

助成番号 9914

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：樊 自立(中国科学院新疆生態与地理研究所)

季 方(中国科学院新疆生態与地理研究所)

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胡楊鹼(poplar salt)と呼ばれる炭酸、重炭酸塩からなる白い結晶質の塊を作る。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、胡楊鹼の生成機構を解明し、胡楊鹼を形成する植物起源の塩類鉱物について詳細な検討を行うことにある。1997年度より研究助成を得て、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。その結果、胡楊鹼は従来考えられているような、ナトリウムの重炭酸塩のみからなるものではなく、多種類のアルカリ・アルカリ土類金属の炭酸、重炭酸塩を含むことが明らかになった(Yabuki et al., 1997)。しかも、これらのアルカリ・アルカリ土類金属の炭酸・重炭酸塩鉱物は、天然における存在例が殆ど報告されていないものが多く、しかも、これらのアルカリ・アルカリ土類金属の炭酸・重炭酸塩鉱物は、天然における存在例が殆ど報告されていないものが多く、中でも、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物は、天然における存在が確認されていない鉱物であることが判明した。1999年度は、この研究を更に続け、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、合成 $\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ と比較検討することにより構造解析を試みた。

[結果と考察]

X線粉末回折による結晶解析、化学組成、光学特性などから、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と同一であることが判明した。また、赤外吸収スペクトルの結果は、トロナに非常に良く似たスペクトルを示す。示差熱分析の結果は、95℃のところで非晶質化に伴う大きな吸熱ピークを持つ。我々はこのバイオミネラル $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、胡楊鹼を採取した場所にちなんで、奎屯石と命名した。我々の研究結果によると、奎屯石の炭酸、重炭酸イオンは、胡楊が樹液を分泌した後で、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固定することによって形成されたと考えられる。

助成番号 9914

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：樊 自立 (中国科学院新疆生態与地理研究所)
 季 方 (中国科学院新疆生態与地理研究所)
 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、夏期の高温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、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胡楊鹼 (poplar salt) と呼ばれる炭酸、重炭酸塩からなる白い結晶質の塊を作る (夏、1978)。

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、胡楊鹼の生成機構を解明し、胡楊鹼を形成する植物起源の塩類鉱物について詳細な検討を行うことにある。我々は、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。その結果、胡楊鹼は従来考えられているような、ナトリウムの重炭酸塩のみからなるものではなく、多種類のアルカリ・アルカリ土類金属の炭酸、重炭酸塩を含むことが明らかになった (Yabuki et al., 1997)。しかも、これらのアルカリ・アルカリ土類金属の炭酸・重炭酸塩鉱物は、天然における存在例が殆ど報告されていないものが多く、中でも、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物は、天然における存在が確認されていない鉱物であることが判明した。1999年度は、この研究を更に続け、このバイオミネラル $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、胡楊鹼を採取した場所にちなんで、奎屯石と命名し、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、合成 $\text{KD}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ と比較検討することにより構造解析を試みた。

2. 研究方法

2-1 奎屯石 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分離

胡楊鹼中の奎屯石は、無色から、わずかに琥珀色を帯びた数ミクロンから100ミクロンの板状または柱状の結晶で、その特異な形状から顕微鏡下で比較的容易に判別できるため、

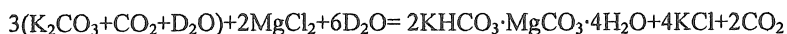
ハンドピッキングにより分離した。

2-2 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ の合成

$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成は、グメリン・ハンドブック (Gmelin, 1939) に従って以下のように行った。即ち、重炭酸カルシウムと塩化マグネシウムをモル比にして 3:1 に量りとり、蒸留水に溶解する。1 日以上放置すると、難溶性の $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶が析出して来る。これを、分離し、冷水にて洗浄する。



$\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ の合成には、 K_2CO_3 を重水に溶解し、炭酸ガスを飽和させた溶液に MgCl_2 を加えた。即ち、以下のような反応を利用した。



合成した $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ について、X 線解析をおこなった。

2-3 X 線解析

奎屯石は微細な塩類鉱物であるため、実体顕微鏡下で鉱物を選別し、デバイ法によって同定を行う方法が適している。試料は細いガラス棒（径約 0.1mm）の先端に固定し、直径 114.6mm または 57.3mm のガンドルフィ・カメラを使用して、Ni フィルターをもちい、CuK α 線による X 線回折線をフィルム上に撮影した。

また、上記合成結晶について、四軸型単結晶自動 X 線回折装置 (ENRAF-NONIUS, CAD-4R) を用いて、単結晶構造解析を試みた。

2-4 奎屯石成分分析

奎屯石の成分分析は、以下の様に行った。すなわち、陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 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_4^{2-} , NO_3^-) 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。

2-5 赤外吸収スペクトル

奎屯石及び合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトルを、FTIR (Perkin Elmer Spectrum 2000) を用いて測定した。スペクトルの分解能は 4cm^{-1} である。

3. 結果と考察

3-1 奎屯石の産状

奎屯石は、蒸発残留塩類鉱物であるゲイリュサック石 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、モノハイドロカルサイト ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ディッピングアイト ($(4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)、ランスフォル

ダイト($MgCO_3 \cdot 5H_2O$)、ナークライト($NaHCO_3$)、ナトライト(Na_2CO_3)、サーモナトライト($Na_2CO_3 \cdot H_2O$)、カリ岩塩 (KCl)、方解石($CaCO_3$)等とともに胡楊鹼を形成している。Table 1 に胡楊鹼を形成する塩類鉱物の一覧をしめす。

Table 1 Salt minerals observed in the poplar salts of Xinjiang, NW China.

Luntai in Tarim Basin	Kuitun in Zhungar Basin
Trona $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	Gaylussite $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$
Sylvite KCl	Monohydrocalcite $CaCO_3 \cdot H_2O$
Baylissite $K_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$	Calcite $CaCO_3$
Eitelite $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$	$KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$
Calcite $CaCO_3$	Unknown phase composed of K-Mg- CO_3 - H_2O
	Dypingite $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$
	Landfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$
	Nahcolite $NaHCO_3$
	Natrite Na_2CO_3
	Thermonatrite $Na_2CO_3 \cdot H_2O$
	Sylvite KCl

3-2 電子線マイクロアナライザによる分析

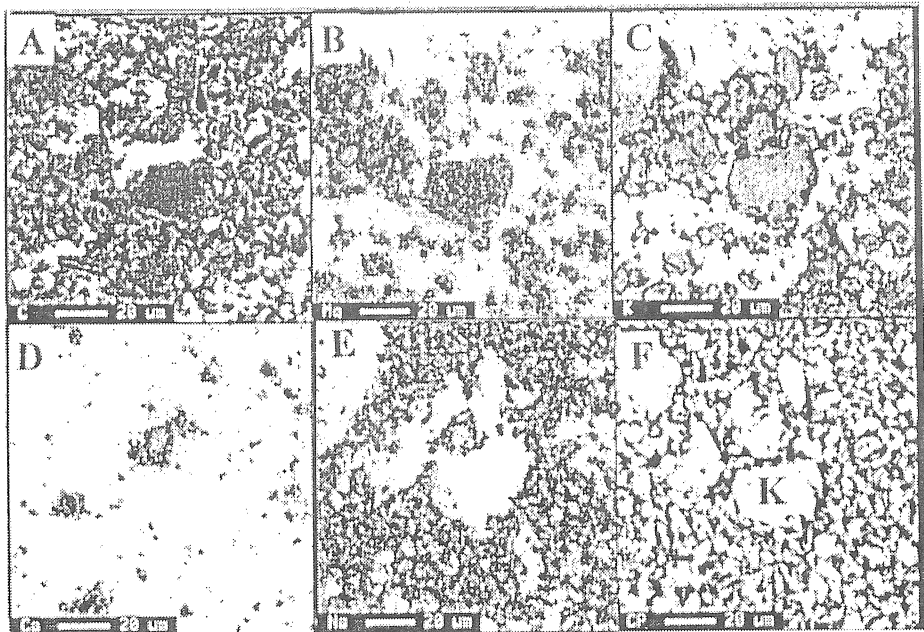


Fig.1 X-ray distribution map of poplar salt
A:carbon, B:magnesium, C:potassium, D:calcium, E:sodium, F:SEM image, K:kuitunite

Fig.2 に胡楊酸の元素マッピングを示す。奎屯石は、マグネシウム、カリウム、炭素に対応し、ナトリウムを含まないため、容易に判別がつく。Fig.1 で興味深いのは、カリウムとナトリウムの分布が完全に逆転していることであり、一般の蒸発塩類鉱物に見られるようにナトリウムの一部がカリウムによって置換されるようなことはない。

3-3 X線回折

Table 1 に、奎屯石の X 線粉末回折の結果をしめす。天然の奎屯石の X 線回折パターンは、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と一致する。単結晶解析も試みたけれど、殆ど全ての天然の奎屯石は、双晶を形成しており、単結晶解析による結晶格子定数を算出することは出来なかった。Table2 に、粉末回折パターンから計算した奎屯石の格子定数と、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の単結晶解析による格子定数をしめす。また、Table 3 には、光学特性をまとめて示す。

Table 1. X-ray powder-diffraction data for kuitunite
Indexed according to the triclinic space group P1

Kuitunite (This work)		$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 24-876)		
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	hkl
6.25	5	6.23	4	1 0 0
5.68	23	5.68	75	1 1 0, 1 0 0
5.03	30	5.02	60	1 0 0
4.67	12	4.66	5	1 1 1
4.29	52	4.28	25	0 1 1
3.62	5	3.62	3	0 1 1
3.49	83	3.48	25	1 2 0, 1 1 0
3.40	62	3.40	20	1 2 1
3.26	33	3.24	17	1 1 1
3.17	60	3.19	10	2 1 0
		3.16	11	2 1 1
2.954	53	2.95	80	2 2 1
2.885	100	2.88	100	0 2 1
2.884	28	2.85	35	2 2 0, 2 0 0
2.698	13	2.70	25	2 0 1
2.671	32	2.67	8	1 1 2
2.525	55	2.52	40	1 2 1
2.468	42	2.47	8	0 2 1
2.383	28	2.38	8	2 1 1
		2.365	30	1 3 1
2.356	68	3.500	30	2 3 1, 2 1 2
2.295	5			2 0 1
2.229	21	2.227	2	2 1 0
2.156	73	2.151	16	1 0 2
		2.147	15	1 2 1, 0 2 2
2.106	10	2.106	6	2 1 1
2.094	80	2.092	10	2 0 2

		2.058	4	1 1 2
2.049	5	2.047	16	0 3 1
		2.042	16	2 3 2
2.025	5	2.020	3	3 3 1, 1 1 2
1.959	8	1.956	2	3 2 2
1.899	8	1.895	12	3 3 0, 3 0 1
		1.855	2	3 3 2
1.829	8	1.827	3	2 3 1
1.787	5	1.786	2	1 1 3
		1.755	2	0 3 2
1.735	8	1.730	4	2 2 3
		1.724	4	3 4 1
1.702	10	1.699	4	1 0 3, 2 4 2
		1.665	5	1 2 2, 1 3 1
1.624	10			2 2 2
		1.612	5	3 1 0
1.600	10	1.599	15	3 1 1
1.581	5	1.576	15	1 3 3
1.558	10	1.558	14	0 4 0
		1.554	14	0 1 3
1.525	5	1.523	2	1 1 3

Table 2. Crystallographic data of kuitunite

$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				
	Natural kuitunite	Synthetic kuitunite	JCPDS 24-0876*	Fernandes (1988)
a	6.715 (8)	6.707 (2)	6.713 (3)	6.697 (1)
b	7.345 (10)	7.332 (3)	7.337 (3)	7.267 (1)
c	5.375 (5)	5.369 (3)	5.364 (1)	5.336 (1)
V	214.2 (4)	214.0 (2)		210.6
α	107.29 (4)	107.3 (3)	108.18 (3)	107.04 (2)
β	107.92 (8)	108.0 (3)	108.92 (3)	107.83 (2)
γ	59.57 (8)	59.6 (3)	59.57 (2)	59.88 (2)
Z	1	1	1	1

*(Stephan, 1970)

Table 3. Optical and physical properties of kuitunite

	this work	Bayliss and Koch (1952)
system	biaxial	biaxial
sign	negative	negative
α	1.430 (2)	1.430
β		1.510
γ	1.542 (2)	1.542
2V	37 (2)	
dispersion	$r > v$	$r > v$
density	1.99 (2)	1.993

3-4 成分分析

顕微鏡下でハンドピッキングにより分離した奎屯石の元素分析結果を Table4 にしめす。元素分析結果からも明らかなように、奎屯石の計算式は、 $K_{0.95}Mg_{0.97}H_{0.98}(CO_3)_{2.9} \cdot 3.98H_2O$ となり、 $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ とよく一致する。

Table 4 Chemical analysis of kuitunite

	weight %		moles/100g		mole proportions	Theor. weight %
Mg*	9.28	Mg	9.28	0.38	0.97	9.48
K*	14.59	K	14.59	0.37	0.95	15.24
CO ₃ **	23.92	CO ₃	23.92	0.40	1.02	23.40
HCO ₃ **	23.51	CO ₃	23.12	0.39	0.98	23.79
		H	0.39	0.39	0.99	
H ₂ O***	28.12	H ₂ O	28.12	1.56	3.98	28.10
Total	99.41		99.42			100.00
H***	3.49					3.54
C***	9.38					9.37
O						62.38

* Magnesium and potassium were determined using ICP emission spectrometry.

** CO₃ and HCO₃ were determined by titration using H₂SO₄

*** H₂O was calculated from the H content estimated by elemental analysis

3-6 示差熱分析

奎屯石の示差熱分析結果を Fig.2 に示す。室温から 500°C までする間に、3 回 (95°C、397°C、435°C) の吸熱反応と、1 回 (339°C) の発熱反応をしめす。室温から 110°C までに、約 30% の減量があり、そのご、序序に 52% まで減量する。

110°C で測定した X 線回折結果は、完全な非晶質に変化する。即ち、奎屯石は、100°C 近くで結晶水を失うことによって、完全に非晶質化する。

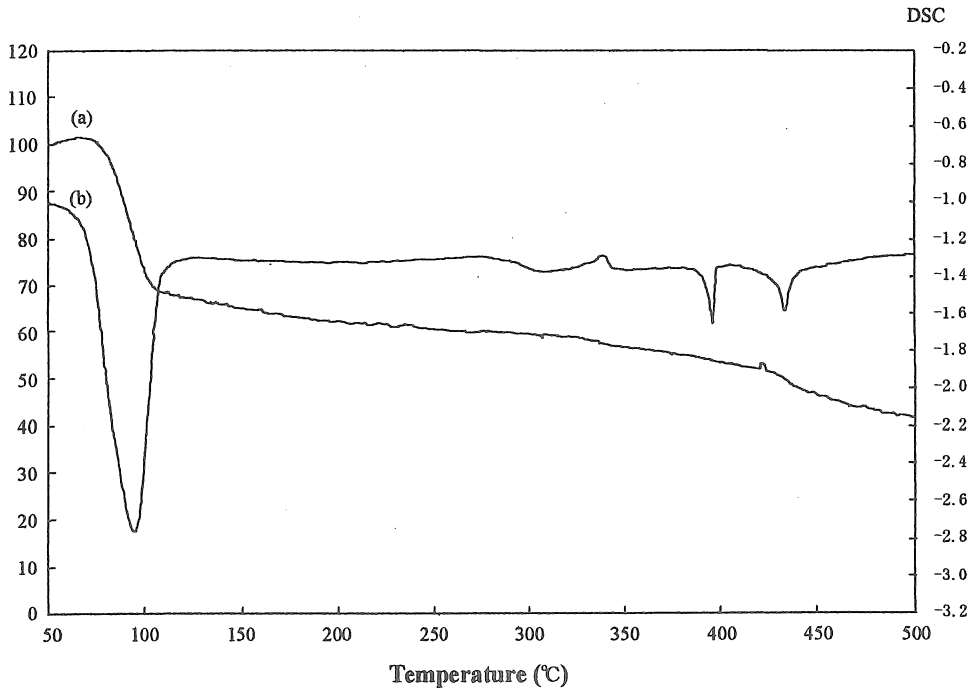


Fig.2 Thermal analysis of kuitunite (5°C/min)

a: DTA curve of kuitunite b: TGA curve of kuitunite

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

前報で述べたように、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は胡楊鹼中の主要塩類鉱物の1つで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(矢吹他, 1999; Yabuki et al., 1998)。炭酸、重炭酸を含む鉱物は $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、トロナ [$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]、ペークシャイデライト [$3\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$] のみであり、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の結合状態に関する情報が非常に不足している。我々は、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトルを解析することによって、結晶中の HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の結合状態の解析を試みた。天然の奎屯石の赤外吸収スペクトルは、合成 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とよい一致をしめし、また、トロナとよく似たスペクトルを示す(Fig. 3)。解析結果をまとめて Table 10 に示す。

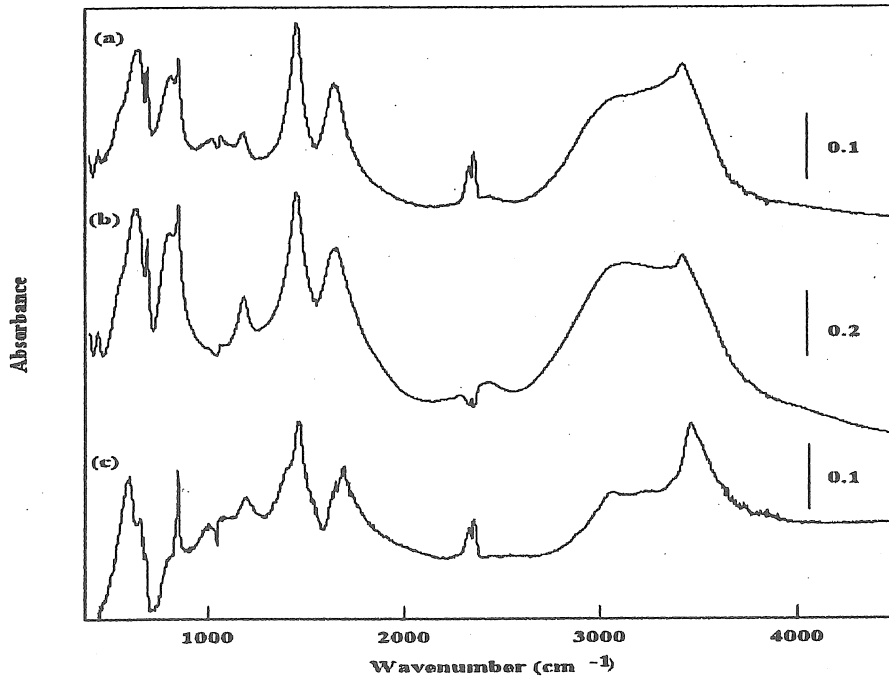


Fig.3 Infrared absorption spectra of kuitunite
 a: natural kuitunite, b: synthetic $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ c: trona separated from poplar salt of Luntai

Table 10. Assignment of Vibration Frequencies of Infrared Spectra

Position of Absorption Bands (cm^{-1})						Assignment
Kuitunite natural	Kuitunite synthetic	Trona natural	Trona*	MgCO_3^{**} literature data	KHCO_3^{**}	
3413.79	3413.79	3485.29	3530			OH stretch
3080.45	3137.93	3102.94				OH stretch
2385.71	2328.57	2367.65			2620	
2371.43	2271.43	2338.24				
1644.15	1644.15	1691.18	1690		1618	HOH bend, CO stretch
1454.75	1454.75	1477.94	1472	1436	1405	CO asymmetric stretch, OHO in plane bend
					1367	
1179.26	1185	1205.88				
1078.57		1071.43	1058			
1042.86		1014.29	1037		1001	Mixed CO stretch
					998	OHO out-of-plane bend
846.37	846.37	857.14	851	876	830	CO_3 out-of-plane bend
806.19	800.45					CO in-plane bend, OCO bend, CO stretch and O...H stretch
				747		CO in-plane bend

685.66	685.66	664.29	681	698 mixture of CO bend, CO and OH stretch
634.01	628.27	614.29		655 mixture of CO bend, CO and OH stretch

* Huang & Kerr (1960)
** White (1974)

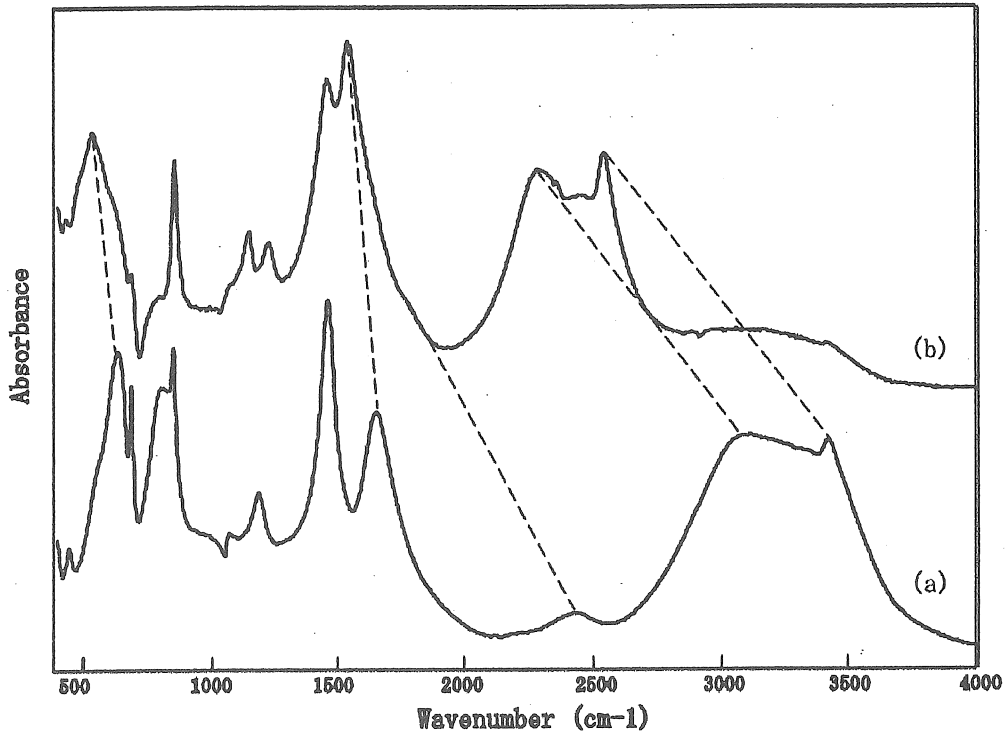


Fig.4 Infrared absorption spectra of synthetic $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) and synthetic $\text{KDCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ (b)

5. 終わりに

3年間に亘り、ソルト・サイエンス研究財団の助成をいただき、胡楊鹼の研究を進めることができました。当初は、胡楊樹の耐塩生理特性の解明にまで進める予定でしたが、我々の専門が、地球化学・鉱物学であることから、どうしても、胡楊鹼を形成する鉱物そのものに研究の主眼をおくことになってしまいました。その結果として、胡楊は地下水中の炭酸イオンを吸収するものではなく、分泌された樹液が分解する過程で、過剰のアルカリ・アルカリ土壘金属が、空気中の炭酸ガスを固定することによって、様々な炭酸・重炭酸塩鉱物を形成することが判明し、また、胡楊鹼中に、天然における存在が確認されていないバイオミネラルを発見することが出来ました。このバイオミネラル壘屯石の発見は、我々の大きな

成果であったと思います。研究を支えてくださったソルト・サイエンス研究財団に深く感謝致します。

6. 文献等

- Bayliss, N.S. & Koch, D.F.A. (1952): Investigation of the Engel-Precht method for the production of potassium carbonate, Austral. J. Appl. Sci., 3, 237 - 251.
- Fernandes, N.G., Tellgren, R. and Olovsson, I. (1988): The molecular and crystal structure of $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallogr., B28,1029-1031
- Gmelin, L. (1939): Die Verbindungen des Magnesiums 27, Kaliummagnesiumcarbonate $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In Gmelins Hundbuch der anorganischen Chemie, Magnesium Teil B. Springer-Verlag, Berlin (461)..
- Huang, C.K. & Kerr, F. (1960): Infrared study of the carbonate minerals, Am. Mineral. 45, 311-324.
- Stephan, G. W., McGillavry, C.H. & Koch, B. (1972): The molecular and crystal structure of $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallogr. , B28, 1029 - 1031
- White, W.B. (1974): The carbonate minerals. In The Infrared Spectra of Minerals (V.C. Farmer, ed.). Mineral. Soc. London. (227-284).
- Yabuki, S., Okada, A, Fan, Z. & 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 (223-224).
- Yabuki, S. (1998): personal comment.
- 夏 訓誠 (1978) 砂漠の開発と利用、新疆科技衛生出版社.
- 谷田貝光克 (1997) 私信.
- 矢吹貞代、岡田昭彦、常青、樊自立、赤木右 (1999) : 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, 胡楊鱈の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性、平成9年度助成研究報告集、255-264、ソルト・サイエンス研究財団.
- 矢吹貞代、岡田昭彦、常青、樊自立、赤木右 (2000) : 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, 胡楊鱈の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性、平成10年度助成研究報告集、209-219、ソルト・サイエンス研究財団.

**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 (The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)),
Zi-Li Fan, Ji Fang (Xinjiang Inst. of Ecology and Geography, CAS) and
Tasuku Akagi (Fac. Science, Tokyo Univ. Agric. Tech.)

Summary

Populus diversifolia (*Populus euphratica*) is a halo-tolerant plant, known as predominant vegetation on the flood lands in desert peripheries in Xinjiang, NW China. The name comes from their diversiform leaves. A white-colored, massive salt material named poplar salt is produced at the mechanically damaged part as well as the cut section of branches.

We collected poplar salts at the river basin of Tarim River at Luntai area in northern periphery of Tarim Basin, and at Kuitun area in south-western part of Zhungar Basin, NW China. Mineralogical and chemical studies revealed that the poplar salts are composed of various kinds of carbonate and hydrogen carbonate of alkaline and alkaline earth elements.

Potassium magnesium hydrogen carbonate hydrate [$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] was found as one of the major components of the poplar salt. It occurs as small colorless and transparent crystals, platy and columnar in shape and ranging from a few microns up to 100 μm in size, coexisting with sylvite [KCl], lansfordite [$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], dypingite [$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], calcite [CaCO_3], monohydro-calcite [$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$], natrite [Na_2CO_3], thermonatrite [$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$], nahcolite [NaHCO_3] and gaylussite [$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]. This is the first occurrence of $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in natural environment, and we named this biomineral as kuitunite after Kuitun City, where the poplar salt was collected.

Crystallographic parameters, chemical composition, physical and optical properties were determined and the results were consistent with those of synthetic ones. Infrared absorption spectra of kuitunite are very similar to that of trona [$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Thermal analysis showed a strong endothermic peak at 95°C corresponding to the amorphization.

There are three possibilities about the origin of carbonate and hydrogen carbonate ions of kuitunite: 1. *Populus diversifolia* takes carbonate and hydrogen carbonate ions from groundwater and secretes them from its salt glands. 2. Some organic compounds such as oxalates 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.