

EDYTA NARTOWSKA¹
TOMASZ KOZŁOWSKI²
MARTA KOLANKOWSKA³

Kielce University of Technology

¹email: enartowska@tu.kielce.pl

²email: tomkoz@tu.kielce.pl

³email: kolankowska.marta@wp.pl

FID SIGNAL INTENSITY IN THE NMR STUDIES OF COHESIVE SOILS AT THE POSITIVE TEMPERATURE RANGE

Abstract

The purpose of this study was to explain the reason of the FID signal intensity change for soil samples in the positive temperature range (0-40°C). According to the reference data the main cause is the presence of the paramagnetic ions in soil. The experiment conducted on 4 cohesive soils showed that the main reason of FID changing could be the change of the water's heat of the vaporization, decreasing as the temperature increases. NMR Spectrometry method was used in the research and Statistica 9.1 software was used for statistical analysis.

Keywords: cohesive soils, FID signal intensity, nuclear magnetic resonance

1. Introduction

Free Induction Decay (FID) is a parameter used in H¹-NMR researches for the determination of the amount of liquid water in a sample. Based on the FID signal intensity we can also calculate the water content of the soil samples with the known mass [1]. This parameter changes with temperature. In the negative temperature range, FID signal intensity decreases from the beginning of the freezing, what is associated with decreasing of the unfrozen water content [2, 3]. FID reduction is also observed in the positive temperature range as the temperature increases [4, 5]. According to the reference data [5], the main cause of the FID variability observed in positive temperatures is the presence of paramagnetic ions. The authors' research showed a relationship between the mass of the water in the sample and the heat of vaporization of water, decreasing with temperature increase. This relationship may indicate another reason for the increase of FID signal intensity. In turn, the adoption of the thesis that paramagnetic ions don't have a significant effect on the FID signal intensity will

allow the optimization of research methodology and analysis in the case of the research using soils with different content of paramagnetic ions.

2. Experiment and Materials

The experiment was conducted by the use of the Bruker Minispec mq 20 spectrometer. The mass of the water in each soil sample was determined at the following temperatures: 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C. The amount of the water evaporated from each soil sample and temperatures was compared to the water's heat of vaporization, which decreases as the temperature increases (Table 1) [6].

Table 1. The dependence between the water's heat of vaporization and temperature [6]

Temperature [°C]	Heat of the vaporization of water [kJ kg ⁻¹]
0	2500.8
10	2477.3
20	2453.5
30	2430
40	2406

Experiments were performed on the 11 samples of four different cohesive soils because of that, the size distribution of the soil has no effect on the FID signal intensity [7]. Research material consisted of three model soils: SWy-2 (Wyoming bentonite), KGa-1b and KGa-2 (kaolins from Georgia) and one natural silty sand saSi (according to PN EN ISO 14688-1: 2006) derived from the Bęczków near Kielce. Physico-mechanical parameters of the soils are presented in Table 2.

Table 2. Physico- mechanical parameters of the soils

	SWy-2	KGa-1b	KGa-2	saSi
Plastic limits, wp [%]	35	26	30	8
Liquid limits, wl [%]	519	40	51	15
The average mass of water in soils [mg]	188.89	123.51	143.72	84.16

3. Results and Analysis

A decrease of the FID signal intensity with temperature increasing (0-40°C) was observed. Masses of the water in the soil samples in the different temperatures were successively calculated on the base of the FID signal intensity. Statistical analysis showed that the mass of evaporated water in each soil sample at given temperature is proportional to the change of the temperature (Fig. 1, Table 3).

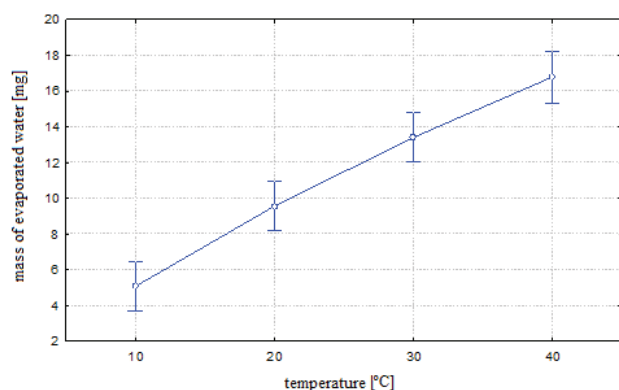


Fig. 1. The increase in the amount of the water evaporated from the soil as the temperature increases

Table 3. Analysis of variance for the influence of the temperature on the mass of evaporated water in soil samples

	SS	df	MS	F	p
Intercept	20278.33	1	20278.33	823.6123	0.000000
Mass of evaporated water	4227.56	16	264.22	10.7315	0.000001
Error	541.67	22	24.62		

The correlation coefficient of the mass of the evaporated water with the temperature was high and amounted to 0.9. A similar correlation was obtained for the same correlation with the heat of the vaporization of water ($r = -0.9$) (Fig. 2), which may indirectly evidence the significant influence of the water's heat of vaporization on the FID signal intensity.

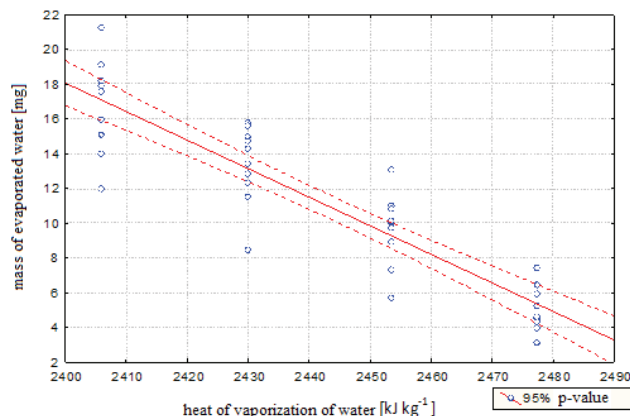


Fig. 2. The decrease in the mass of water evaporated from the soil with an increase in heat of vaporization of water

A significant correlation between the heat of the evaporation of water and the mass of evaporated water at specified temperatures for testing of soil samples was confirmed by analysis of variance (Table 4).

Table 4. Analysis of variance for the influence of the heat of vaporization of water on the mass of water evaporated from the soil.

	SS	df	MS	F	p
Intercept	4888.163	1	4888.163	1062.897	0.000000
Heat of vaporization of water	730.589	3	243.530	52.954	0.000000
Terror	160.962	35	4.599		

4. Conclusions

- The mass of the evaporated water increases proportionally with the increase of temperature (0-40°C) in each sample cohesive soils.
- The change of the amount of mass of evaporated water in each of the sample of cohesive soil has a direct relationship with the heat of water's evaporation in the soil.
- The mass of evaporated water in each soil sample in the positive temperature decreases along with increasing of the heat vaporization of the water in the soil. This is probably connected with the increase of the energy required in order to evaporate the portion of water in the soil at lower temperatures.

- The decrease of the FID signal intensity with temperature increase (0-40°C) in H-NMR studies of the cohesive soils is related to the change of the amount of evaporated water mass in each soil sample, which depends on the heat of water's evaporation in the soil.
- NMR studies of the water content in soil should be made in as low temperature as possible in order to reduce the water evaporation in a soil sample.
- The FID signal intensity in H-NMR tests for the various soil samples is comparable only in this specified positive temperature.

References

- [1] Nartowska E., Kozłowski T., Kolankowska M.: *Application of ¹H-NMR Relaxometry to the determination of the water content In Clay soils.* Structure and Environment, 4(2015), pp. 189-193.
- [2] Turov V.V., Leboda R.: *Application of HNMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents.* Advance in Colloid and Interface Science, 79 (1999), pp. 173-211.
- [3] Akagawa S., Iwahana G., Wantabe K., Chuvilin E.M., Istomin V.A.: *Improvement of Pulse-NMR Technology for Determining the Unfrozen Water Content in Frozen Soils.* Tenth International Conference of Permafrost, pp. 21-26.
- [4] Tice A.R., Anderson M.D.M., Sterrett. K.F.: *Unfrozen water contents of submarine permafrost by nuclear magnetic resonance.* Selected Papers of the 2nd Int. Symp. On Ground Freezing, Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 1982, pp. 135- 46.
- [5] Tice A.R., Oliphant J.L., Nanano Y., Jenkins T.F.: *Relationship between the ice and unfrozen water phases in frozen soil as determined by pulsed nuclear magnetic resonance and physical desorption data,* Journal of Glaciology and Geocryology, Vol. 5, Issue (2)(1983), pp. 37-46.
- [6] Bartczak Z. et al.: *Zbiór danych do obliczeń z inżynierii chemicznej.* Praca zbiorowa pod red. Andrzeja Dońca, Wyd. Politechniki Łódzkiej, 1981.
- [7] Nartowska E., Kozłowski T., Kolankowska M.: *The effect of the soil granulometric composition on the FID(Free Induction Decay) Signal Intensity in NMR tests.* Structure and Environment, 2(2016).

Edyta Nartowska
Tomasz Kozłowski
Marta Kolankowska

Intensywność sygnału (FID) w badaniach NMR gruntów spoistych w zakresie temperatur dodatnich

1. Wprowadzenie

Free Induction Decay (FID) to parametr wykorzystywany w badaniach H¹-NMR do określenia ilości wody w stanie ciekłym w próbce gruntu. Na jego podstawie możemy również obliczyć wilgotność próbki gruntu o znanej masie [1]. Intensywność sygnału FID zmienia się z temperaturą. W zakresie temperatur ujemnych intensywność sygnału (FID) maleje od momentu rozpoczęcia zamrażania, co ma związek ze zmniejszeniem ilości wody niezamrożonej [2, 3]. Spadek FID jest również obserwowany wraz ze wzrostem temperatury w zakresie temperatur dodatnich [4, 5]. Źródła literaturowe [5] wskazują, że główną przyczyną obserwowanej zmienności FID w zakresie temperatur dodatnich jest obecność jonów paramagnetycznych. W badaniach autorskich

zaobserwowano pewną zależność między masą wody w próbce a ciepłem parowania wody malejącym wraz ze wzrostem temperatury. Zależność ta może wskazywać na inną przyczynę wzrostu intensywności sygnału FID niż obecność paramagnetyków. Z kolei przyjęcie tezy o braku znaczącego ich wpływu na intensywność sygnału FID pozwoli na optymalizację metodyki badawczej i analizy wyników w przypadku badań na gruntach o różnej zawartości jonów paramagnetycznych.

2. Materiał i metody badawcze

Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru NMR minispec mq20 firmy Bruker. Masę wody w poszczególnych próbkach gruntów określano dla temperatur: 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C. Ilość wody wyparowanej w poszczególnych próbkach

gruntów i temperaturach porównywano do ciepła parowania wody, które maleje wraz ze wzrostem temperatury (tab. 1) [6].

Z racji, iż skład granulometryczny nie ma wpływu na intensywność sygnału FID[7] eksperymenty przeprowadzono na 11 próbkach czterech różnych gruntów spoistych. Materiał badawczy stanowiły 3 grunty uznawane za modelowe: SWy-2 (bentonit z Wyoming), KGa-1b i KGa-2 (kaoliny z Georgia) oraz naturalny pył z piaskiem saSi (zgodnie z PN-EN ISO 14688-1:2006) pochodzący z Bęczkowa koło Kielc. Parametry fizykochemiczne badanych gruntów zebrano w tabeli 2.

3. Analiza wyników badań

Zaobserwowano spadek intensywności sygnału FID wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie 0-40°C). Kolejno obliczono masę wody w próbkach gruntów w poszczególnych temperaturach na podstawie intensywności sygnału FID. Analiza statystyczna wykazała, iż masa wody wyparowanej w każdej próbce gruntu w określonej temperaturze jest proporcjonalna do zmian temperatury (rys. 1, tab. 3).

Współczynnik korelacji masy wody wyparowanej z temperaturą był wysoki i wyniósł 0,9. Podobną zależność uzyskano dla tej samej korelacji z ciepłem parowania wody ($r = -0,9$) (rys. 2) co może świadczyć pośrednio o istotnym wpływie ciepła parowania wody na intensywność sygnału FID. Istotną zależność między ciepłem parowania wody a masą wody

wyparowanej w określonych temperaturach dla badanych próbek gruntów potwierdziła analiza wariancji (tab. 4).

4. Wnioski

- Wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie 0-40°C) proporcjonalnie wzrasta masa wody wyparowanej w poszczególnych próbkach gruntów spoistych.
- Zmiana ilości masy wody wyparowanej w każdej z próbek gruntów spoistych ma bezpośredni związek z ciepłem parowania wody w gruncie.
- Masa wody wyparowanej w poszczególnych próbkach gruntów w danej temperaturze dodatkowo spada wraz ze wzrostem ciepła parowania wody w gruncie. Prawdopodobnie ma to związek ze wzrostem energii potrzebnej w niższych temperaturach do odparowania wody w gruncie.
- Spadek intensywności sygnału FID wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie 0-40°C) w badaniach *H-NMR* na gruntach spoistych ma związek ze zmianą ilości masy wody wyparowanej w poszczególnych próbkach gruntów, która zależy od ciepła parowania wody w gruncie.
- Badania wody w gruntach przy użyciu NMR powinny być wykonywane w możliwie niskich temperaturach dodatnich w celu ograniczenia parowania wody w próbce gruntu.
- Intensywność sygnału FID w badaniach *H-NMR* dla różnych próbek gruntów jest porównywalna tylko w danej określonej temperaturze dodatniej.