



DokumentID  
1581237

Handläggare  
Teresita Morales  
Fredrik Bultmark  
Klas Källström

Datum  
2017-09-28

Sida  
1(8)

Ärende  
SSM2015-725-51

Er referens  
Henrik Öberg

Ert datum  
2017-02-13

**Kvalitetssäkring**

2017-09-28 Helén Segerstedt (TS)  
2017-09-28 Peter Larsson (Godkänd)  
**Kommentar**

Strålsäkerhetsmyndigheten  
Att: Georg Lindgren  
17116 Stockholm

## Svar till SSM på begäran om komplettering av ansökan om utbyggnad av SFR avseende geokemi

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i sin skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, daterad 2017-02-13 begärt förtydligande information om geokemi i ansökan om utbyggnad av SFR.

SKB översänder härmed begärda komplettering. Leveransen består av detta brev och tillhörande bilagor. Följande text förtydligar leveransen för respektive fråga:

- 1. Principalkomponentanalysen (PCA:n) som är utförd för grundvattnen i SFR är inte komplett då endast data för Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub>, δ<sup>18</sup>O och δ<sup>2</sup>H har använts för att bestämma grundvattenblandningen. SSM önskar att SKB tydligare motiverar sitt val av korrelerade variabler i sin PCA**

### SKB:s svar:

PCA är en statistisk metod som kan användas på flera olika sätt med olika uppsättningar av variabler beroende på syftet med studien. I den hydrogeokemiska utvärderingen av grundvatten i SFR har PCA dels använts för att bekräfta indelningen i olika grundvattentyper (Baltic, Littorina, Brackish-Glacial samt Transition), och dels för att ta fram blandningsproportionen av ursprungsvatten i grundvattenprover från SFR. En sammanfattande beskrivning av tillämpning och val av set av variabler finns i Bilaga 1. Mer i detalj beskrivet i Gimeno et al. (2011) samt Nilsson et al. (2011), så har metoden i huvudsak använts på följande sätt:

- för att verifiera den uppdelning i olika vattentyper (Baltic, Littorina, Brackish-Glacial och Transition) som initialt baserats på explorativ analys. Här har man dels använt alla analyserade kemiska komponenter, dels de som är mest utslagsgivande för att urskilja respektive grundvattentyp. Uppdelningen blir i stort sett densamma, men används samtliga variabler blir bilden mer otydlig. En förutsättning vid valet av variabler är givetvis att de är analyserade med stor noggrannhet och att de analyserats på alla vattenprover som ska klassificeras. Tester med olika set av variabler utfördes och finns redovisade i Gimeno et al. (2011) samt Bilaga 1.
- för att beräkna blandningsproportioner av vatten med olika ursprung i SFR:s vattenprover. Eftersom det är mixing (blandning) som ska studeras så är det viktigt att använda de mest konservativa elementen för att inte introducera ytterligare osäkerheter på grund av t.ex. reaktioner som ändrat vissa jonförhållanden. Även här gjordes tester med olika uppsättningar av variabler (Bilaga 1 med referenser). Slutsatsen blev att Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub>, δ<sup>18</sup>O och δD (δ<sup>2</sup>H) var den kombination av variabler som fungerade bäst (Gimeno et al. 2011, Bilaga 1).

Utöver detta, kan effekten av reaktioner på vattenkemin i de olika proverna åskådliggöras genom att man utnyttjar de framräknade blandningsproportionerna och jämför en beräknad (teoretisk framräknat) vattenkemi, med den analyserade vattenkemin uppmätt i provet. Detta görs för alla huvudkonstituenten (Gimeno et al. 2011). Avvikelsen mellan de beräknade och de uppmätta halterna har tolkats som den sammanlagda effekten av olika kemiska reaktioner som inte ingår i "blandningsmodeller" (Bilaga 1). Det är viktigt att påpeka att denna jämförelse inte ger någon upplysning om vilka specifika reaktioner som gett upphov till de kemiska förändringarna. Istället identifieras dessa med hjälp av annan utvärdering som integrerar tillgänglig information, till exempel redoxmätningar samt gas- och mikrobanalyser (Gimeno et al. 2011, Nilsson et al. 2011). Vidare görs kemiska beräkningar av speciering och lösligheter (Gimeno et al. 2011, Nilsson et al. 2011).

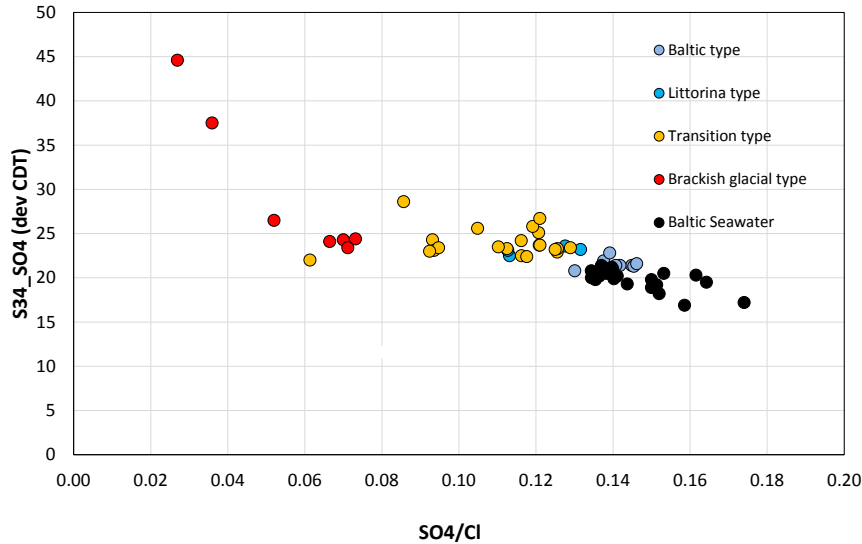
**2. SSM önskar att SKB förtydligar hur man beaktar korrelationen mellan oxidation av organiskt material och reduktion av sulfat i grundvattnen i SFR. SSM anser att reaktionen skulle kunna påverka redox i fjärrområdet och således lösligheten och sorptionen av radionuklider. En utförligare diskussion är önskvärd här**

**SKB:s svar:**

Gällande kopplingen sulfatreduktion och oxidation av organiskt material så har observationen av förhöjda värden av partialtrycket av  $\text{CO}_2$  ( $\log p\text{CO}_2 > -3.5$  bar; Gimeno et al. 2011) i grundvattnen vid SFR tolkas som en produkt av degradering av organiskt material. Däremot finns inte stöd för att hänföra de förhöjda värdena av  $p\text{CO}_2$  till sulfatreduktion enbart. Till exempel är analyserade sulfidhalter i grundvattnet i SFR mycket låga och inte sällan under detektionsgränsen (Nilsson et al. 2011). Vid analyser av de olika mikroberna (endast utförda på borrhål KFR105) kunde inte några sulfatreducerande bakterier kultiveras från grundvattenproverna. Däremot detekterades NRB (nitratreducerande bakterier), IRB (järnreducerande bakterier), AA och HA (auto- och heterotrofa acetogener) även om halterna var låga (Nilsson et al. 2011). Tolkningar av uppmätta Eh-värden och redox modellering baserad på grundvattenkemi, Eh (mV) och tillgängliga mineral längs flödesvägarna (Gimeno et al. 2011), beskriver reduktion av Fe(III) och Mn(IV) som viktiga processer. All detta sammantaget har gjort att termen "Organisk nedbrytning" har använts med ett vidare begrepp som inkluderar många olika vägar till förhöjda  $p\text{CO}_2$  genom mikrobiell reduktion av till exempel järn, mangan, eller sulfat, se Bilaga 2. Det bör påpekas att  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  kvoten i det Östersjövattnen som har infiltrerat och provtas i SFR avviker obetydligt från kvoten i de prover som tagits på vattnet i havet nära SFR (se Figur 1 och Bilaga 2). Grundvatten med bidrag av äldre Östersjövattnen av Littorina-typ, och framför allt vatten med stor andel glacialt smältvatten, visar i stället mer påtagligt förändrade värden. De få prover som uppvisar en  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -kvot under 0.04 visar också höga  $\delta^{34}\text{S}$ -värden, vilket tolkas som att sulfatreduktion har påverkat dessa vatten. Det finns dock inget i det nuvarande datasetet som stödjer att en omfattande sulfatreduktion äger rum i berget under rådande förhållanden. Eftersom både organiskt material och sulfat finns tillgängligt i grundvattnet på plats så finns givetvis möjligheten att sulfatreduktion kan komma att spela en mer påtaglig roll när förutsättningarna ändras (t.ex ändringar i flöde). Sulfatreduktionen i sig bidrar till starkt reducerande förhållanden vilket anses gynnsamt för bibehållen låg löslighet. SKB har indirekt tagit hänsyn till eventuell påverkan av redox, löslighet och sorption av radionuklider i arbetet med att ta fram  $K_d$  för geosfären (Crawford, 2013).

I sorptionsberäkningarna som användes som stöd för rekommendationen av  $K_d$  i Crawford (2013) har redoxprocesser i geosfären tagits hänsyn till explicit i modelleringen. I dessa beräkningar valdes  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  som den dominerande Fe(III) fasen, enligt antaganden från hydrokemi beskrivningen (Auqué et al. 2013). Även

pyritutfällning tilläts i Crawford (2013) vilket motsvarar en möjlig samexistens (dock bildade i olika miljöer och/eller tidpunkter) av  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  samt  $\text{FeS}_2(\text{s})$  i vissa delar av geosfären, enligt den enkla blandningsmodell som förutsatts för beräkningarna av  $K_d$  (framförallt för de icke-glaciala grundvattnen med  $\text{pH} < 10$ ). Rekommendationen för redoxspeciering i olika grundvattnen för  $\text{pH} < 10$  respektive  $\text{pH} > 10$  tar hänsyn till den aktuella redoxspecieringen som framräknades i dessa sorptionsberäkningar.



**Figur 1.**  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰ CDT}$  (Canyon Diablo Troilit meteorit standard referens) i sulfat plottat mot sulfat-kloridkvoten. Datapunkterna representerar alla grundvattenprov från SFR och vattenprov tagna i Östersjön i närheten av SFR med värden på  $\delta^{34}\text{S}$ . Färgkoden markerar olika grundvattentyper (Baltic, Littorina, Transition och Brackish-Glacial) samt Östersjövatten (Baltic Sea water). Grundvattnen med låga  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  kvoter och höga  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰ CDT}$  i sulfat tolkas som påverkade av sulfatreduktion (Bilaga 2).

**3. SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av redox i grundvattnen vid SFR och i synnerhet kopplingen mellan uppmätta redoxpotentialer i grundvattnet och närvaron av redoxkänsliga mineraler som järnoxider och leror i bergsprickor.**

**SKB:s svar:**

Mätningar av Eh i naturliga vatten är behäftade med tekniska begränsningar och osäkerheter. Jämförelse mellan uppmätta och beräknade redox-potentialer erhållna med olika redox-par används därför för att identifiera de mest troliga redox-paren som styr uppmätt Eh (e.g. Grenthe et al. 1992, Banwart 1999, Trotignon et al. 2002). I den slutliga redox-utvärderingen görs sedan en sammanvägning av många olika typer av data (mikrober, gas, sprickmineral mm) förutom regelrätt vattenkemi och Eh-mätningar. Ingående förklaring och referenser till var i de publicerade rapporterna detta diskuteras ges i Bilaga 2.

Tolkningen av uppmätta negativa redox-potentialer visar att de mest troliga redox-paren är  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$  och  $\text{Fe}^{3+}$ -lermineral/ $\text{Fe}^{2+}$ -lermineral. Detta stöds av den allmänna förekomsten av lermineral och klorit som bidrar med både  $\text{Fe}(\text{II})$  och  $\text{Fe}(\text{III})$  i vattenförande sprickorna (Sandström et al. 2014 och Bilaga 2).

Som diskuterats i svaret på fråga 1, påverkas huvudkomponenternas koncentrationer (dvs  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ ) betydligt mer av blandning än av olika heterogena reaktioner. Redox-reaktioner påverkar och kontrollerar i huvudsak

$Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ,  $HS^-$  och  $NO_x$  dvs. komponenter som förekommer i relativt låga koncentrationsintervall i grundvatten. Trots beskrivningen av aluminosilikatens roll ( $Fe^{2+}$  och  $Fe^{3+}$ ) som redox-par i lermineralen, så är bidragen till grundvattnet av andra lösta komponenter än järn inte nödvändigtvis särskilt signifikanta, se Bilaga 2.

4. **SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av växelverkan mellan cement- och betongmaterial och salint grundvatten, i synnerhet med avseende på:**
- a. påverkan av bildning av Friedels salt på pH,
  - b. påverkan av  $Mg^{2+}$  i grundvattnen på pH,
  - c. samt valet av beräkningsmodell för aktivitetskoefficienter för species i vattenlösning vid modelleringen av betongdegradering.

**SKB:s svar:**

I bifogat dokument ”Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering” kompletteras ansökan utifrån ovan angivna frågeställningar.

5. **SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av växelverkan mellan cement- och betongmaterial och karbonat i grundvatten, i synnerhet med avseende på potentiell ytarmering av betongsprickor från kalcit och resulterande sänkning av pH i närområdet.**

**SKB:s svar:**

I bifogat dokument ”Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering” kompletteras ansökan utifrån ovan angivna frågeställningar.

6. **SSM önskar att SKB utvecklar ett resonemang kring den potentiella växelverkan mellan  $Fe^{2+}$ , bildat från anaerob korrosion av stål, och cement och betong.**

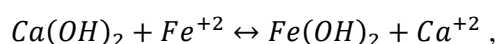
**SKB:s svar:**

I betongen råder reducerande betingelser, vilket gynnar tvåvärt järn ( $Fe(II)$ ) i förhållande till trevärt järn ( $Fe(III)$ ). Det är därmed inte säkert att tvåvärda järnspecier är dominerande i betongporvattnet. Vid ett högt pH domineras järnspecieringen i porvattnet av hydroxidkomplex, vilka har ett annat beroende av redoxpotentialen (i detta dokument representerat av  $pe$ , logaritmen av aktiviteten av elektroner i lösningen) än de nakna  $Fe^{+2}$  och  $Fe^{+3}$  jonerna. Enligt värden från den termodynamiska databasen Thermochimie (Giffaut et al. 2014) domineras järnspecieringen vid höga pH av komplexen  $Fe(OH)_3^-$  ( $Fe(II)$ ) och  $Fe(OH)_4^-$  ( $Fe(III)$ ). Förhållandet mellan aktiviteten av dessa joner ges av

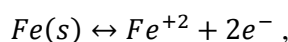
$$\log a_{Fe(OH)_3^-} - \log a_{Fe(OH)_4^-} + \log a_{H_2O} + pH + pe = f(T) \approx |_{T=25^\circ C} 2.7,$$

vilket innebär att om  $pe$  är lägre än omkring -9.85 vid pH 12.5 (och 25 °C), domineras specieringen av järn av  $Fe(II)$ -specier, medan om  $pe$  är över omkring -9.85 så domineras specieringen av järn av  $Fe(III)$ -specier.

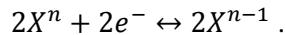
En reaktion av slaget



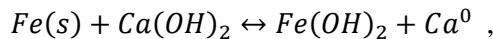
som föreslås i frågan från SSM förutsätter att  $Fe^{+2}$  jonerna tillförs systemet utifrån. Järnkorrosionen följer reaktionen



och oxidationen av järn motsvaras av en reduktionsreaktion

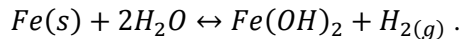


Portlanditupplösning är inte den reduktionsreaktionen, eftersom reaktionen



är osannolik då järn är mer elektronegativt än kalcium.

I ett system med järnkorrosion i vatten kan vatten reduceras till vätgas, vilket ger den totala korrosionsreaktionen



Korrosionen av järn till  $Fe(OH)_2$  sker i detta fall genom konsumtion av vatten och produktion av vätgas, men utan påverkan på pH, kalciumkoncentration och portlanditjämvt.

Om en annan reducerande reaktion än vätgasproduktion från vatten balanserar oxidationen av järn kan den termodynamiska stabiliteten för cementmineralerna påverkas. Exempelvis kan en reduktion av sulfat till sulfid destabilisera cementmineralen ettringit ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ , eller  $C_6A\bar{3}H_{32}$  i cementnotation). Portlanditstabiliteten är dock oberoende av redoxpotentialen och påverkas inte direkt av oxidationen av järn.

Det är värt att notera att man i flera fall mäter vätgasproduktion då armering korroderar i betong (Kaneko et al. 2004). Det är därför sannolikt att det till största delen är vatten som reduceras då oxidationen av järn skall balanseras.

Även om järnkorrosion är ett välstuderat fenomen finns många oklarheter vad gäller termodynamiskt stabila korrosionsprodukter av anaerob järnkorrosion i betongmiljö, inte minst vid låga temperaturer. Det är sannolikt att korrosionen initialt leder till fällning av fast  $Fe(OH)_2$ , och att denna på längre sikt omvandlas till någon fas med blandad valens. En  $Fe(II,III)$ (hydr-)oxid, som genom reaktioner med cementmineralen och betongporvattnet även kan innehålla andra an- eller katjoner (Yang et al. 2015). Hur lång tid omvandlingen tar och hur den slutliga produkten ser ut är okänt, men magnetit uppfattas som en rimlig approximation till den termodynamiskt stabila produkten.

**7. SSM önskar att SKB ytterligare motiverar valet av genomgående oförändrade Kd-värden på bentonit under hela perioden som omfattas i säkerhetsanalysen.**

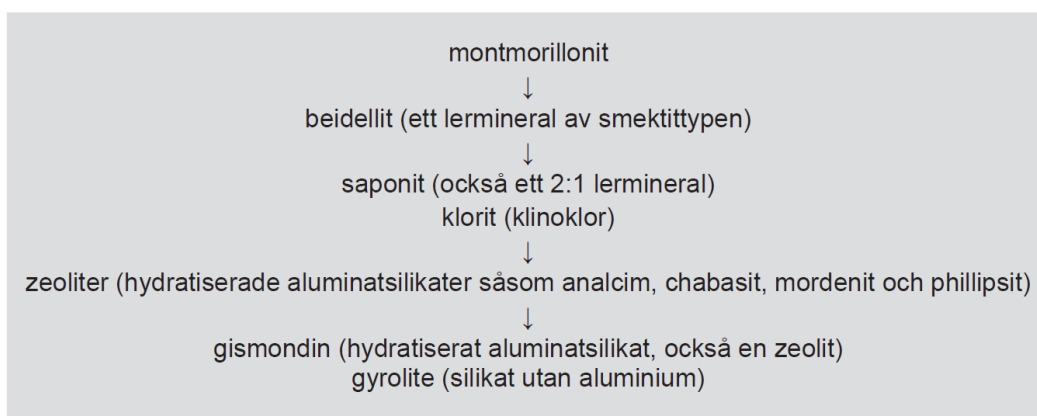
**SKB:s svar:**

I avsnitt 6.4.8 i SKB (2015a) redovisas SKB:s syn på hur montmorillonitombildning påverkar sorptionen av radionuklider:

*”När det gäller sorptionen är de värden som används baserade på förekomsten av en tillräcklig andel av bentonit för alla tidsskalor och de mineral som sannolikt bildas, såsom zeoliter med i allmänhet hög sorption av katjoner, bedöms ha minst lika goda sorptionsegenskaper som de ursprungliga mineralen. De värden som väljs för de opåverkade bentonitbarriärerna antas därför försiktigtvis vara representativa för hela analysperioden.”*

Som redovisas i figur 2 nedan påverkas montmorillonit av betongporvatten och bildar bland annat zeoliter. Efter det att ansökningshandlingarna lämnades in publicerade SKB en rapport där olika kinetiska uttryck applicerades på montmorillonitomvandlingsprocessen, tidigare modelleringar tog ingen hänsyn till kinetik (SKB 2015b). Resultaten visar på att en stor andel montmorillonit finns kvar efter 30 000 år, rapporten redovisar inte vidare omvandling efter 30 000 år. Den montmorillonit som omvandlats har främst bildat phillipsit som är en zeolit, mindre förekommande mineral är också albit, gibbsit, saponit och kvarts. Till största delen är dock montmorilloniten opåverkad vid denna tidpunkt. Omvandlingen har främst skett vid kontaktytan mellan montmorillonit och silons betongvägg.

Zeoliters förmåga att sorbera katjoner har studerats av bland andra av Rajec et al. (1999). Denna studie visade att de studerade zeoliterna var minst lika bra sorbent som de jämförda bentonitmaterialen för de studerade jonerna. Kyzioł-Komosińska et al. (2015) studerade sorptionen av koppar på olika zeoliter vid varierande pH. Resultaten visar att koppar sorberar bättre vid alkaliska förhållanden med ett maximum för vissa av de studerade zeoliterna runt pH 11,5. I och med detta anser SKB att de valda  $K_d$ -värden som ansatts för silons bentonit är representativa under hela perioden som omfattas i säkerhetsanalysen.



**Figur 2.** Montmorillonitomvandlingens olika mineralfaser så som den presenteras i avsnitt 6.3.8 i SKB (2015).

Med vänlig hälsning

**Svensk Kärnbränslehantering AB**  
Projekt SFR Utbyggnad

Peter Larsson  
Projektledare Projekt SFR-utbyggnad

## Bilagor

- 1 Auqué L, Gimeno M, Gomez J, 2017. *On the PCA methodology of mixing calculation and correlated variables for SKB:S hydrogeochemical evaluations and interpretations*, SKBdoc 1594812 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- 2 Auqué L, Gimeno M, Gomez J, Nilsson, A-C, Tullborg, E-L. 2017 *Further clarification and guidance to discussion about redox and related processes in the geosphere, SR-PSU*, SKBdoc 1594783 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- 3 Höglund L O, 2017. *Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering*, SKBdoc 1593574 ver 2.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.

## Referenser

- Auqué L F, Acero, P., Gimeno M J, Gomez J B, 2013.** Composition of groundwaters for SFR and its extentions during different climate cases, SR-SPU, R-13-16, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Banwart S A, 1999.** Reduction of iron (III) minerals by natural organic matter in groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2919–2928.
- Crawford, James. 2013.** Quantification of rock matrix Kd data and uncertainties for SR-PSU, SKB R-13-30
- Giffaut E, Grivé M, Blanc P, Vieillard P, Colàs E, Gailhanou H, Gaboreau S, Marty N, Madé B, Duro L, 2014.** Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry*, 49 225-236.
- Gimeno M J, Auqué L F, Gomez J B, Acero P, 2011.** Site investigation SFR. Water-rock interaction and mixing modelling in the SFR. SKB P-11-25, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Grenthe I, Stumm W, Laaksoharju M, Nilsson A-C, and Wikberg P, 1992.** Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.*, 98, 131–150.
- Honda A, Masuda K, Nakanishi H, Fujita H and Negishi K, 2008.** Modeling of pH Elevation Due to the Reaction of Saline Groundwater with Hydrated Ordinary Portland Cement Phases. *MRS Proceedings*, 1124. doi:10.1557/PROC-1124-Q10-12.
- Höglund L O, 2001.** Project SAFE. Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository. SKB R-01-08, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Höglund L O, 2014.** The impact of concrete degradation on the BMA barrier functions. SKB R-13-40, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Jacques D, 2009.** Benchmarking of the cement model and detrimental chemical reactions including temperature dependent parameters. Project near surface disposal of

category A waste at Dessel. NIRAS-MP5-03 DATA-LT(NF) Version 1. NIROND-TR 2008–30 E, ONDRAF/NIRAS, Belgium.

**Jacques D, Wang L, Martens E, Mallants D, 2010.** Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types. *Cement and Concrete Research* 40, 1306–1313.

**Kaneko M, Miura N, Fujiwara A, Yamamoto M, 2004.** Evaluation of Gas Generation Rate by Metal Corrosion in the Reducing Environment. RWMC Engineering Report RWMC-TRE-03003. The Radioactive Waste Management Funding and Research Center, Japan.

**Kyzioł-Komosińska, J., Rosik-Dulewska, C., Franus, M., Antoszczyszyn-Szpicka, P., Czupioł, J., Krzyżewska, I., 2015.** Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II) Ions. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 24, (2015), 1111-1123.

**Martens E, Jacques D, Van Gerven T, Wang L, Mallants D, 2010.** Geochemical modeling of leaching of Ca, Mg, Al, and Pb from cementitious waste forms. *Cement and Concrete Research* 40, 1298–1305.

**Nilsson A-C, Tullborg E-L, Smellie J A T, Gimeno M, Gomez J, Auqué L F, Sandström B, Pedersen A K, 2011.** SFR site investigation Bedrock Hydrogeochemistry. SKB R-11-06, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Rajec, P., Macásek, F., Misaelides, P. 1999.** Sorption of heavy metals and radionuclides on zeolites and clays. Inp. Misaelides et al. (ed) *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. Kluwer Academic Publishers, 353-363.

**Sandström B, Tullborg E-L, Sidborn M, 2014.** Iron hydroxide occurrences and redox capacity in bedrock fractures in the vicinity of SFR. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. SKB R-12-11.

**SKB 2014.** Data report for the safety assessment SR-PSU. SKB TR 14-10, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**SKB 2015a.** Redovisning av säkerhet efter förslutning för SFR Huvudrapport för säkerhetsanalysen SR-PSU. SKB DocId: 1469109, version 1.0. Svensk Kärnbränslehantering AB.

**SKB 2015b.** Long-term performance of the bentonite barrier in the SFR silo. SKB TR-15-08. Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Trotignon L, Michaud V, Lartigue J-E, Ambrosi J-P, Eisenlohr L, Griffault L, de Combarieu M, and Dumas S, 2002.** Laboratory simulation of an oxidizing perturbation in a deep granite environment. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66, 2583–2601.

**Truesdell A H, Jones B F, 1974.** WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Journal of Research, U.S. Geological Survey* 2, 233–274.

**Yang Y, James David Scantlebury J D and Victorovna Koroleva E, 2015.** A Study of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Mild Steel in Artificial Seawater. *Metals* 5, 439-456.