

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱と炭酸カルシウムとの焼成 反応

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	秋山, 堯
巻/号	59巻3号
掲載ページ	p. 260-265
発行年月	1988年6月

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱と 炭酸カルシウムとの焼成反応

秋 山 堯*

キーワード リン酸アルミニウム鉱, 炭酸カルシウム, 焼成反応, リン酸の溶解性

1. ま え が き

リン酸アルミニウム鉱の利用に関する研究は、1950年頃から主としてアメリカ TVA で行われ、これにリン鉱石とコークスを混合して高温で熔融することによって元素リンとアルミナを同時に製造する方法、石灰石やソーダ灰を混合して焼成し、この焼成物に種々の酸を作用させてリン酸とアルミナを製造するかまたは過リン酸石灰を製造する方法などが報告されている¹⁾。しかし、低品位肥料の市場が少ないことなどの理由で、これらの開発研究は中断されたままである。わが国でも、有森らが TVA と類似の方法でブラジル産のリン酸アルミニウム鉱の利用について研究した報告がある²⁻⁴⁾。

著者は、安価なリン酸アルミニウム鉱資源を肥料に利用する目的で、アルミニウムの難溶化とリン酸の溶解性を高める観点で研究を行った。すなわち、ブラジルの北部 Jandiá で産出するリン酸アルミニウム鉱に炭酸カルシウムを添加して高温で焼成し、生成する鉱物の種類とリン酸の可溶性（2%クエン酸に対する溶解性）および可溶性（中性クエン酸アンモニウム液に対する溶解性）との関係をしらべた。

2. 実 験

1) 供試試料

実験に用いた Jandiá 鉱の化学組成を第1表に示す。

この鉱石には、鉄・アルミニウムがリン酸鉄アルミニウム $(Al, Fe)PO_4$ をつくる量よりもかなり過剰に存在している。X線回折でしらべると、主要なリン酸塩鉱物としてバリサイト $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ 、ストレンガイト $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 、クランダライト $CaAl_4(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ などが認められ、その他多量の石英 SiO_2 や少量のゴエサイト $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ も認められ、有森らの報告²⁾と類似の結果が得られた。ワルダイト $Na_3CaAl_{12}(PO_4)_8(OH)_{18} \cdot 8H_2O$ やアパタイト $Ca_5(PO_4)_3 \cdot (F, OH)$ は認められな

かった。可溶性リン酸と可溶性リン酸はそれぞれ0.2%、0.4%であった。

高温に加熱すると、700°C付近でトリジマイト型と α -クリストバライト型のリン酸鉄アルミニウム $(Al, Fe)PO_4$ が増加し、1200°C以上ではトリジマイト型が消失して α -クリストバライト型が著しく増加した。この際ク溶性リン酸も可溶性リン酸も0.2%程度になった。

2) 試験方法

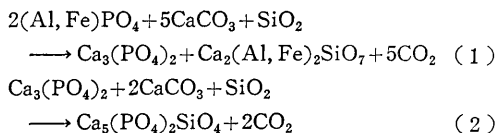
第1表に示す Jandiá 鉱と試薬の炭酸カルシウムを CaO/PO_4 モル比1~5の種々の割合になるように配合し、1200~1400°Cの種々の温度で30分間焼成し、生成する鉱物が十分に結晶化するように電気炉中で1夜徐冷した。生成鉱物の種類や結晶の大きさはそれぞれX線回折と顕微鏡でしらべた。これらの徐冷物について100メッシュ全通に粉砕後、わが国およびアメリカの公定分析法^{5,6)}でリン酸の可溶性と可溶率を測定した。一部の試験では、焼成後速やかに電気炉から取り出して空気中で急冷し、これらの急冷物についてもリン酸の可溶性と可溶率を同様に測定した。

Jandiá 鉱の場合と比較のために、試薬のリン酸と水酸化アルミニウムから合成し、700°Cで焼成して得たリン酸アルミニウムを用い、これに炭酸カルシウムを混合して上述の場合と同様の試験を行った。さらに二酸化ケイ素を添加した場合についても同様の試験を行った。

3. 結果および考察

1) Jandiá 鉱と炭酸カルシウムの反応

Jandiá 鉱石に炭酸カルシウムを配合して高温で焼成する場合は、第1図に示すように、次式(1)、(2)の反応が進行することがわかった。

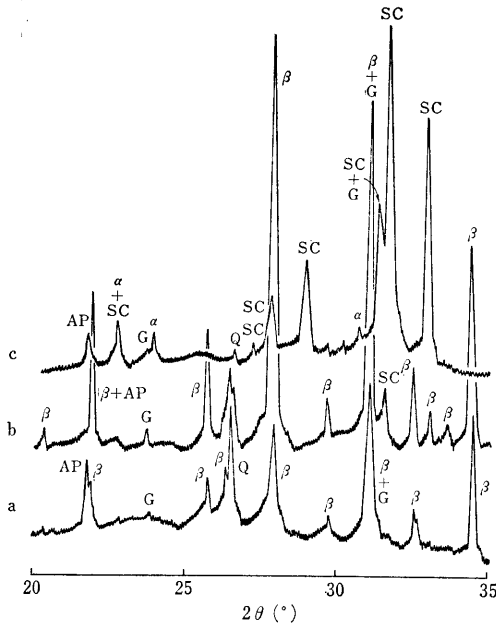


これらの反応で、リン酸がすべてシリコーノタイト $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ をつくり、鉄とアルミニウムがすべてゲーレンタイト $Ca_2(Al, Fe)_2SiO_7$ をつくるものとする、

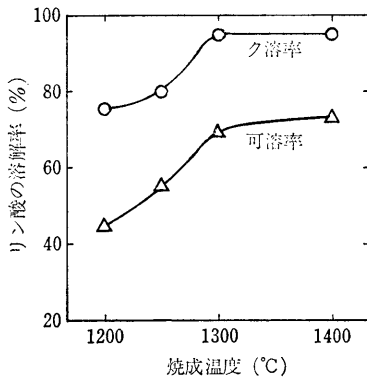
* 東京家政大学化学教室 (173 東京都板橋区加賀 1-18-1)
昭和62年9月9日受理
日本土壤肥科学雑誌 第59巻 第3号 p. 260~265 (1988)

第1表 Jandiá 鉱石の化学組成

化学成分	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F	SO ₃	SiO ₂	強熱減量
含有量(%)	21.8	19.7	6.3	2.7	0.0	0.1	0.3	30.5	13.9
モル比	1.00	1.25	0.26	0.31	—	—	—	3.30	—



第1図 おもな焼成物 (1300°C)* のX線回折図 (Cu K α)
 * CaO/PO₄ モル比が a, 1.2; b, 2.2; c, 3.2
 AP, AlPO₄; β , β -Ca₃(PO₄)₂; α , α -Ca₃(PO₄)₂; Q, SiO₂; G, Ca₂(Al, Fe)₂SiO₇; SC, Ca₅(PO₄)₂SiO₄.



第2図 Jandiá 鉱に炭酸カルシウムを配合し、種々の温度に焼成した場合のリン酸の溶解率の変化 (CaO/PO₄ モル比, 4.01)
 ク溶率, 2%クエン酸に対する溶解性 C-P₂O₅/T-P₂O₅ (%); 可溶率, 中性クエン酸アンモニウムに対する溶解性 S-P₂O₅/T-P₂O₅ (%).

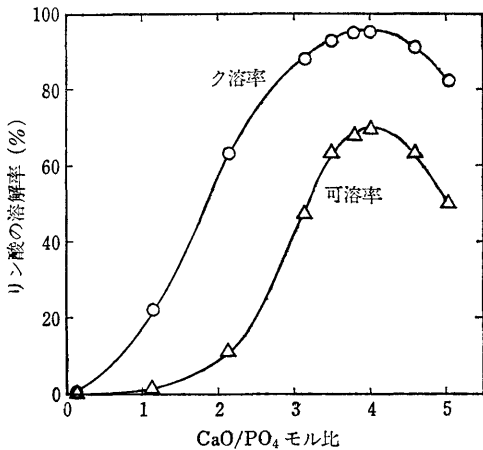
第1表の化学組成から考えて炭酸カルシウムを CaO/PO₄ モル比 4.01 になるように配合する必要がある。そこで、まず最初に、Jandiá 鉱石に炭酸カルシウムを CaO/PO₄ モル比 4.01 になるように配合し、この配合物を 1200~1400°C の種々の温度で焼成し、十分に結晶が成長するように電気炉中で1夜徐冷した。顕微鏡観察の結果は、大部分が 10~100 μ m の大きさの結晶からなることが示された。これらの焼成物中のリン酸の溶解率と焼成温度との関係を第2図に示す。

第2図で、1200°C では反応式(1)の反応で β -リン酸カルシウム β -Ca₃(PO₄)₂ とゲーレンナイトが生成し、リン酸のク溶率と可溶率はそれぞれ 75% 程度、45% 程度であるが、これよりも高温になると(2)式の反応も進行して α -リン酸カルシウムとシリコカーノタイトが生成するのでク溶率も可溶率も増加した。すなわち、1250°C では β -リン酸カルシウムは生成せず、 α -リン酸カルシウム、シリコカーノタイトおよびゲーレンナイトが生成し、1300°C ではシリコカーノタイトの生成量がよりいっそう増加し、1400°C では α -リン酸カルシウムが消失して大部分がシリコカーノタイトとゲーレンナイトになり、これらの反応にともなってリン酸のク溶率と可溶率がそれぞれ 95% 程度、70% 程度に著しく増大した。

なお、1300°C および 1400°C の焼成物を電気炉内から速やかに取り出して急冷した場合は、リン酸のク溶率が 80~85%、可溶率が 40~45% でかなり低くなることが示された。これは、後述のように、ゲーレンナイトが十分に結晶化しないためになら溶解し⁷⁾、溶解率の測定の際にコロイド状のリン酸鉄アルミニウムやアパタイトが生成することによる。

上述のように、リン酸の溶解率が 1300°C の徐冷物でほぼ最大になることがわかったので、次に種々の CaO/PO₄ モル比の混合物を 1300°C で焼成し、生成鉱物の結晶が十分に成長するように徐冷し、上述の場合と同様にリン酸のク溶率と可溶率を測定した。得られた結果を第3図に示す。

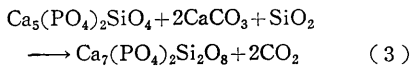
第3図で、CaO/PO₄ モル比が大きくなるにつれて(1)式および(2)式の反応が進行し、 β -リン酸カルシウムとシリコカーノタイトの生成量が増加し、リン酸のク溶率と可溶率が増加した。CaO/PO₄ 比が3以上になると、 β -リン酸カルシウムは生成せず、シリコカーノ



第3図 Jandiá 鉱に種々の割合に炭酸カルシウムを添加して焼成した場合のリン酸の溶解率の変化 (焼成温度, 1300°C)
ク溶率, 可溶率は第2図の場合と同じ。

タイトの生成量が著しく増加し、一部に α -リン酸カルシウムが生成するので、リン酸のク溶率と可溶率はよりいっそう増加し、CaO/PO₄ 比4付近で最大になった。この際、ク溶性リン酸 16.8%、可溶性リン酸 12.3% を含む焼成物が得られた。すなわち、Jandiá 鉱では SiO₄/PO₄ モル比が 1.65 でケイ酸の含有量がかなり多いので (第1表参照)、前述のように CaO/PO₄ 比が4付近になるように炭酸カルシウムを配合することが望ましい。

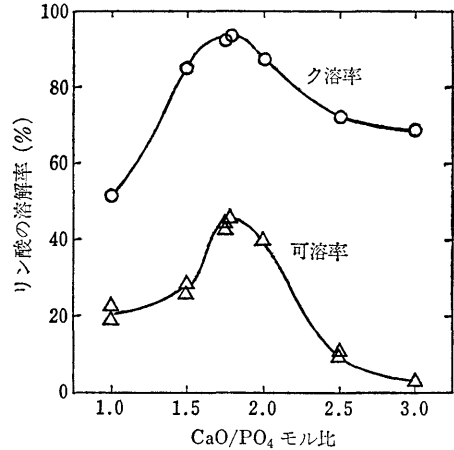
CaO/PO₄ 比が4付近よりも大きくなると、次式(3)に示す反応でナーゲルシュミッタイト Ca₇(PO₄)₂Si₂O₈ が生成してシリコカーノタイトの生成量が減少した。この際、一部にアパタイトも生成するのでリン酸のク溶率と可溶率が減少した。



比較のために、Jandiá 鉱の代りに合成リン酸アルミニウムを用いて以下同様の試験を行った。

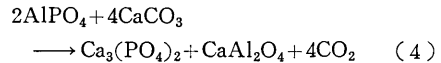
2) 合成リン酸アルミニウムと炭酸カルシウムの反応

試薬を用いて合成したリン酸アルミニウムに炭酸カルシウムだけを加えて 1300°C で焼成し、徐冷した。この際は次式(4)に示す反応が進行し、CaO/PO₄ モル比 0.5~1.5 では β -リン酸カルシウムが生成し、CaO/PO₄ 比 1.5~2.0 では β -リン酸カルシウムが減少して α -リン酸カルシウムの生成量が増加した。これらの反応にもなって酸化アルミニウムカルシウム CaAl₂O₄ も生成した。CaO/PO₄ 比が2よりも大きくなると、酸化アルミニウムカルシウムの生成量が減少して酸化アルミニウム三カルシウム Ca₃Al₂O₆ が生成するばかりでなく、 α -



第4図 リン酸アルミニウムと炭酸カルシウムの焼成物中のリン酸の溶解率の変化 (焼成温度, 1300°C)
ク溶率, 可溶率は第2図の場合と同じ。

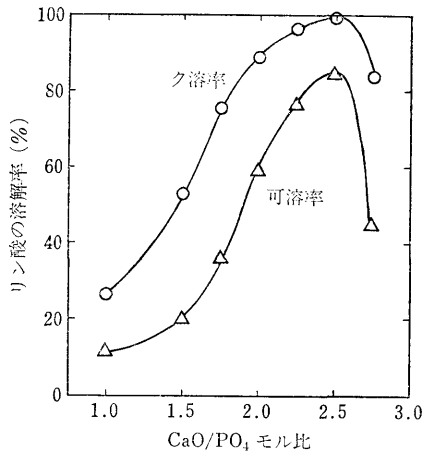
リン酸カルシウムが減少して一部にアパタイトが生成した。



リン酸のク溶率は、第4図に示すように、CaO/PO₄ 比が大きくなるにつれて増加し、CaO/PO₄ 比 1.8 付近で最大で 93% に達した。反応式(4)から考えて CaO/PO₄ 比2でク溶率が最大になるはずであるが、ク溶率の測定の際にコロイド状のアパタイトとリン酸アルミニウムが一部に析出するので、CaO/PO₄ 比2ではリン酸のク溶率が幾分か低下した。これらのコロイド状リン酸塩の沈殿は中性クエン酸アンモニウム液中で特に顕著であり、リン酸の可溶率は CaO/PO₄ 比 1.8 で最大 45% で極めて低い。また、可溶率の測定値のバラツキが比較的大きかった。

3) 合成リン酸アルミニウムと炭酸カルシウムと二酸化ケイ素の反応

リン酸アルミニウムと炭酸カルシウムと二酸化ケイ素の反応は基本的には(1)式で示され、(2)式および(3)式で生成するシリコカーノタイトやナーゲルシュミッタイトは(1)式で生成するリン酸カルシウムとケイ酸カルシウムとの複塩である。したがって、SiO₄/PO₄ モル比 0.5 の二酸化ケイ素の存在下でリン酸アルミニウムと炭酸カルシウムを反応させる場合は、1300°C でリン酸カルシウムとゲーレンナイトが生成した。この際、CaO/PO₄ 比 1.5 以下では未反応のリン酸アルミニウム (α -クリストバライト型) の結晶格子が幾分か縮小し、二酸化ケイ素が若干固溶することが示された。実際にリン酸ア



第5図 リン酸アルミニウム、炭酸カルシウムおよび二酸化ケイ素の焼成物中のリン酸の溶解率の変化（焼成温度、1300°C；SiO₄/PO₄ モル比、0.5）
ク溶率、可溶率は第2図の場合と同じ。

ルミニウムに二酸化ケイ素を添加して試験した結果、1300°C では二酸化ケイ素が10%程度までリン酸アルミニウム中に固溶することがわかった。また、生成したβ-リン酸カルシウムの格子も若干縮小することが示されたが、これはβ-リン酸カルシウム中に少量のゲーレンナイトやリン酸アルミニウムが固溶するためと想定される。このことに関してはすでに安藤が、少量の酸化鉄や酸化アルミニウムの添加によってβ-リン酸カルシウムの結晶格子が縮小することを指摘している⁹⁾。二酸化ケイ素が存在しない場合も、CaO/PO₄比1.5以下で同様にβ-リン酸カルシウムの格子が縮小することが認められたが、縮小の度合いは未反応リン酸アルミニウムの量が減少する（CaO/PO₄比が大きくなる）につれて減少した。Jandiá 鉱石を用いる場合も、CaO/PO₄比2.5以下の場合および1200°C付近の低温で焼成する場合にβ-リン酸カルシウムの格子の縮小が認められたが、CaO/PO₄比を3以上にして1300°C以上で焼成する場合は主としてα-リン酸カルシウム（一部は徐冷中にβ型に転移）やシリコカーノタイトが生成するので上述のような格子の縮小は認められなかった。

CaO/PO₄比が1.5よりも大きくなると、α-リン酸カルシウムが生成し、CaO/PO₄比2.5で多量のα-リン酸カルシウムとゲーレンナイトおよび徐冷中に転移して生じた少量のβ-リン酸カルシウムの混合物になった。CaO/PO₄比が2.5よりも大きくなるとα-リン酸カルシウムの生成量が減少して一部にアパタイトが生成した。

リン酸のク溶率は、第5図に示すように、CaO/PO₄比

第2表 リン酸アルミニウムと炭酸カルシウムと二酸化ケイ素の1300°C焼成物の化学組成

化学成分	T-P ₂ O ₅	C-P ₂ O ₅	S-P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
含有量(%)	24.3	24.2	20.5	17.5	47.9	10.3
モル比	1.0	—	—	1.0	5.0	1.0

2.5ではほぼ100%に達し、二酸化ケイ素が存在しない場合（第4図参照）よりも高く、二酸化ケイ素の存在はク溶率を増加させることが明らかに示された。これは、二酸化ケイ素が存在しない場合は2%クエン酸に可溶の酸化アルミニウムカルシウムが生成するが、二酸化ケイ素が存在する場合は難溶のゲーレンナイトが生成するためである⁹⁾。すなわち、アルミニウムがゲーレンナイトを形成して難溶化するので、ク溶率の測定の際にコロイド状のリン酸アルミニウムの沈殿が生じにくい。この際、ゲーレンナイト中のカルシウムも難溶化するのでコロイド状のアパタイトも沈殿しにくくなる。焼成物を急冷すると、Jandiá 鉱石を用いて急冷した場合と同様にク溶率が80%程度に低下したが、この場合は前述のようにゲーレンナイトの結晶化が十分でなく、ク溶率の測定の際にゲーレンナイトの一部が溶解するためである⁷⁾。

リン酸の可溶率は、第4図の場合にくらべて著しく高く、CaO/PO₄比2.5で85%に達し、二酸化ケイ素の効果が顕著に示された。

なお、CaO/PO₄比2.5の焼成物は、第2表に示すようにク溶性リン酸24.2%、可溶性リン酸20.5%を含む。ケイ酸や鉄・アルミニウムの含有量がこれよりも多くなると、それに応じてカルシウムの添加量を多くする必要があり、これらのリン酸の含有量が減少する。

4) 二酸化ケイ素の影響についての検討

上述のように、二酸化ケイ素が存在すると難溶性のゲーレンナイトが生成してリン酸の溶解率を高める作用をする。すなわち、(1)式にしたがってリン酸カルシウムとゲーレンナイトが化学量論的に生成すると、ク溶性リン酸が24%程度、可溶性リン酸が20%程度の高品位の焼成物が得られる（第2表参照）。二酸化ケイ素の含有量がこれよりも少ない場合は、可溶性の酸化アルミニウムカルシウムが生成してリン酸の溶解率を低下させるので、二酸化ケイ素をSiO₄/PO₄比0.5になるように添加することが望ましい。

二酸化ケイ素の量をSiO₄/PO₄比0.5よりも多くし、これにともなって炭酸カルシウムの配合量をCaO/PO₄比2.5よりも多くすると、1300°Cでシリコカーノタイトが生成し、リン酸の溶解率が若干低下することが認められた。実際に、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウムお

よび二酸化ケイ素を SiO_4/PO_4 比 1.0, CaO/PO_4 比 3.5 になるように配合して 1300°C で焼成した結果, (1), (2) 式にしたがってシリコカーノタイトとゲーレンナイトが生成し, リン酸のク溶率と可溶率がそれぞれ 96.8%, 70.3% に低下し, Jandiá 鉱を用いた場合 (第 3 図参照) と同程度の溶解率を示した. リン酸の溶解率が若干低下するのは, 主としてシリコカーノタイトの溶解にともなう一部にコロイド状のアパタイトが生成するためと思われる. Jandiá 鉱を用いる場合もリン酸のク溶率と可溶率がそれぞれ最大 95% 程度, 70% 程度であるのは (第 3 図参照), 主としてシリコカーノタイトの生成によるのであろう. これらのことから, 二酸化ケイ素の含有量はゲーレンナイトをつくるのに必要な最小限であることが望ましい.

4. 要 約

ブラジル産のリン酸アルミニウム鉱を肥料に利用する目的で, これに炭酸カルシウムを加えて焼成し, 得られた焼成物を顕微鏡と X 線回折でしらべ, リン酸の溶解率を測定した結果は次のように要約される.

1) Jandiá 鉱石中のリン酸がすべてシリコカーノタイトをつくり, 鉄・アルミニウムがすべてゲーレンナイトをつくるとすると, 炭酸カルシウムの添加量は CaO/PO_4 モル比を 4 程度になるようにする必要がある. この混合物を 1300°C 以上で焼成して徐冷すると, 大部分が $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の大きさの結晶のシリコカーノタイト, α -リン酸カルシウムおよびゲーレンナイトが生成し, ク溶性リン酸と可溶性リン酸をそれぞれ 16.8%, 12.3% 含むものが得られ, リン酸のク溶率が 95% 程度, 可溶率が 70% 程度に増大した. 焼成物を急冷する場合はク溶率が 85% 程度, 可溶率が 45% 程度に著しく低下した.

2) 1300°C 以下で焼成する場合はシリコカーノタイトの生成量が減少した. すなわち, 1200°C で焼成する場合は主として β -リン酸カルシウムとゲーレンナイトが生成し, 1250°C では主として α -リン酸カルシウムとゲーレンナイトおよび少量のシリコカーノタイトが生成し, いずれの場合も反応が十分に進行せず, リン酸のク溶率も可溶率も 1300°C の焼成物にくらべて低い. 1300°C で焼成する場合でも, CaO/PO_4 モル比が 4 よりも小さい場合は反応が十分に進行しないのでこれらの溶解率が低くなる. CaO/PO_4 比が 4 よりも大きい場合は, 一部にアパ

タイトが生成するので溶解率が減少した.

3) 比較のために, 試薬を用いて合成したリン酸アルミニウムと炭酸カルシウムの混合物を 1300°C で焼成する場合は, CaO/PO_4 比 0.5~1.5 で β -リン酸カルシウムが生成し, CaO/PO_4 比 1.5~2.0 で主として α -リン酸カルシウムが生成した. これらの反応にともなう酸化アルミニウムカルシウムが生成したが, これは 2% クエン酸や中性クエン酸アンモニウム液に溶解するので, リン酸の溶解率の測定の際にコロイド状のリン酸アルミニウムやアパタイトの沈殿が生じ, リン酸のク溶率は最大 93% 程度で, 可溶率は 45% 程度に著しく低下した.

4) 上記の反応を二酸化ケイ素の存在下で行う場合は, 酸化アルミニウムカルシウムの代りに難溶性のゲーレンナイトが生成するので, リン酸のク溶率が増加し, 可溶率は顕著に増大した. 二酸化ケイ素の添加の効果は, SiO_4/PO_4 比 0.5 のときに最も顕著であり, CaO/PO_4 比 2.5 でそれぞれク溶率がほぼ 100%, 可溶率が 85% 程度に増加し, ク溶性リン酸 24% 程度, 可溶性リン酸 20% 程度を含む焼成物が得られた. 二酸化ケイ素の量をこれよりも多くして SiO_4/PO_4 比を 1.0 にし, これに応じて CaO/PO_4 比を 3.5 にした場合は, シリコカーノタイトとゲーレンナイトが生成し, リン酸のク溶率と可溶率がそれぞれ 97% 程度, 70% 程度で, Jandiá 鉱を用いる場合と同程度に低下した.

謝 辞 本研究を行うにあたって試料を送付していただいたブラジルサンパウロ IPT 当局に謝意を表します.

文 献

- 1) HIGNETT, T.P., SIEGEL, M.R., KELSO, T.M. and MELINE, R.S.: Utilization of High-Alumina Phosphate Ore from the Florida Leached-Zone Ore Deposits. *TVA Chem. Eng. Bull.*, No. 3, TVA (1957)
- 2) 有森 毅・吉田直次郎・片岡三郎: 工化誌, **68**, 1642 (1965)
- 3) 有森 毅・清宮 滋: 同上, **69**, 1109 (1966)
- 4) 有森 毅・片岡三郎: 同上, **70**, 274 (1967)
- 5) 農林水産省農業技術研究所: 肥料分析法, p. 30 (1982)
- 6) 日本化成肥料協会: アメリカにおける肥料分析法, p. 45 (1973)
- 7) 安藤淳平・堀尾幸子・小山泰宏: 土肥誌, **58**, 166 (1987)
- 8) 安藤淳平: 化学肥料の研究, p. 256, 日新出版 (1976)
- 9) 秋山 堯: 肥検回報, **37**(1), 11 (1984)

Calcination Reaction of Brazilian Aluminum Phosphate Ore with Calcium Carbonate

Takashi AKIYAMA

(*Lab. Chem., Tokyo Kasei Univ.*)

Studies were performed to increase the citric- and citrate-solubilities of P_2O_5 in an aluminum phosphate ore deposited in Brazil, by calcining it with additional calcium carbonate.

It was found that the highest solubilities were obtained when the ore was mixed with the carbonate to give CaO/PO_4 mole ratio of 4 or the theoretical ratio of converting the total- P_2O_5 into silico-carnotite and the total- $(Al, Fe)_2O_3$ into gehlenite, calcined at higher temperature than $1300^\circ C$, and then annealed to grow the crystals of minerals formed. In this case, mainly silico-carnotite and gehlenite which consisted mostly of small crystals of 10 to $100 \mu m$ in size were formed to increase the citric- and citrate-solubilities up to about 95% and 70%, respectively, giving a reaction product containing 16.8% citric-soluble P_2O_5 and 12.3% citrate-soluble P_2O_5 .

On reaction of reagent-grade aluminum phosphate with calcium carbonate at $1300^\circ C$, calcium aluminum oxide, which is soluble in both citric- and citrate-solutions, was formed together with α - or β -calcium phosphate, and caused colloidal apatite and aluminum phosphate hydrate to precipitate during the dissolution test, resulting in citric- and citrate-solubilities lower than 93% and 45%.

The presence of silica affected the reaction to form gehlenite which is insoluble in the both citric- and citrate-solutions, instead of calcium aluminum oxide, giving remarkable increase in the solubilities. The solubilities were about 100% and 85% at SiO_4/PO_4 mole ratio of 0.5 and CaO/PO_4 mole ratio of 2.5, where α -calcium phosphate and gehlenite were nearly stoichiometrically formed, and the reaction product contained 24.2% citric-soluble P_2O_5 and 20.5% citrate-soluble P_2O_5 . An amount of silica greater than the SiO_4/PO_4 mole ratio formed a lesser amount of α -calcium phosphate and a greater amount of silico-carnotite, resulting in a slight decrease in the solubilities.

Key words aluminum phosphate ore, calcium carbonate, calcination reaction, citric- and citrate-solubilities of P_2O_5

(*Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **59**, 260-265, 1988)