EDYTA NARTOWSKA[1]
TOMASZ KOZŁOWSKI[2]
MARTA KOLANKOWSKA[3]
Kielce University of Technology
[1] e-mail: enartowska@tu.kielce.pl
[2] e-mail: tomkoz@tu.kielce.pl
[3] e-mail: kolankowska.marta@wp.pl

APPLICATION OF ^{1}H-NMR RELAXOMETRY TO THE DETERMINATION OF THE WATER CONTENT IN CLAY SOILS

Abstract

The NMR technique is widely used in polymer, chemical, and agrifood industries, as well as in many other fields of science and technology. This work presents results from the use of FID (Free Induction Decay) application to determine the water content in clay soil samples. The widely used oven-drying method is time-consuming and precludes using the same sample to another test, because drying process damages the internal structure of soil. Three clay soils, characterized by high surface area, were used in the research and six to eight samples for each soil were tested. The obtained dependence curve between FID Signal Intensities and mass of water was characterized by a high correlation coefficient (R^2 = 0.97). The curve can be used to determine the mass of water present in clay soil sample on the basis of FID Signal Intensity. Such approach allows ^{1}H-NMR relaxometry to be applied for the determination of water content in soil samples in a fast and non-destructive way.

Keywords: water content, clay soils, NMR methods, FID Signal

1. Introduction

Nuclear magnetic resonance (NMR) relaxometry is a mighty tool for non-destructive, fast and reproducible investigations of porous media containing NMR-active nuclei, such as hydrogen (^{1}H), deuterium (^{2}H, D), and fluorine (^{19}F). NMR-activity of the nuclei results from possessing a non-zero spin and an intrinsic magnetic moment. Both spin and magnetic moment are vector values connected with each other via the parallel or antiparallel orientation. The technique of NMR relaxometry is commonly used in chemical, polymer and agrifood industries, and for a various applications in research and development areas, including geosciences and material sciences [1 – 3]. Also, the method has been applied for investigating the soil water interaction with soil particles, e.g. water uptake or re-distribution [3]. It appears that the water content in the soil has not been yet investigated by use of the FID application in NMR technique with using minispec mq20.The water content is the basic physical parameter of soil affecting a variety of engineering properties. There is a lot of methods to determine the amount of water in soil [4, 5]. Traditional oven-drying method is time-consuming and does not enable to use the same sample once again to run another test, because it causes physical, structural and chemical changes in dried sample [6]. It seems that only the tests on the same sample can give us reliable results. Such studies are possible by use of the FID application basing on physical laws.

Hydrogen nucleus possess a non-zero spin and an internal magnetic moment parallel or antiparallel to the spin. If we place these nuclei in an outer magnetic field B, the spins orientate and precesses around the external magnetic field with the Larmor frequency, which is distinctive for each chemical element. A pulses with the distinctive Larmor frequency generated by RF (radio frequency) oscillator are applied to the sample and the spins are flipped into an angle to the external magnetic field (B0) causing a magnetisation

(M_0). After the pulses are switched off the spins relax to their equilibrium orientation and the magnetisation induced by the pulses decays. The measured signal is called the free induction decay (FID) [7, 8]. According to Turov and Leboda [9], the percentage of the hydrogen spin density is possible to calculation because the signal for the hydrogen in a solid decays much faster than that of the hydrogen in a liquid.

The paper focuses on the determination of water content in different clay soil samples by use of FID applications available in NMR technique. The procedure is validated by comparing the obtained results with traditional oven-drying method.

2. Characterisation of the soil material

The main criterion for selection of the research material was a high value of the specific surface area. In such soils even smallest changes in the mass of water cause a detectable FID signal. The three tested soils are characterized in Table 1 and Table 2. Two clays were obtained from the Source Clay Respository of the Clay Minerals Society (SWy-2 natural sodium-calcium bentonite from Wyoming and Stx-1b natural calcium bentonite from Texas). The third clay was the monoionic (sodium) form of industrial bentonite with Zębiec company in Poland (Z-MMT), originated from Jelsovy Potok in Czech Republik. This form was obtained of bentonite from Jelsovy Potok by special procedure modification.

Table 1. Sorption properties and specific surface

Parameters	SWy-2	Stx-1b	Z-MMT
Montmorillonite content (XRD method) [%]	69	92	84
Moisture sorption a vapour pressure $p/p_0 = 0.5$ [%]	9.79	16.9	20.85
Moisture sorption a vapour pressure $p/p_0 = 0.95$ [%]	23.38	28.77	28.7
External specific surface [m^2/g]	57.3	98.9	122
Total specific surface [m^2/g]	344	593	732

Note: Determined by use of the Water Sorption Test by Stępkowska [10]

Table 2. Granulometric composition and plastic properties

Parameters	SWy-2	Stx-1b	Z-MMT
Clay fraction [%]	45.5	14.5	14.5
Silt fraction [%]	54.5	85.5	85.5
Liquid limit (the Casagrande method) [%]	519	142	
Plastic limit [%]	35	44	46

Note: Granulometric composition determined by use of the laser diffraction

3. Laboratory procedure and results

Bruker Minispec mq20 spectrometer was used in the experiments. The study was carried out at the magnetic field of 0.47 T corresponding to the frequency of 20 MHz. This method allowed for fast, non-destructive and non-invasive measurements that requires no special sample preparation.

According to apparatus specification, samples of 1 cm hight or shorter were placed in glass NMR tubes. 22 samples were used in the study: six to eight samples for each soil at different amounts of water.

Laboratory procedure included the following steps:

1. The soil powders was saturated with water in the exsiccator under the 10% solution of H_2SO_4 at room temperature for 14 days.
2. The samples with specified water content and mass was used to research Free Induction Decay (FID) signal intensity in minispec mq20.
3. The samples were dried at 105°C for 24 hours in purpose to determine the mass of water.
4. The dependence curve between FID signals and mass of water was created for each soil (Fig. 1-3).
5. Next, on the basis of the results for all the 22 samples of the three different soils, one dependence curve between FID signals and mass of water was created (Fig. 4) with a high determination coefficient ($R^2 = 0.97$).

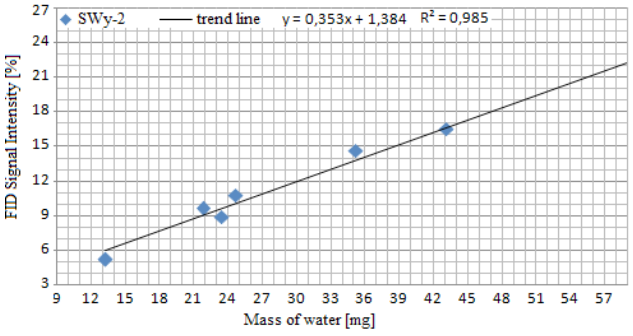

Fig. 1. A FID Signal Intensity for different mass of water in bentonite from Wyoming (SWy-2)

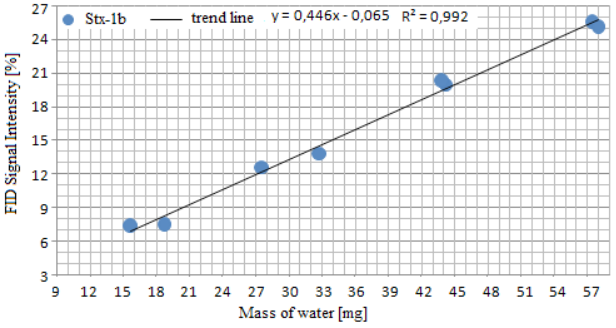

Fig. 2. A FID Signal Intensity for different mass of water in bentonite from Texas (Stx-1b)

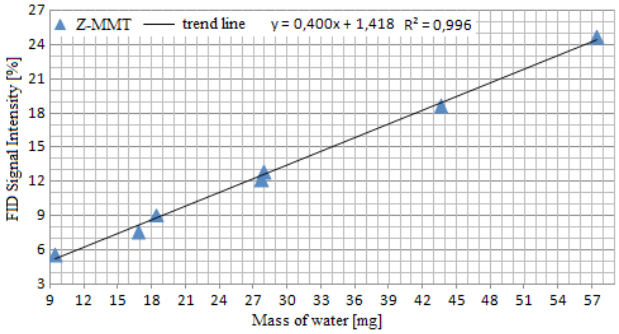

Fig. 3. A FID Signal Intensity for different mass of water in bentonite from Zębiec company (Z-MMT)

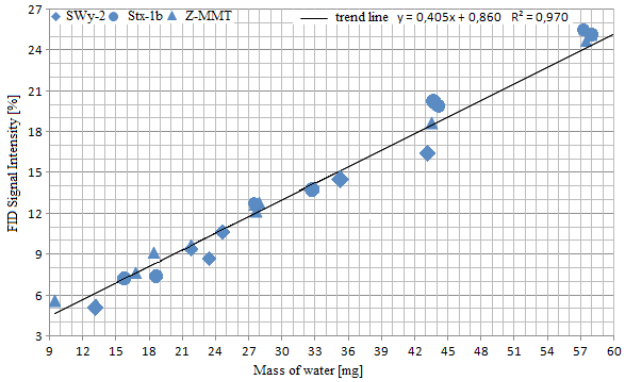

Fig. 4. A FID Signal Intensity for different mass of water in clay soils (SWy-2, Stx-1b, Z-MMT)

The curve (Fig.4) can be used to determine the mass of water present in clay soil sample on the basis of FID Signal Intensity. The water content can be calculated as follows (1):

$$w = \frac{FID - 0{,}8607}{0{,}4051 \cdot m - FID + 0{,}8607} 100\% \qquad (1)$$

where: w – water content in soil sample, %; FID – FID Signal Intensity, %; m – mass of soil sample mg.

4. Conclusions

1. The dependence curve between FID Signal Intensity and mass of water present in soil sample can be used to calculate the water content in every clay soil sample with known weight (and height up to 1 cm).
2. The determination of water content in soil sample using NMR device is a fast, reproducible and non-destructive technique, alternative for the standard Oven Drying Method.
3. The application of NMR method to determine the water content in soil sample enables the reuse of the sample to other NMR tests without neither chemical nor physical changes.

References

[1] Bayer J.V., Jaeger F., Schaumann G.E.: *Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Relaxometry in Soil Science Applications*. The Open Magnetic Resonance Journal, 3 (2010), pp. 15-26.

[2] Jaeger F., Bowe S., Van As H., Scgaumann G.E.: *Evaluation of ^{1}H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples.* European Journal of Soil Science, 60 (12.2009), pp. 1052-1064.

[3] Tian H., Wei C., Wei H., Yan R., Chen P.: *An NMR-Based Analysis of soil-Water Characteristics.* Applied Magnetic Resonance, 45 (2014), pp. 49-61.

[4] Klamkowski K., Treder W.: *Metody pomiaru wilgotności gleby*, Hasło Ogrodnicze, 6 (2010), pp. 12-16.

[5] Kozlowski T.: *A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves: 2. Stages of the phase change process in frozen soil–water system*. Cold Reg. Sci. Technol, 36 (2003b), pp. 81-92.

[6] Wolter B., Kohl F., Surkowa N., Dobmann G.: *Non – Destructive Testing In Civil Engineering,* International Symposium NDT-CE, 2003.

[7] Bayer J.V., Jaeger F., Schaumann G.E.*: Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Relaxometry In Soil Science Applications,* The Open Magnetic Resonance Journal 3 (2010), pp. 15-27.

[8] Jaeger F., Bowe S., Van As H., Schaumann G.E.: *Evaluation of ^{1}H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples,* European Journal of Soil Science, 6 (2009), pp. 1052-1064.

[9] Turov V.V, Leboda R.: *Application of ^{1}H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents.* Advances in Colloid and Interface Science, 79 (1999), pp. 173-211.

[10] Stępkowska E.T.: *Water sorption test and possibility of its application in different research*., Arch. Hydrotech. 24 (1977), pp. 411-421.

Edyta Nartowska
Tomasz Kozłowski
Marta Kolankowska

Zastosowanie metody NMR do określenia wilgotności w gruntach spoistych

1. Wprowadzenie

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) stanowi potężne narzędzie dla nieniszczących, szybkich i odtwarzalnych badań materiałów porowatych zawierających aktywne jądra, takie jak wodór (^{1}H), deuter (^{2}H, D) i fluor (^{19}F). Aktywność ta wynika z posiadania niezerowej rotacji (spinu) i wewnętrznego momentu magnetycznego. Zarówno spin i magnetyczny moment są wektorami ułożonymi względem siebie antyrównolegle lub równolegle (gdy proton posiada niezerowy spinowy moment pędu). Technika magnetycznego rezonansu jądrowego jest powszechnie wykorzystywana w przemyśle chemicznym, polimerowym i rolno-spożywczym oraz znajduje różne zastosowania w dziedzinie badań i rozwoju, w tym geologii i nauk materiałowych [1-3]. Metoda ta znalazła również zastosowanie do badania gruntów oraz oddziaływania wody na cząstki gruntowe [3]. Autorzy nie dotarli do pracy, w której określanoby wilgotność gruntów w oparciu o aplikację FID dostępną w spektrometrze minispec q20 firmy Bruker.

Wilgotność jest podstawowym parametrem fizycznym gruntów decydującym o wielu jego właściwościach inżynierskich. Istnieje wiele metod określania zawartości wody w gruncie [4, 5]. Tradycyjna metoda suszarkowo-wagowa jest czasochłonna oraz nie pozwala na ponowne użycie tej samej próbki do innych badań ze względu na fizyczne, strukturalne i chemiczne zmiany jakie zachodzą podczas suszenia próbki [6]. Wydaje się, że tylko kompleksowe badania na tej samej próbce pozwolą na otrzymanie w pełni wiarygodnych wyników. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu aplikacji FID, która oparta jest na prawach fizycznych.

Jądra wodoru posiadają niezerowy spin i wewnętrzny magnetyczny moment zorientowany równolegle lub antyrównolegle do niego. Jeżeli jądra te zostaną umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym B, spiny orientują się i precesują wokół zewnętrznego pola magnetycznego z częstotliwością Larmora, która charakterystyczna jest dla każdego pierwiastka chemicznego. Oscylator generuje impulsy o częstotliwości Larmora i przekazuje je na próbkę, w wyniku czego spiny orientują się pod odpowiednim kątem do zewnętrznego pola magnetycznego B0, powodując magnetyzację M0. Po tym, jak impulsy o częstotliwości radiowej zostaną wyłączone, spiny ulegają procesowi relaksacji i powracają do stanu równowagi, a ich magnetyzacja wywołana przez impulsy zanika. Mierzony sygnał nazywany jest swobodnym zanikiem magnetyzacji (FID) [7, 8]. Według Turova i Leboda [9] możliwe jest obliczenie procentowej zawartości wodoru, dzięki temu że protony w ciele stałym relaksują się o wiele szybciej niż protony w cieczach.

2. Charakterystyka materiału gruntowego

Głównym kryterium selekcji materiału badawczego był wybór gruntów o jak najwyższych powierzchniach właściwych. Pozwoliło to na uchwycenie nawet najmniejszych zmian masy wody i intensywności sygnału FID, jakie zachodziły w próbce. Charakterystyka badanych gruntów została przedstawiona w tabelach 1 i 2. Badaniom poddano dwa amerykańskie iły modelowe (SWy-2 naturalny sodowo-wapniowy bentonit z Wyoming i Stx-1b naturalny wapniowy bentonit z Texasu). Trzecim badanym iłem była monojonowa (sodowa) forma bentonitu przemysłowego z fabryki w Zębcu (Z-MMT). Bentonit ten powstał w wyniku wymiany jonowej bentonitu z Jelsovego Potoku (Słowacja).

3. Procedura laboratoryjna i wyniki

Badania przeprowadzono na spektrometrze minispec mq20 firmy Bruker. Zastosowano normalne pole magnetyczne 0,47 Tesla odpowiadające częstotliwości 20 MHz. Użycie tej metody pozwoliło na szybkie, nieniszczące i nieinwazyjne pomiary, które nie wymagały specjalnego przygotowania próbek. Zgodnie z wymaganiami aparatury do badań użyto próbek gruntu o maksymalnej wysokości 1cm, które umieszczano w specjalnych szklanych probówkach.

W rezultacie przebadano 22 próbki: od 6 do 8 próbek dla każdego gruntu o możliwie różnej zawartości wody.

Procedura laboratoryjna obejmowała następujące kroki:

1. Nasycenie proszków gruntowych wodą (przebywanie nad eksykatorem z 10% H_2SO_4 przez 14 dni). Dzięki temu wszystkie próbki danego gruntu miały taką samą wilgotność.
2. Próbki o określonej wilgotności i różnej masie użyto do badań intensywności sygnału Free Induction Decay (FID) przy użyciu spektrometru minispec mq20.
3. Suszenie próbek w temperaturze 105°C przez 24 godziny w celu określenia masy wody w każdej próbce.
4. Stworzenie krzywej zależności pomiędzy intensywnością sygnału FID a masą wody dla każdego gruntu (rys. 1-3).
5. Na podstawie wyników otrzymanych z badania 22 próbek trzech różnych gruntów stworzono jedną liniową krzywą zależności gruntów pomiędzy intensywnością sygnału FID a masą wody o wysokim współczynniku determinacji ($R^2 = 0,97$) (rys. 4).

Krzywa (rys. 4) może być użyta do określenia masy wody obecnej w próbkach gruntów spoistych na podstawie intensywności sygnału FID. Wilgotność można obliczyć ze wzoru (1).

4. Wnioski

1. Krzywa zależności intensywności sygnału FID od masy wody obecnej w próbkach gruntowych może być wykorzystana do określenia wilgotności w każdym gruncie spoistym o znanej masie (przy zachowaniu wysokości próbki do 1 cm).
2. Określenie wilgotności w próbkach gruntów przy użyciu aparatury NMR stanowi szybką, odtwarzalną i nieniszczącą alternatywę dla standardowej metody suszarkowo-wagowej.
3. Zastosowanie techniki NMR do określenia wilgotności w gruntach pozwala na ponowne użycie próbki do innych testów NMR bez zmian fizykochemicznych w próbce.