カルシウムイオン濃度が異なる水中に保存した岩石での鉱物析出†

奈良 禎太* 桑谷 隆太** 河野 勝宣*** 佐藤 稔紀**** 柏谷 公希*****

Precipitation of Minerals on Rock Kept in Water with Different Calcium Ion Concentrations

by

Yoshitaka NARA*, Ryuta KUWATANI**, Masanori KOHNO***, Toshinori SATO**** and Koki KASHIWAYA*****

Information of confining ability of rock is important for the geological disposal of radioactive wastes. To maintain or improve the confining ability of rocks, it is important to seal pores and cracks. Usually, pores and cracks in rock are sealed over geological time scales. If sealing of pores and cracks in rock can be accelerated and completed by precipitation of minerals, the method would be effective for use during radioactive waste disposal. In this study, we investigated the precipitation of minerals onto the rock surface, to consider whether sealing of pores and cracks in rock can be accelerated. As rock samples, we used Berea sandstone and Toki granite in this study. It was shown that precipitation occurred clearly on the surface of rock specimens kept in calcium hydroxide solution for 1 month if the concentration was high. Specifically, if the concentration of calcium hydroxide solution was higher than 589 mg/l, the precipitation occurred obviously. After keeping rock specimens in calcium hydroxide solution, the weight of the rock samples increased and the concentration of calcium ion decreased by the precipitation. It is considered that the calcium ion in water was used for the precipitation on rock surfaces. Since the precipitation has been recognized for rock specimens, it is concluded that the sealing of pores and cracks in rocks by the mineral precipitation is possible.

Key words:

Precipitation, Granite, Sandstone, Calcium, Scanning electron microscope

1 緒 言

放射性廃棄物地層処分を考える上では、岩盤が高い遮へい性能を有することが望ましい。岩盤に存在するき裂を進展および連結させず、さらに閉塞させることができれば、岩盤の遮へい性能の保持が期待できる。ゆえに、き裂の閉塞を考えることは、放射性廃棄物地層処分を考える上で有意義である。

Sano et al.¹⁾, Nara et al.²⁾, Wang et al.³⁾等の研究では、圧力がかかる環境下において、岩石内のき裂が閉塞することが示されている。Ishibashi et al.⁴⁾は、地下水中に含まれる粘土鉱物が沈殿することにより岩盤内のき裂が閉塞することを報告している。地下岩盤を長期的に利用する場合には、力学的作用だけではなく化学的作用が岩盤の性質に影響を及ぼす可能性がある。例えば、水中環境下では、圧力下で鉱物が溶解した後に沈殿が起こり、空隙が閉塞するという、力学と化学の相互作用による欠陥の閉塞現象が報告されている^{5),6)}。

一方で、化学作用のみによる岩石内のき裂閉塞(き裂修復)は十分に調べられていない。化学作用のみでのき

裂閉塞は、セメント系材料で認められているように、鉱物の析出により生じることが考えられる⁷⁻⁹⁾。放射性廃棄物処分施設を建設する場合、大量のセメント系材料が使用されると考えられる。そのため、周辺の地下水のカルシウムイオン濃度は高くなると予想され、カルシウム化合物が岩石表面に析出することによってき裂の閉塞が生じる可能性が考えられる。しかし、水中における岩石表面への鉱物析出挙動は十分に調べられていない。

そこで本研究では、カルシウム分を含む水中環境に1ヶ月岩石を保存することによって、岩石表面に鉱物が析出するかどうかを調べることにした。特に、カルシウムイオン濃度の異なる環境下に岩石を保存した場合、岩石表面への鉱物析出がどのように異なるかについて調べ、岩石表面での鉱物析出が生じるカルシウムイオン濃度がどの程度であるかを調べることにした。

2 岩 石 試 料

本研究では、土岐花崗岩とベレア砂岩を試料として用いた。土岐花崗岩試料は、瑞浪市の日本原子力研究開発

† 原稿受理 平成29年8月9日 Received Aug. 9, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学 大学院工学研究科 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540

** 鳥取大学 工学部 土木工学科 〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101
Faculty of Engineering, Tottori University, Koyama-cho Minami, Tottori 680-8552

*** 鳥取大学 大学院工学研究科 〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101
Graduate School of Engineering, Tottori University, Koyama-cho Minami, Tottori 680-8552

****正 会 員 日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センター 〒098-3224 北海道天塩郡幌延町字北進432番地2
Horonobe Underground Res. Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Teshio-gun, Hokkaido 098-3224

*****京都大学 大学院工学研究科 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540

機構の地下研究施設より得られた、中粒～粗粒の黒雲母花崗岩であり、空隙率は0.78%である。Fig. 1に、インタクトな土岐花崗岩の走査型電子顕微鏡画像を示す。ベレア砂岩は、アメリカ合衆国オハイオ州産の砂岩であり、平均粒径は0.1mm程度の均質な砂岩で、空隙率は20.4%である。X線回折分析より、ベレア砂岩の主要な造岩鉱物は石英であり、その他は微量な量の斜長石やカリ長石で構成されていることが報告されている¹⁰⁾。Fig. 2に、インタクトなベレア砂岩の走査型電子顕微鏡画像を示す。本研究では、直径30mm、厚さ20mmの円柱試験片を作成し、岩石表面での鉱物析出について調べた。

Fig. 1 Scanning electron photomicrograph of intact Toki granite. The height and width of this image is 0.096 mm and 0.128 mm, respectively.

Fig. 2 Scanning electron photomicrograph of intact Berea sandstone. The height and width of this image is 0.192 mm and 0.256 mm, respectively.

3 試験方法

ボーリングマシン、カッター、平面研削盤等を用いて円柱試験片を作成した後、2週間自然乾燥させ、80℃に設定したオーブンで24時間強制乾燥させる。この際、急激な温度変化を避けるため、1分につき1℃ずつオーブン内の温度を変化させて、岩石試験片を乾燥させた。続いて、電子天秤（分解能0.0001g）を用いて岩石試験片の重量を測定した。その後、岩石試験片をプラスチック容器（容量400ml、重量21.70g）内に水酸化カルシウム

水溶液300mlと共に保存した。このとき、水酸化カルシウム水溶液の濃度を測定した直後に岩石試験片を水中に保存している。さらに、試験片全体が水溶液中に浸されるように注意した。また、試験片と水酸化カルシウム水溶液の入ったプラスチック容器をグローブバッグに入れ、グローブバッグ内を窒素で充填することにより、保存容器内の空気が窒素で置換されるようにした。この際、グローブバッグ内の窒素濃度を窒素濃度計（アズワン製AJX-N2B）で測定したところ、窒素濃度は94%であり、二酸化炭素濃度計（エムケー・サイエンティフィック製CDHT2000）で測定した内部の二酸化炭素濃度は25ppmであった。保存容器およびその中の岩石試料は、1ヶ月室温（20℃）で保管した。その後、岩石試験片を取り出し、前述の二酸化炭素濃度下の空气中で自然乾燥させた後、分析天秤による重量測定と、デジタルカメラおよび走査型電子顕微鏡による表面観察を行った。

Iwatsuki et al.¹¹⁾によると、瑞浪市において測定された地下水中のカルシウムイオン濃度は、最高で639mg/l、最低で2.7mg/lである。そこで本研究では、この範囲をおおよそ網羅するようなカルシウム濃度となる水酸化カルシウム水溶液を6種用意し、岩石試験片を保存することとした。Table 1に、本研究で用意した水酸化カルシウム水溶液の初期濃度（カルシウムイオン濃度）を保存した岩石試験片ごとにまとめる。カルシウムイオン濃度は、周辺大気環境下で、堀場製作所製のポータブルイオン濃度メーター（D-73）にカルシウムイオン電極（6583-10C）を接続して測定した。この際、水中にカルシウムイオン電極を20～30分間程度入れて、イオン濃度メーターの数値が安定するのを待つことによってカルシウムイオン濃度を測定した。なお、岩石試料を保存した水酸化カルシウム水溶液中には、水酸化カルシウム試薬の粉末は一切含まれておらず、すべての試薬が水に溶解した状態となっていた。ゆえに本研究では、グラウトのようなセメント系材料の充填や、粘土のような微細粒子の充填とは異なり、周辺水中からの物質の析出による変化を調べている。

Table 1 Calcium ion concentration in calcium hydroxide solution at initial condition.

Berea sandstone	Toki granite
Concentration: 15mg/l, Specimen: BS-10	Concentration: 10mg/l Specimen: TG-10
Concentration: 56mg/l, Specimen: BS-50	Concentration: 52mg/l Specimen: TG-50
Concentration: 98mg/l, Specimen: BS-100	Concentration: 94mg/l Specimen: TG-100
Concentration: 319mg/l Specimen: BS-300	Concentration: 278mg/l Specimen: TG-300
Concentration: 589mg/l Specimen: BS-600	Concentration: 589mg/l Specimen: TG-600
Concentration: 1150mg/l Specimen: BS-1200	Concentration: 1150mg/l Specimen: TG-1200

Fig. 3 Photos of Toki granite before and after kept in calcium hydroxide solution for 1 month.
The diameter of the rock sample is 3 mm.

4 試験結果

岩石を1ヶ月水酸化カルシウム水溶液中に保存した後に試料表面および保存容器（プラスチック容器）を目視および重量の変化から調べた結果、鉱物の析出は岩石表面および水面のみで生じており、容器表面では確認されなかった。本研究では、岩石表面で生じた析出物を調査対象とし、水面で生じた析出物は調査していない。

Fig. 3 および Fig. 4 に、土岐花崗岩およびベレア砂岩試験片の水中保存前後での写真をそれぞれ示す。これらより、両方の岩石で、水中のカルシウムイオン濃度が高い場合に、岩石表面が析出物により白くなっていることが確認できる。特に、初期カルシウムイオン濃度が589mg/l（約600mg/l）より高くなると、岩石表面での明確な析出物の発生が確認できた。

Fig. 5 に、水中保存前後での試験片の重量変化を示す。なお、重量測定は、「3. 試験方法」で示した二酸化炭素濃度下の空气中で自然乾燥させた後、80℃で24時間乾燥させてから行った。Fig. 5 より、両方の岩石で、比較的濃度が高い水酸化カルシウム水溶液中に保存したときに、明確な重量増加が確認できた。特に、カルシウムイオン濃度が高いほど重量増加分が大きくなっている

傾向があることがわかる。また、ベレア砂岩の方が、土岐花崗岩よりも重量の増加がより大きいことがわかる。

Fig. 6 に、試験片の保存前後での水中のカルシウムイオン濃度変化を示す。この図より、土岐花崗岩とベレア砂岩両方において、カルシウムイオン濃度の減少が確認できた。これより、水中のカルシウムイオンが鉱物析出に用いられたことが示唆される。また、重量変化同様にカルシウムイオン濃度が高いほど減少分が大きくなっている傾向があるといえる。なお、本研究では、水中のカルシウムイオン濃度は、周辺大気環境下で測定している。したがって、試験片保存後に測定されたカルシウムイオン濃度および保存前後での水中のカルシウムイオン濃度変化には、大気中に含まれる二酸化炭素と水面付近のカルシウムイオンが反応して生じる鉱物析出によるカルシウムイオン減少分も含まれている。

Fig. 7 に土岐花崗岩、Fig. 8 にベレア砂岩の、水酸化カルシウム水溶液中に1ヶ月保存した後の走査型電子顕微鏡画像を示す。これらの図から、カルシウムイオン濃度が低い場合（初期濃度100mg/l未満）ではほとんど析出が生じていないものの、濃度が高い場合に試験片表面への析出が顕著になることがわかる。

Fig. 4 Photos of Berea sandstone before and after kept in calcium hydroxide solution for 1 month.
The diameter of the rock sample is 3 mm.

Fig. 5 Increase of weight of rock specimens kept in calcium hydroxide solution for 1 month.

Fig. 6 Decrease of calcium ion concentration in water after keeping rock specimen for 1 month.

5 考 察

本研究で得られた結果より、カルシウムイオン濃度の高い水中（水酸化カルシウム水溶液）に保存した場合、鉱物析出が明確に認められた。土岐花崗岩、ベレア砂岩の両方において、カルシウムイオン濃度の低い水中では、岩石供試体の水中保存前後での目視での変化はあまり見られなかった。一方、カルシウムイオン濃度の高い水中に保存している試験片ほど表面の析出が増え白くなっていることも示されている。また、重量変化同様に、

初期の濃度が高いほど、岩石試験片の保存後でカルシウムイオン濃度がより多く減少している傾向が認められている。このことから、本研究で認められた鉱物析出には、水中のカルシウムイオンが寄与しているといえる。

本研究では、水酸化カルシウム水溶液中に岩石を保存するという条件で鉱物析出を確認したが、過去に行われた研究では、より多くの電解質が含まれる水中での鉱物析出が確認されている。例えば Fukuda et al.⁹⁾は、様々な電解質を含む人工海水中に高強度高緻密コンクリート

Fig. 7 Scanning electron photomicrographs of Toki granite after kept in calcium hydroxide solution for 1 month with initial concentration of (a) 1150 mg/l, (b) 589 mg/l, (c) 278 mg/l, (d) 94 mg/l, (e) 52 mg/l, and (f) 10 mg/l. Width and height of the image are 0.096 mm and 0.128 mm, respectively.

を保存することによって、石英や長石等の鉱物粒子上に炭酸カルシウム (CaCO_3) の析出が起こることを確認している。また、Fukuda et al.⁹⁾は、 CaCO_3 は、水中のカルシウムイオンと炭酸水素イオン (HCO_3^-) が反応することによって生じていると報告している。本研究では水酸化カルシウム水溶液を用いたことから、析出に寄与する陽イオンは Ca^{2+} のみと考えられる。また、大気中の二酸化炭素の溶解を完全に防ぐことは不可能であることから、炭酸イオンも必然的に水中に含まれる。ゆえに、Fukuda et al.⁹⁾によって報告されているように、本研究でも CaCO_3 の析出が岩石試験片表面で起こったと考えられる。

この考察を検証するため、同一の試験条件を再現して岩石試料に析出物を生じさせ、X線回折分析を行った。初期 Ca^{2+} 濃度が高い溶液 (589mg/l 以上) に保存した岩

石試料を用いてX線回折分析を行った結果を Fig. 9 に示す。この図より、カルシウム化合物としては、カルサイトのピークのみ検出されていることが示されている。本研究で用いたインタクトな土岐花崗岩^{12), 13)}およびベレア砂岩^{10), 14)}の試料では、炭酸塩鉱物の含有は認められていない。ゆえに、上記の推測のとおり、 CaCO_3 の析出が岩石試験片表面で起こり、水酸化カルシウム水溶液に含まれていたカルシウムイオンが析出に寄与するといえる。

カルシウムイオン濃度が同一条件下での土岐花崗岩とベレア砂岩の重量変化を比較すると、すべての場合において、ベレア砂岩の方がより大きく重量が増加していることがわかる。これは、ベレア砂岩の間隙率が土岐花崗岩よりも大きく、その分だけ表面積が大きくなっているためと考えられる。Nakao et al.¹⁵⁾は、複数種の岩石を

Fig. 8 Scanning electron photomicrographs of Berea sandstone after kept in calcium hydroxide solution for 1 month with initial concentration of (a) 1150 mg/l, (b) 589 mg/l, (c) 319 mg/l, (d) 98 mg/l, (e) 56 mg/l, and (f) 15 mg/l. Width and height of the image are 0.192 mm and 0.256 mm, respectively.

高強度高緻密コンクリート粉末と共に水中に2か月保存し、それを重量分析と顕微鏡による表面観察により岩石試験片表面への鉱物析出を評価している。その結果、岩石試験片表面に鉱物の析出、重量の増加が示され、特に砂岩はその他の岩石に比べより多くの表面析出が示されている。Nakao et al.らの結果は、本研究で得られた結果、すなわち、カルシウムイオンを含む水中環境下における試験片表面への鉱物析出が確認され、土岐花崗岩に比べベレア砂岩がより多くの析出を確認できたことと調和的である。

岩石表面での鉱物の析出が、濃度の高い水酸化カルシウム水溶液中に保存した場合に多く生じた要因として、水中を均一かつ無秩序に安定して分散しているカルシウムイオンと炭酸水素イオンが反応する機会が増えることが挙げられる。このことから、カルシウムイオンを

多く含む水中では岩石内のき裂が閉塞し、透水性を低下させられる可能性がある」と指摘できる。

ただし、鉱物の析出による岩石の透水性の変化についてはまだ調べることはできていない。一般に岩石の透水係数は、内部に存在するき裂・空隙のネットワークに影響を受ける¹⁶⁾。また、透水係数の低下には、き裂・空隙の閉塞^{2), 3)}や開口幅の減少^{17), 18)}等が必要となる。ゆえに、鉱物析出の量がこれらの現象を起こすのに十分か否かの検討および、析出をいかに促進させるかについての検討も必要になると考えられる。例えば、より多くの二酸化炭素を供給することにより、カルシウムイオンと二酸化炭素の反応で生成される炭酸カルシウムの量を増大させるようなことが必要になる可能性がある。ただし、Fig. 3 でよく示されているように、花崗岩の個々の鉱物粒子や粒子境界が鉱物析出により見えなくなっている

Fig. 9 Results of X-ray diffraction analysis for (a) Toki granite kept in calcium hydroxide solution with concentration of 1150 mg/l, (b) Toki granite kept in calcium hydroxide solution with concentration of 600 mg/l, (c) Berea sandstone kept in calcium hydroxide solution with concentration of 1150 mg/l, and (d) Berea sandstone kept in calcium hydroxide solution with concentration of 600 mg/l.

箇所がある。これは、粒界き裂や粒内き裂が閉塞されていることを示唆するものである。また、Fig. 8 においてよく示されているように、砂岩の空隙構造が鉱物析出により目立たなくなっている。これは、空隙の充填を示唆するものといえる。これらより、流路となりうるき裂・空隙のネットワークの連結性が損なわれ、岩石の透水性が低下（または遮へい性能が向上）する可能性が指摘できる。自然環境下での岩石内部のき裂・空隙の閉塞は、地質学的タイムスケールで生じるため、工学的な応用が難しいが、鉱物析出を利用すると、き裂や空隙の閉塞を促進させることができ、工学的に十分に役立てられると考えられる。鉱物析出の透水性への影響に関する定量評価は本研究の目的を超えるため、今後の研究課題としたいが、鉱物析出を岩石の透水性変化に利用する手法の開発は極めて重要な課題であると指摘できる。

6 結 言

本研究では、土岐花崗岩とベレア砂岩を試料として用い、カルシウムイオン濃度が異なる水中（水酸化カルシウム水溶液）に1ヶ月保存し、表面観察と重量測定を行うことによって、水中保存前後での岩石試験片表面への

鉱物析出を調査した。その結果、デジタルカメラによる撮影では、初期カルシウムイオン濃度が約 600mg/l を超える環境下で保存した場合に、岩石表面での析出物が明確に確認できた。また、走査型電子顕微鏡で観察した結果、初期カルシウムイオン濃度が 100mg/l 未満の環境下で保存した場合ではほとんど析出が生じなかったものの、それより高い初期カルシウムイオン濃度下では、すべての試験片に鉱物の析出が確認でき、その析出量は水中のカルシウムイオン濃度に依存することが分かった。このようなカルシウムイオン濃度が異なる条件下での鉱物析出の程度の違いを示したことが本研究の成果である。また、土岐花崗岩に比べてベレア砂岩ではより多くの鉱物析出が起こることも示された。X線回折分析を行った結果、析出物はカルサイトであることが確認できた。本研究の結果より、鉱物の析出、特にカルサイトの析出による岩石内のき裂修復の可能性が示されたと考えられる。

本研究は、「放射性廃棄物共通技術調査等事業（放射性廃棄物重要基礎技術研究調査）」（2014～2017 年度）のサポートを受けて実施した。

参 考 文 献

- 1) O. Sano, Y. Kudo and Y. Mizuta, “Experimental determination of elastic constants of Oshima granite, Barre granite, and Chelmsford granite”, *Journal of Geophysical Research*, Vol.97, No.B3, pp.3367-3379 (1992).
- 2) Y. Nara, P. G. Meredith, T. Yoneda and K. Kaneko, “Influence of macro-fractures and micro-fractures on permeability and elastic wave velocities in basalt at elevated pressure”, *Tectonophysics*, Vol.503, No.1, pp.52-59 (2011).
- 3) G. Wang, T.M. Mitchell, P.G. Meredith, Y. Nara and Z. Wu, “Influence of gouge thickness on permeability of macro-fractured basalt”, *Journal of Geophysical Research*, Vol.121, pp.8472-8478 (2016).
- 4) M. Ishibashi, H. Yoshida, E. Sasao and T. Yuguchi, “Long term behavior of hydrogeological structures associated with faulting: An example from the deep crystalline rock in the Mizunami URL, Central Japan”, *Engineering Geology*, Vol.208, pp.114-128 (2016).
- 5) E.S. Sprunt and A. Nur, “Reduction of porosity by pressure solution: Experimental verification”, *Geology*, Vol.4, pp.463-466 (1976).
- 6) H. Yasuhara, N. Kinoshita, H. Ohfuji, D.S. Lee, S. Nakashima and K. Kishida, “Temporal alteration of fracture permeability in granite under hydrothermal conditions and its interpretation by coupled chemo-mechanical model”, *Applied Geochemistry*, Vol.26, pp.2074-2088 (2011).
- 7) D. Fukuda, Y. Nara, Y. Kobayashi, M. Maruyama, M. Koketsu, D. Hayashi, H. Ogawa and K. Kaneko, “Investigation of self-sealing in high-strength and ultra-low-permeability concrete in water using micro-focus X-ray CT”, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, No.11, pp.1494-1500 (2012).
- 8) D. Fukuda, Y. Nara, D. Hayashi, H. Ogawa and K. Kaneko, “Influence of fracture width on sealability in high-strength and ultra-low-permeability concrete in seawater”, *Materials*, Vol.6, No.7, pp.2578-2594 (2013).
- 9) D. Fukuda, M. Maruyama, Y. Nara, D. Hayashi, H. Ogawa and K. Kaneko, “Observation of fracture sealing in High-strength and Ultra-low-permeability concrete by micro-focus X-ray CT and SEM/EDX”, *International Journal of Fracture*, Vol.188, No.2, pp.159-171 (2014).
- 10) Y. Nara, K. Morimoto, T. Yoneda, N. Hiroyoshi and K. Kaneko, “Effects of humidity and temperature on subcritical crack growth in sandstone”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol.48, No.7-8, pp.1130-1140 (2011).
- 11) T. Iwatsuki, R. Furue, H. Mie, S. Ioka and T. Mizuo, “Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami Underground Research Laboratory (MIU)”, *Applied Geochemistry*, Vol.20, pp.2283-2302 (2005).
- 12) M. Kato, Y. Nara, D. Fukuda, M. Kohno, T. Sato, T. Sato and M. Takahashi, “Importance of temperature control in surrounding environment during permeability test for measuring hydraulic constants of rock”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.65, No.7, pp.489-495 (2016).
- 13) Y. Nara, M. Kato, R. Niri, M. Kohno, T. Sato, D. Fukuda, T. Sato and M. Takahashi, “Permeability of granite including macro-fracture naturally filled with fine-grained minerals”, *Pure and Applied Geophysics*, in press (2017). doi: 10.1007/s00024-017-1704-x
- 14) Y. Nara, R. Nakabayashi, M. Maruyama, N. Hiroyoshi, T. Yoneda and K. Kaneko, “Influences of electrolyte concentration on subcritical crack growth in sandstone in water”, *Engineering Geology*, Vol.179, pp.41-49 (2014).
- 15) A. Nakao, Y. Nara, K. Kashiwaya, T. Ishida and H. Ogawa, “Observation of mineral precipitation on rock surface”, *Proceedings of the 8th Asian Rock Mechanics Symposium*, pp.303-309 (2014).
- 16) Y. Gueguen and J. Dienes, “Transport properties of rocks from statistics and percolation”, *Mathematical Geology*, Vol.21, No.1, pp.1-13 (1989).
- 17) P.A. Witherspoon, J.S.Y. Wang, K. Iwai, and J.E. Gale, “Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock failure”, *Water Resources Research*, Vol.16, pp.1016-1024 (1980).
- 18) J.B. Walsh, “Effect of pore pressure and confining pressure on fracture permeability”, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, Vol.18, pp.429-435 (1981).