

Wpływ chlorków baru i strontu na właściwości elementów gipsowych

The influence of barium and strontium chlorides on the properties of gypsum elements

1. Wstęp

W gipsie naturalnym zalegającym w złożach w wielu przypadkach występują pewne domieszki innych siarczanów, w tym zwłaszcza siarczanów metali tworzących z wapniem drugą grupę główną układu okresowego, a więc magnezu, baru i strontu. Wspólną cechą tych faz jest występowanie w strukturze dwuwartościowego kationu, łączącego się z atomami tlenu, tworzącymi z siarką aniony (SO_4^{2-}), w formie tetraedrów.

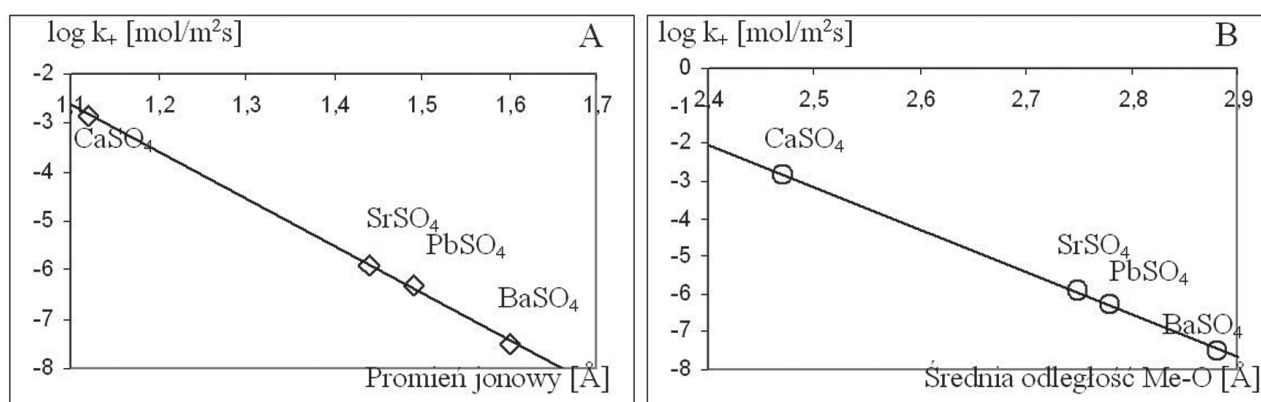
Różnicowanie właściwości tych siarczanów związane jest głównie z rozmiarem jonu metalu, modyfikującym również geometrię tetraedrów siarczanowych (1, 2). Różnice we właściwościach polaryzacyjnych tych kationów powodują zmiany stałych siłowych w anionie siarczanowym (2). Wpływ kationów metali w izostrukturnych siarczanach poprzez zmiany struktury oddziałuje także na inne właściwości tych faz. Szczególnie ważny jest wpływ tych jonów na rozpuszczalność tworzonych przez nie siarczanów. Jak się okazuje stała rozpuszczalności jest praktycznie liniowo zależna od rodzaju kationu (1). Na rysunku 1 pokazano zmiany stałej rozpuszczalności tych związków w funkcji promienia jonowego metalu o liczbie koordynacyjnej 12 w stosunku do tlenu oraz średniej długości wiązania metal – tlen, w izostrukturnych siarczanach szeregu anglezyt – baryt – celestyn oraz, dla porównania w anhydrycie.

1. Introduction

Gypsum in natural deposits contains frequently some admixtures of others sulphates, chiefly metals' sulphates, which form with calcium the second main group of periodic table, thus magnesium, barium and strontium. The common feature of these phases is the presence in their structure of bivalent cations, coordinated by oxygen atoms of sulphates anions $[\text{SO}_4]^{2-}$ in the tetrahedral form.

The diversity of the properties of these sulphates is caused chiefly by metal ions dimension, changing also the sulphate tetrahedrons geometry (1, 2). The differences in polarization properties of these cations cause the changes of force constant in sulphate anion (2). The influence of metals' cations in isostructural sulphates through the structure modifications brings about also the changes of their other properties. Particularly important is the influence of these ions on the solubility of the formed by them sulphates. As it appears the solubility product is practically linearly dependent of the cation kind (1). On the Fig. 1 the changes of solubility product of these compounds are shown in the function of metal ionic radius of coordination number equal 12 in relation to oxygen and mean length of bond metal-oxygen in isostructural sulphates of the row: anglesite – barite – celestine and for comparison in anhydrite.

Thermodynamic model of barium and strontium sulphates crystallization from sea water according to classic Pitzer's (3) model



Rys. 1. Stała rozpuszczalności wybranych siarczanów w funkcji (A) promienia jonowego metalu oraz (B) średniej odległości metal – tlen (1)

Fig. 1. Solubility product of sulfates in function of (A) ionic radius and (B) mean metal – oxygen distance (1)

Termodynamiczny model krystalizacji siarczanów baru i strontu z wody morskiej na podstawie klasycznego modelu Pitzera (3) opracowali Monnin i Galinier (4). W dalszych badaniach eksperymentalnych (5-7) oznaczono także zakresy rozpuszczalności tych siarczanów w roztworach, między innymi w układach z gipsem.

Domieszki jonów metalicznych w zaczynie siarczanu wapnia mogą wpływać na proces jego wiązania. Jak stwierdzono niektóre jony silnie oddziałują na procesy zarodkowania i wzrostu kryształów gipsu (8).

Siarczany ołowiu, baru i strontu tworzą również roztwory stałe z gipsem dwuwodnym, przy czym na przykład zawartość siarczanu strontu w gipsie dwuwodnym ograniczona jest do 6% molowych. Zawartość strontu w gipsie dwuwodnym spada równocześnie ze wzrostem temperatury, jest też zależna od stężenia kationów strontu w roztworze wodnym, pozostającym w kontakcie z gipsem. Przekroczenie stężenia odpowiadającego maksymalnej zawartości tego kationu w gipsie dwuwodnym powoduje krystalizację drugiej fazy, celestynu (9). Roztwór stały siarczanu strontu w gipsie dwuwodnym powoduje nieznaczne zwiększenie komórki elementarnej i zmniejszenie jej kąta β .

Uzyskiwano również roztwory stałe siarczanu strontu w gipsie półwodnym, strącanym w reakcji $\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, w środowisku alkoholu metylowego w 80°C . Zawartość strontu w półhydracie znacznie zmniejszała jego rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza w przypadku stosunku molowego $\text{Sr}/\text{Ca} > 0,1$ (10, 11).

Wiadomo także, że wzajemne oddziaływania siarczanu wapnia z pokrewnymi mu siarczanami, baru i strontu doprowadzić mogą do powstawania jedno- lub wielofazowych struktur o znacznie mniejszej rozpuszczalności w wodzie niż czystego gipsu.

Celem pracy było zbadanie możliwości uzyskania gipsu z domieszką wymienionych siarczanów, którego odporność na działanie wody byłaby znacznie większa niż stosowanych obecnie materiałów gipsowych. Poszukiwania takie są o tyle uzasadnione, że spadek wytrzymałości gipsu pod wpływem działania wody jest jedną z nielicznych niekorzystnych właściwości tego materiału. Spośród przedstawionych możliwych domieszek w postaci izostrukтурalnych siarczanów z badań doświadczalnych wyłączone zostały, z tego względu, że potencjalna możliwość zastosowania badanych materiałów w budownictwie wyklucza zawartość szkodliwych dla zdrowia związków ołowiu.

2. Przygotowanie próbek

Podstawowym surowcem stosowanym w badaniach był gips budowlany (półwodny siarczan wapnia odmiany β) uzyskany z gipsu z odsiarczania spalin. Jako domieszki stosowano $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 w formie odczynników cz. d. a.

Badania wykonywano na normowych beleczkach do badań wytrzymałości o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, przygotowanych według zaleceń normy PN-B-04360, z zachowaniem we wszystkich próbkach stałego stosunku wodno – gipsowego 0,66. Substancje modyfikujące właściwości gipsu (chlorki baru i strontu, siarczan potasu) dodawano do próbek w ilości 0,1 % i 0,5% molowych (oznaczenia próbek odpo-

was elaborated by Monnin and Galinier (4). In further experimental works the solubility ranges of these sulphates in water were also established, among other in the systems with gypsum (5-7).

The metallic ions admixtures in the calcium sulphate paste can influence on its setting process. As it was found some ions strongly influence on the nucleation as well as on gypsum crystals growth (8).

The sulphates of lead, barium and strontium form the solid solution with gypsum dihydrate, whereat for example the content of strontium sulphate in gypsum dihydrate is limited to 6 mole %. The content of strontium in gypsum drops with the temperature increase, and is also dependent from the concentration of strontium cations in water solution. The overpassing of the concentration equal this maximum content of strontium in gypsum causes the crystallization of the second phase – celestine (9). The solid solution of strontium in gypsum dihydrate causes the small increase of its elementary cell and decrease of its β angle.

The solid solution of strontium sulphate in hemihydrate, precipitated as a product of reaction of $\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in methanol, at 80°C was also obtained. The content of strontium in hemihydrate significantly decreases its solubility in water, especially in the case of molar ratio $\text{Sr}/\text{Ca} > 0.1$ (10, 11).

It is also known, that the reaction of calcium sulphate upon related to its sulphates of barium and strontium can lead on to the formation of one- or multiphase structures with significantly lower solubility in water than that of pure gypsum.

The goal of this work was the study of the possibilities of producing gypsum with the admixture of mentioned sulphates, which water resistance would be significantly larger than applied now gypsum elements. This work is justified, at least partially, by the fact that the drop of strength of gypsum elements under water influence is one of few disadvantageous properties of this building material.

From the mentioned admixtures of isostructural sulphates the anglesite was excluded from the experiments, because the potential possibility of the application of tested materials in building industry exclude the content of harmful for health lead compounds.

2. Samples preparation

The basic material used in the experiments was the plaster of Paris [hemihydrate β], produced from gypsum of gases desulphurisation. As the admixtures $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and K_2SO_4 , in the form of analytically pure reagents were applied.

For the experiments the standard bars for strength measurements of the dimensions 40x40x160 mm were produced according to the Polish standard PN-B-04360. In all samples the water to gypsum ratio was equal 0.66. The admixtures – chlorides of barium and strontium as well as potassium sulphate were added to gypsum samples in the quantity of 0.1 and 0.5 mole %, designed as I and V respectively. These admixtures were added to the gypsum pastes

wiednio „I” oraz „V”). Wymienione domieszki wprowadzono do zaczynów wraz z wodą zarobową (próbki „d”) lub w formie roztworu, którym nawilżano uprzednio wysuszone beleczki gipsowe (próbki „z”).

Roztwory nawilżające przygotowano rozpuszczając domieszki w 50 ml wody destylowanej (porcja na 1 beleczkę tj. około 300 g suchej próbki). Ustalono doświadczalnie, że taka objętość roztworu jest wystarczająca do równomiernego nasycenia roztworem całej objętości beleczek.

Przygotowane w opisany wyżej sposób próbki suszono do stałej masy w temperaturze $42\pm 2^{\circ}\text{C}$ po czym zastosowano następujący sposób postępowania:

- badano próbki bezpośrednio po wysuszeniu,
- badano próbki dojrzewające w wodzie przez 1 godzinę,
- badano próbki dojrzewające w wodzie przez 27 godzin w takich warunkach, że zalewano je kolejno do 1/3 wysokości co godzinę, a następnie przechowywano w wodzie przez 24 godziny).

3. Wyniki badań

3.1. Analiza składu fazowego próbek

W celu zbadania zmian składu fazowego próbek w wyniku domieszkowania ich chlorkami baru i strontu oraz siarczanem potasu sporządzono preparaty, w przypadku których stosowano podwyższone do 5% molowych stężenie tych domieszek. Miało to na celu zwiększenie prawdopodobieństwa powstania produktów reakcji w stężeniu przekraczającym próg wykrywalności metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że wprowadzane do próbek chlorki reagują z jonami siarczanowymi, w wyniku czego wytrącają się siarczany baru – baryt i strontu – celestyn. Wprowadzenie do próbek roztworu siarczanu potasu powodowało powstawanie syngenitu. Natomiast nie wykryto obecności dodawanych chlorków ani produktów reakcji – chlorków wapnia i potasu. W modyfikowanych próbkach stałych „z” produkty reakcji wprowadzanych domieszek z gipsem występowały jedynie w warstwie powierzchniowej.

3.2. Badanie mikrostruktury próbek

Obserwacje mikroskopowe za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego wykazały, że dodanie siarczanu potasu do zaczynu gipsowego powoduje wyraźną zmianę mikrostruktury stwardniałych próbek. Typowe dla gipsu dwuwodnego kryształy o pokroju płytkowym zostały zastąpione kryształami w formie igieł. Natomiast wprowadzenie do zaczynu niewielkich ilości chlorków nie zmieniło mikrostruktury stwardniałego materiału. Obserwacje zawartości baru, strontu i chloru wykazały ich równomierne rozmieszczenie w objętości materiału.

Dodatek siarczanu potasu w formie roztworu do stwardniałej próbki gipsowej powoduje powstanie zagęszczonej mikrostruktury w powierzchniowej warstwie beleczki. Warstwa ta zawiera znacznie większą zawartość potasu (rys. 2).

with the mixing water [samples d] or in the form of solution with which the gypsum bars, previously dried, were soaked [samples z].

The soaking solutions were prepared by dissolution in 50 millilitres of water the mentioned admixtures, and it was the portion for one bar i.e. 300 g of dry gypsum. It was established experimentally that this quantity of solution is sufficient for uniform soaking of total bars volume.

The prepared with the described method samples were dried to constant mass at $42\pm 2^{\circ}\text{C}$ and were treated in the following manner:

- 1) were examined directly after drying,
- 2) were examined the samples after curing 1 hour in water,
- 3) the samples were examined after water treatment and the procedure was the following: the bars were soaked in such a manner that the 1/3 of container with the bars was filled with water three times for 1 hour consecutively, and then the bars were cured 24 hours in water.

3. The results of experiments

3.1. The examination of samples phase composition

In order to study the changes of samples phase composition under the influence of the addition of barium and strontium chlorides and potassium sulphate the specimens were prepared with the higher quantity of admixtures, increased to 5%. The aim was to increase the probability of larger quantity of reaction products formation, in concentration higher than the threshold value of X-ray method.

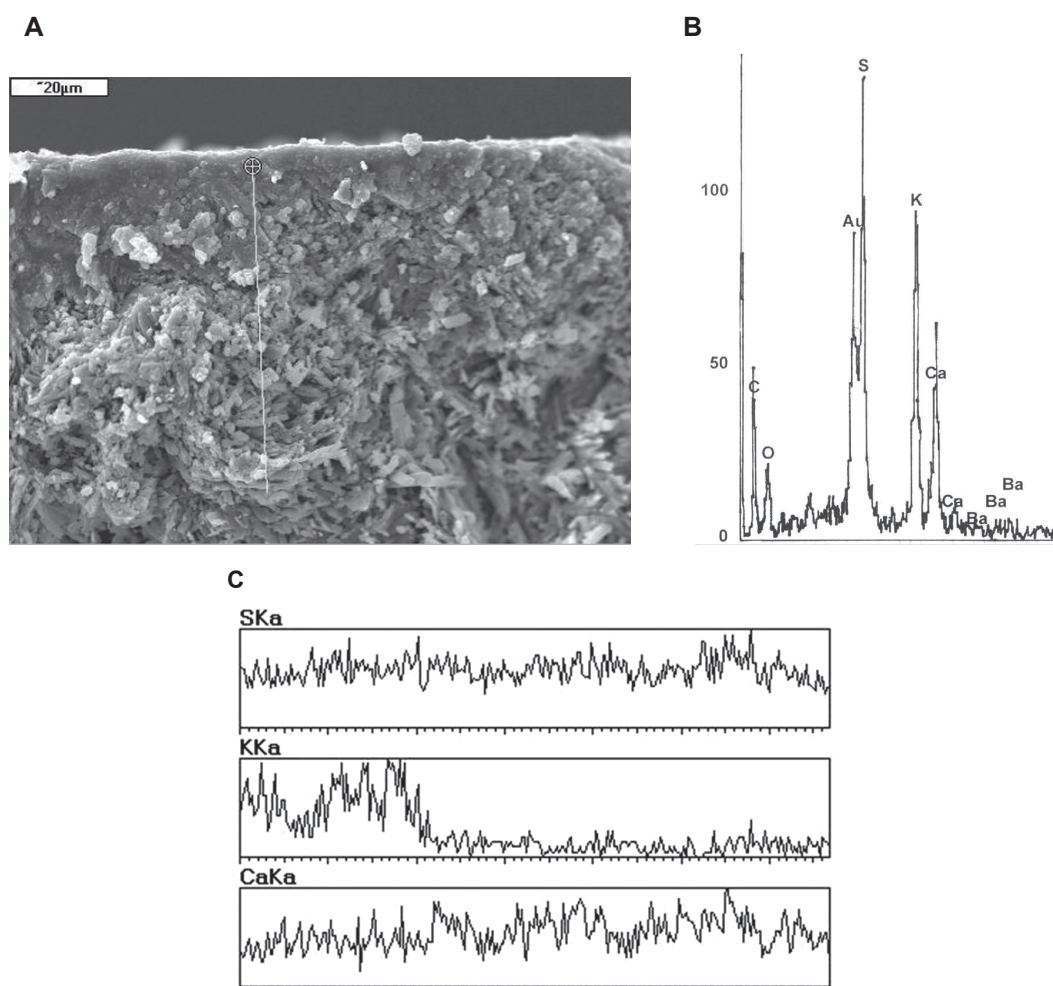
The researches have shown that the chlorides added to the samples react with sulphates ions and as the results the sulphates of barium – barite and strontium – celestine are precipitated. The introduction of potassium sulphate caused the syngenite formation in the sample. However, no presence of chlorides were found in the samples.

In the samples soaked with the admixtures [samples – z] the reaction products were located in the surface layer only.

3.2. The examination of the samples microstructure

The examination of the samples under SEM has shown that the addition of potassium sulphate to the paste of plaster of Paris causes the significant change of the hardened gypsum microstructure. Typical tabular habitus of gypsum crystals was replaced by needles. However, introduction to the paste of small quantity of chlorides has no influence on the microstructure of hardened gypsum. During the observation of the distribution of barium, strontium and chloride it was found that it is uniform in the whole volume of the gypsum samples.

The addition of potassium sulphate solution to the hardened gypsum sample caused the formation of dense microstructure in the surface layer of the bar. In this layer the content of potassium is much higher [Fig. 2].



Rys. 2. Mikrostruktura próbki gipsowej nasączonej roztworem K_2SO_4 pod mikroskopem skaningowym (A) mikroanaliza w mikroobszarze (B) i analiza liniowa (C)

Fig. 2. SEM microstructure under SEM of gypsum sample modified with K_2SO_4 solution (A), X-ray microanalysis (B) and in line analysis (C)

Na podstawie wyników mikroanaliz rentgenowskich można wnioskować, że w tej warstwie powstaje sól podwójna – syngenit, tworzący zwartą mikrostrukturę.

Na podstawie mikroanaliz rentgenowskich można również stwierdzić, że dodatek roztworu chlorku baru do stwardniałej próbki gipsowej powoduje krystalizację w porach siarczanu baru – barytu (rys. 3). Natomiast w próbkach, do których dodawano uprzednio siarczan potasu baryt wytrąca się głównie w strefie powierzchniowej.

Wyniki mikroanaliz rentgenowskich pokazują, że dodawane do próbek gipsu chlorki baru i strontu przechodzą w siarczany, natomiast powstający chlorek wapnia i ewentualnie potasu ulega prawdopodobnie wymyciu w związku z jego dużą rozpuszczalnością w wodzie.

3.3. Badania wytrzymałości

Przeprowadzono badania wytrzymałości próbek w celu ustalenia różnic w ich odporności na rozmiękanie. Doświadczenia obejmowały oznaczenie wytrzymałości po 1 godzinie zanurzenia w wodzie oraz po dłuższym, normowym 27 godzinnym oddziaływaniu wody. Wyniki pomiarów wytrzymałości i wyliczone współczynniki rozmiękania zebrano w tablicy 1.

Taking into account the results X-ray microanalysis it can be concluded that in this layer on the surface of the sample the double salt-syngenite is formed which causes the densening of microstructure.

The X-ray microanalysis have shown that the influence of barium chloride solution on hardened gypsum sample is revealed in the crystallization of the barium sulphate – barite in the pores (Fig. 3). However, in the samples to which previously potassium sulphate was added barite is crystallized primarily in the surface zone.

Finally, the X-ray microanalysis have shown that the barium and strontium chlorides, added to the gypsum samples are transformed in sulphates, but the calcium chloride is probably washed out from the system, because of its high solubility in water.

3.3. Strength measurements

The strength of the samples was examined in order to verify the differences in the softening factor of the moistened material. The experiments covered the strength measurements after one hour of water curing and longer water curing i.e. 27 hours according to Polish standard PN-85/B-04500. The results of strength measurements and the calculated softening factors are depicted in

Tablica 1 / Table 1

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI PRÓBEK („W” – WYTRZYMAŁOŚĆ, „R” – WSPÓŁCZYNNIK ROZMIĘKANIA ODPOWIEDNIO PRZY „z” – ZGINANIU i „s” – ŚCISKANIU)

RESULTS OF STRENGTH MEASUREMENTS (W – STRENGTH, R – SOFTENING FACTOR FOR z-BENDING AND s-COMPRESSIVE STRENGTH)

Próbka:	Próbka po 27 h dojrzewania w wodzie				Próbka po 1 h dojrzewania w wodzie			
	Wz [MPa]	Ws [MPa]	Rz	Rs	Wz [MPa]	Ws [MPa]	Rz	Rs
gips	2,79	8,57	0,43	0,39	3,53	8,62	0,54	0,39
IBa-d	2,72	8,32	0,41	0,42	3,32	8,62	0,50	0,43
ISr-d	2,90	8,32	0,43	0,40	3,54	8,63	0,53	0,41
VSr-d	2,26	8,36	0,37	0,46	3,37	8,61	0,55	0,47
gips-z*	2,72	8,25	0,59	0,77	3,35	8,60	0,72	0,80
IBa-z	2,73	8,29	0,62	0,80	3,38	8,71	0,76	0,84
ISr-z	3,12	8,47	0,63	0,75	3,57	8,99	0,72	0,80
VSr-z	3,05	8,32	0,64	0,77	3,58	8,84	0,75	0,82
K-d IBa-z	2,62	7,77	0,63	0,79	3,18	8,34	0,76	0,84
K-d ISr-z	2,98	8,10	0,69	0,79	3,35	8,52	0,77	0,83
K-d VSr-z	2,97	8,13	0,69	0,79	3,36	8,64	0,78	0,85
K-z IBa-z	2,75	8,48	0,64	0,82	3,82	8,68	0,89	0,84
K-z ISr-z	3,34	9,18	0,71	0,82	4,03	9,41	0,86	0,84
K-z VSr-z	3,31	8,99	0,72	0,83	4,13	9,41	0,89	0,86

* Uwaga: próbka nawilżona wyłącznie wodą.

* Remark: sample soaked with water.

Uzyskane wyniki pozwalają na poczynienie szeregu spostrzeżeń. Są one następujące:

- Wytrzymałość na zginanie wykazuje większe zróżnicowanie wyników niż wytrzymałość na ściskanie. Prawdopodobnie wiąże się to z faktem, że naprężenia przy zginaniu koncentrują się w powierzchniowych warstwach próbki, bardziej narażonych na oddziaływanie wody. Równocześnie w roztworach chlorków baru i strontu zmiany mikrostruktury koncentrują się w warstwie powierzchniowej.
- Poddanie próbek nawilżaniu roztworem chlorku strontu zwiększa ich wytrzymałość na zginanie.
- Połączone działanie polegające na nawilżaniu próbek gipsowych roztworem siarczanu potasu, a następnie roztworem chlorku strontu powoduje duży przyrost wytrzymałości na zginanie oraz znaczny na ściskanie (próbki K-z ISr-z i K-z VSr-z). Wzrost stężenia chlorku strontu w roztworze nasycającym nie powoduje zwiększenia wytrzymałości w porównaniu z oznaczonym w przypadku mniejszego stężenia (0,1% molowych).
- Dodanie chlorku baru do wody zarobowej lub nawilżanie próbek takim roztworem nie powoduje wzrostu wytrzymałości próbek, a nawet wręcz odwrotnie, mają one nieznacznie niższą wytrzymałość.
- Nawilżanie roztworami siarczanu potasu i chlorku strontu powoduje znaczne zwiększenie współczynników rozmiękania.

4. Podsumowanie

Oddziaływanie na próbki gipsu roztworami chlorków baru i strontu powoduje modyfikację mikrostruktury, przy czym największe zmiany występują w warstwie powierzchniowej beleczek.

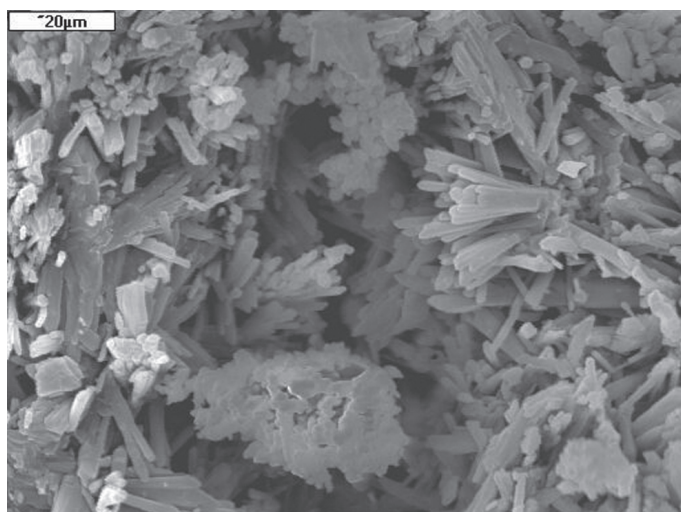
Table 1. The results allow to make several remarks which are the following:

- the bending strength show larger dispersion of results than the compressive strength. It is probably bounded with the fact that the bending stresses are concentrated in the surface layer of the sample which are more exposed to water influence. Simultaneously in the case of the barium and strontium chlorides the microstructure changes are concentrated in the surface layer.
- the soaking of gypsum samples with strontium chloride solution increases their strength.
- the coupled soaking of gypsum samples with potassium sulphate and then with strontium chloride cause significant increase of bending and large of compressive strengths (samples of K-z I Sr-z and K-z V Sr-z). The increase of strontium chloride concentration of soaking solution does not cause the strength increase, in comparison with lower concentration i.e. 0.1 mole %. The coupled soaling with potassium sulphate and strontium chloride causes significant increase of softening factor.

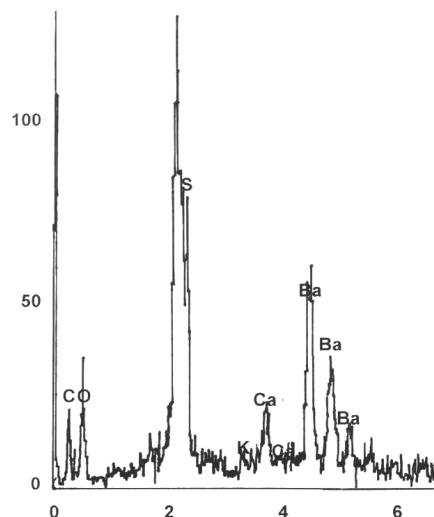
4. Summary

- The reaction of the barium and strontium chlorides solutions upon the gypsum samples causes the microstructure modification, whereat the largest changes are concentrated in the surface layer of the bars.
- Moistening of gypsum samples with strontium chloride and its transformation into sulphate gives the increase of strength and of softening factor.
- There is no positive influence of the formation of barium sulphate on the strength of gypsum samples.

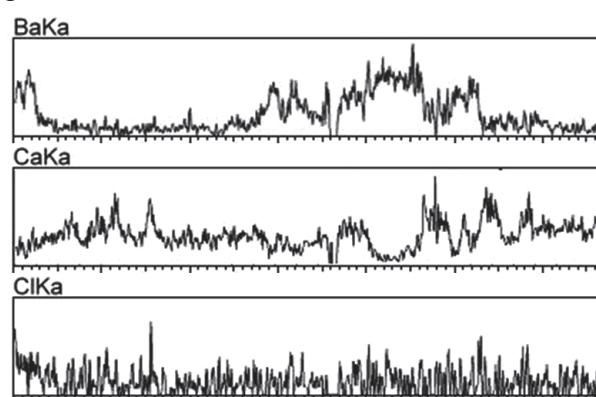
A



B



C



Rys. 3. (A) Mikrostruktura próbki gipsowej nasączonej roztworem BaCl_2 z wskazaną mikroanalizą w punkcie (B) i przebiegiem analizy liniowej (C)
 Fig. 3. Microstructure under SEM of gypsum sample soaked with BaCl_2 solution, X-ray microanalysis in microarea (B) and in line (C)

Nawilżanie próbek gipsowych chlorkiem strontu i jego przemiana w siarczan powoduje zwiększenie wytrzymałości próbek gipsowych i wzrost współczynnika rozmiękania.

Brak jest korzystnego wpływu siarczanu baru tworzącego się z wodnego roztworu jego chlorku na wytrzymałość próbek gipsowych.

Literatura / References

1. P.M. Dove, C.A. Czank, „Crystal chemical control on the dissolution kinetics of isostructural sulfates: celestite, anglesite and barite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (10), 1907-1915, (1995).
2. M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S. Iwai, „Crystal structures and sulphate force constant of barite, celestite and anglesite”, *American Mineralogist*, 63, 506-510, (1978).
3. K.S. Pitzer, „Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equations”, *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 268-277 (1973).
4. C. Monnin, C. Galinier, „The solubility of celestine and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25°C: A thermodynamic study”, *Chemical Geology*, 71, 283-296 (1988).
5. E.J. Reardon, D.K. Armstrong, „Celestite (SrSO_4) solubility in water, seawater and NaCl solution”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 63-72 (1987).
6. S. He, J.E. Oddo, M.B. Tomson, „The inhibition of gypsum and barite in NaCl brines at temperature from 25 to 90°C”. *Applied Geochemistry*, 9, 561-567 (1994).
7. A.G. Christy, A. Putnis, „The kinetics of barite dissolution and precipitation in water and sodium chloride brines at 44 – 85°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2161-2168 (1993).
8. M. Murat, A. El Hajjouji, C. Comel, „Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrite with water. 1. Role of foreign cations in solution”, *Cement and Concrete Research*, 17, 633-639 (1987).
9. S. Takahashi, A. Miyahara, K. Setoyama, „Solid Solution of Calcium sulfate Dihydrate and Strontium Sulfate”, *Gypsum & Lime*, 215, 24-29 (1988).
10. T. Yasue, Y. Kojima, H. Inoue, Y. Arai, „Preparation of Gypsum Hemihydrate Fiber Incorporation of Strontium Ions and the Decrease of Its Solubility”, *Gypsum & Lime*, 228, 18-26 (1990).
11. S. Takahashi, M. Seki, K. Setoyama, Phase Change of New Products of $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System”, *Gypsum & Lime*, 237, 2-8 (1992).