泌物がアルカリ性を示し、炭酸、重炭酸を含んでいることが判明したことから、(1)の可能性は否定され、(3)の可能性が示唆されるが、(2)の可能性も否定できない。

#### 5. 今後の課題

以上の成果を踏まえた今後の研究の課題としては、胡楊鹼形成過程の連続観測が必要とされる。日本国内での研究であれば容易であるこのような観察が、中国の砂漠域においては簡単には実現しない。1998年度は、胡楊樹に人為的に傷をつけて、胡楊鹼の形成過程を観測する予定である。さらに、1997年度にはできなかった新鮮な樹液について、有機酸およびアミノ酸分析を行い、胡楊の樹液が炭酸ガスを固定する機構を解明し、また、不明な点の多い Na-K-Mg-Cl-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 系の相図を明らかにしたい。

#### 6. 文献等

- Eugster H.P. and Smith G.I. (1965) Mineral equilibria in the Searles Lake evaporite, *J. Petrol.* 6, 473-522
- Fernandes, N.G., Tellgren, R. and Olovsson I. (1988) Structure of potassium magnesium hydrogencarbonate tetrahydrate, *Acta Cryst.* C44, 1168-1172
- Milton, C., Axelrod, J. M. and Grimaldit, F. S. (1955) New minerals, reedmergnerite and eitelite associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah, *Am. Min.* 40, 326-327
- Raade, G. (1970) Dypingite, a new hydrous basic carbonate of magnesium, from Norway, *Am. Min.* 55, 1457-1465
- Stephan, G.W., MacGillavry, C.H. and Koch, B. (1972) The molecular and crystal structure of KHCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, *Acta Cryst.* B28, 1029-1031
- Walenta, K. (1976) Baylissit, ein neues Karbonatmineral aus den Schweizer Alpen, Schweiz. *Mineral. petrogr. Mitt.* 56, 187-194
- Yabuki, S., Okada, A., Fan Z.-L. & Chang Q. (1997): Biogenic evaporite from secretion of *Populus diversifolia* around desert area, Xinjiang, Northwestern China, Abstract of 7th Annual V.G.Goldschmidt Conference, Tucson, U.S.A. 223-224.
- 夏 訓誠 (1978) 砂漠の開発と利用、新疆科技衛生出版社
- 渡部哲光 (1997) 「バイオミネラリーゼーション」東海大学出版会
- 矢吹貞代、岡田昭彦、上田晃、樊自立、常青 (1996) : 中国新疆砂漠域における陸水中の塩類構成イオンの挙動、*沙漠研究*、5、195-216

**Poplar salt, biogenic minerals found at the cut section of *Populus diversifolia* around desert area, Xinjiang, NW China  
-Its formation mechanism and physiological features of salt tolerance-**

Sadayo Yabuki, Akihiko Okada (The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)),  
Qing Chang (Dept. Environmental Science, Kumamoto Univ.),  
Zi-Li Fan (Xinjiang Inst. Biol. Pedol. Desert Res., Chinese Academy of Sciences) and  
Tasuku Akagi (Fac. Science, Tokyo Univ. Agric. Tech.)

**Summary**

*Populus diversifolia* is a halo-tolerant plant forming a predominant vegetation on the flood lands in desert peripheries in Xinjiang, NW China. A white-colored, massive salt material named "poplar salt" is produced at the mechanically damaged parts as well as the cut section of branches. We made chemical and mineralogical approach to the poplar salts from Luntai in Tarim Basin and from Kuitun in Zhungar Basin.

[Chemical composition]

The results of chemical analysis show that dominant anions are carbonate and bicarbonate in both samples but dominant cations are quite different. In poplar salt from Luntai, sodium and potassium are dominant cations and most salts are soluble. On the contrary, poplar salt from Kuitun contains calcium as dominant cation, then followed by potassium and magnesium and sodium. This means main salt minerals are not easily soluble.

[Mineralogical study]

X-ray diffraction analysis and elemental analysis by EPMA suggest the existence of following evaporite minerals. trona [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], sylvite [ $\text{KCl}$ ], baylissite [ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], eitelite [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ], calcite [ $\text{CaCO}_3$ ] in poplar salt from Luntai and gaylussite [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], monohydrocalcite [ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], calcite [ $\text{CaCO}_3$ ],  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dypingite [ $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], lansfordite [ $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], nahcolite [ $\text{NaHCO}_3$ ], natrite [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ], thermonatrite [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], sylvite in poplar salt from Kuitun.

[The origin of carbonate and hydrogen carbonate of poplar salt]

There are three possibilities about the origin of carbonate and hydrogen carbonate ions of poplar salt: 1. *Populus diversifolia* takes carbonate and hydrogen carbonate ions from groundwater and secretes them from its salt glands. 2. Some organic compounds decompose to carbonate or hydrogen carbonates. 3. When secreted sap is exposed to the air, organic acid is decomposed and the excess alkaline and alkaline earth elements absorb carbon dioxide from the atmosphere. Our experimental results support the third possibility as the most likely origin, but the second one cannot be totally excluded.