

EDYTA NARTOWSKA¹
TOMASZ KOZŁOWSKI²
MARTA KOLANKOWSKA³

Kielce University of Technology

¹email: enartowska@tu.kielce.pl

²email: tomkoz@tu.kielce.pl

³email: markola19@wp.pl

THE EFFECT OF THE SOIL GRANULOMETRIC COMPOSITION ON THE FID (FREE INDUCTION DECAY) SIGNAL INTENSITY IN NMR TESTS

Abstract

The influence of the soil granulation, grain diameter and the soil type on the FID signal intensity is presented. The FID signal intensity is used to determine the water content in soil sample by the use of the NMR spectrometry. Eighty five samples taken from four different soils (3 sand, 1 sandy silt) were tested. The samples were characterized by different masses and water contents. The results of the FID signal intensity were compared to the mass of water in soils calculated by empirical formula obtained for clay soils and the mass of water obtained by the oven-drying method. The empirical formula using FID Signal Intensity can be used to calculate the mass of water in every soil regardless of its type. The type of soil, grain diameter and granulation do not appear to influence the FID Signal Intensity value. The factors that influence the FID Signal Intensity are the mass of water in soil, the water content in case of poorly sorted soils and the mass of soil sample in well sorted soils. The statistical analysis were conducted using Statistica 9.1 software.

Keywords: non cohesive soil, well and poorly sorted soil, granulometric composition, NMR methods, FID Signal ooling

1. Introduction

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrometry method is widely used for both scientific research and in industry [1, 2]. The method is still rarely used in soil science, mainly because of the concerns that soils could be too heterogeneous material for NMR spectrometry tests. According to reference data [3-5], a lot of different factors could have an influence on the signal intensity, which is the direct result of FID (free induction decay) tests. Therefore, interpretation and analysis of the result should be done very carefully. Despite this, NMR method has numerous advantages, such as the short time of the test running and the possibility of using one sample in several test [5, 6] (NMR tests are non-destructive), and therefore, the authors of this paper attempted to evaluate the influence of the granulation, grain diameter and the soil type on the FID signal intensity. In other words, an experiment was designed to indicate whether some portion of

water gives the same signal intensity in different soils, or maybe some factors disturb the signal, causing its' enhancement (or undervaluation). Disturbed signal can cause the incorrect determination of water content in soil sample by the use of NMR method.

2. Experiment and Materials

For this study, four natural soils were used. The soils were obtained from Świętokrzyskie region in Poland. According to PN-EN ISO 14688-1:2006 there were three sands (Sa) and one sandy silt (saSi). A total of 85 samples were tested. 42 specimen were well sorted soils ($C_u < 6$) which separated from the sand (Sa) by the sieving analysis. There were: gravel (Gr) $d = 2.5$ mm, coarse sand (CSa) $d = 1$ mm and $d = 2$ mm, medium sand (MSa) $d = 0.5$ mm and $d = 0.25$ mm, fine sand (FSa) $d = 0.1$ mm, silt (Si) $d \leq 0.063$ mm. 43 specimen were poorly sorted soils: medium sand (MSa), fine sand (FSa) and sandy silt (saSi) (Table 1).

Table 1. Granulometric parameters of poorly sorted soils

Parameters	Medium sand	Fine sand	Sandy silt
Gravel fraction [%]	7	4	0
Sand fraction [%]	88	88	35
Silt fraction [%]	5	8	65
d_{50} [mm]	0.3	0.2	0.03
Cu (uniformity coefficient)	10	6.4	6.7

Bruker Minispec mq20 spectrometer was used in the experiments. The research was conducted with normal field of 0.47 Tesla corresponding to frequency of 20 MHz. NMR method is based on the excitation of nuclear spins in an external magnetic field through a quick change of magnetic field, and the registration of the electromagnetic radiation arising due to the relaxation phenomenon (the nuclear spins return to the equilibrium thermodynamic) [7]. Researchers [3, 6, 8, 9] suggested that the technique can be adapted for use in soil investigations. The soil specimens have a mass between 0.04 and 2.75 g and water content between 0 and 64.7% (Table 2).

Table 2. Mass and water content in experimental soils

Parameters		Well sorted soils	Poorly sorted soils
mass(m) [g]	Average	0.31	0.66
	Minimum	0.1	0.04
	Maximum	0.54	2.75
water content(w) [%]	Average	17.36	11.62
	Minimum	6.09	0
	Maximum	64.7	23.95

According to apparatus specification, samples of 9 x 10 mm max. size were placed in glass NMR tubes. Next, *Free Induction Decay (FID)* were registered at room temperature for each soil sample. After the experiment, the samples were dried at 105°C for 24 hours in purpose to determine the mass of water in soil (m_w , T) and the water content (w, T).

Many studies [3-5] indicate that the soil properties influence the FID signal intensity. To test this hypothesis, the parameters were used directly related to the intensity of the FID signal. For each soil the mass of water (m_w , formula (1)) and the water content (w, formula (2)) were calculated as follows (1), (2) [10]:

$$m_w = \frac{\text{FID}-0.8607}{0.4051} \quad (1)$$

$$w = \frac{\text{FID}-0.8607}{0.4051 \times m - \text{FID} + 0.8607} \times 100\% \quad (2)$$

where:

m_w – mass of water [mg],

w – water content [%],

FID – intensity of Free Induction Decay signal [%],

m – mass of soil sample [mg].

There were experimental formulas obtained by the present authors on the basis of clay soils tested [10]. Obtaining similar values calculated by formulas (1), (2) and traditional oven-drying method for the tested soils well and poorly sorted could indicate that the type of soil has no influence on the FID Signal Intensity. The type of soil is in a direct relationship with its granulometric composition. The paper presents the influence of the granulometric composition of soil on the FID Signal Intensity. On the basis of obtained results, the statistic analysis has been carried out in the Statistica 9.1 software.

3. Results and Analysis

The potential predictors for FID Signal Intensity were calculated with using the correlation matrix tool. There were considered correlations between FID Signal Intensity and the mass of water and the water content calculated from the traditional oven-drying method (m_w , T), (w, T) and according to formula (1), (2) (m_w , formula) as well as grain diameter (d) in the case of well sorted soil and the type of soil in the case of poorly sorted soil. The results are summarized in Table 3.

 Table 3. The correlation coefficient for FID Signal Intensity with the mass of water, the water content, the mass of soil sample, grain diameter and the type of soil for well and poorly sorted soils (effects $p < 0.05$ marked)

	The correlation coefficient for FID with						
	m_w [T]	m_w [formula]	w [T]	w [formula]	m	d*	type**
Well sorted soil	0.98	1.00	0.32	0.37	0.72	-0.26	–
Poorly sorted soil	0.84	1.00	0.79	0.52	0.50	–	0.17

*grain diameter d = 2.5; 2; 1; 0.5; 0.25; 0.1; ≤ 0.063 [mm]

** medium sand (MSa), fine sand (FSa), sandy silt (Sasi)

The best correlation with FID was obtained for the mass of water calculated according to the formula (1) derived for clay soils, which may indicate that the type of soil has no influence on the FID Signal Intensity. In

addition, the high correlations with the water content calculated by formula (2) for clay soils in the tested non-cohesive soils with water content determined by the oven-drying method $r = 0.98$ for the weak sorted soils and 0.91 for poorly sorted soils were obtained.

This may indicate that the formula (2) is valid regardless of the type of soil. In the case of well sorted soils, the results indicate a statistically significant influence of the mass of soil specimen (0.72) ($p = 0.00$) (Fig. 1) on the FID Signal Intensity. An influence of the water content (0.79) ($p = 0.04$) is observed and in the case of poorly sorted soil.

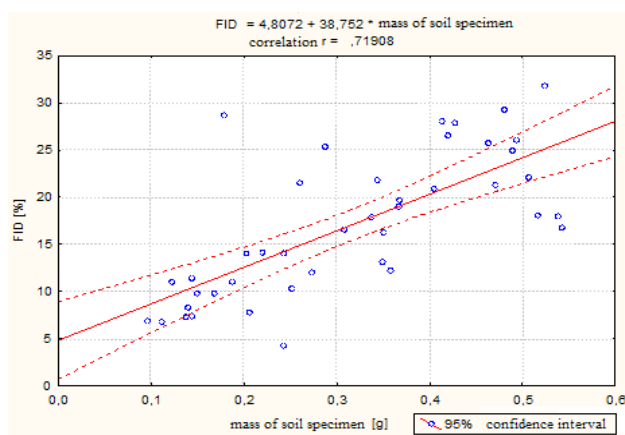


Fig. 1. The relationship between mass of soil specimen and FID Signal Intensity

The correlation coefficients of the grain diameter and the type of poorly sorted soils with FID Signal Intensity were not statistically significant. Multiple Regression Analysis for estimating the relationships among variables was conducted. Results indicated a not statistically significant influence of the grain diameter (d) on the mass of water in soil (m_w, T) ($p = 0.14$) and FID Signal Intensity ($p = 0.09$) (Fig. 2).

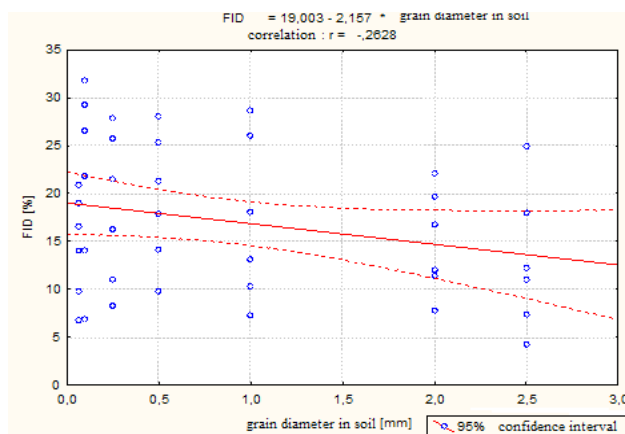


Fig. 2. The relationship between grain diameter of soil and FID Signal Intensity

The Analysis of Variance (ANOVA) for estimating influence of the type of soil on the FID Signal Intensity were conducted. Results indicated that we couldn't reject the null hypothesis (Table 4).

Table 4. The Analysis of Variance ANOVA for the type of soil and FID Signal Intensity

	SS	df	MS	F	p
Intercept	24093.95	1	24093.95	162.9892	0.000000
Type of soil	202.49	2	101.25	0.6849	0.509949
Error	5913.02	40	147.83		

Linear Regression Analysis showed no linear relationship ($p = 0.25$) between the type of soil and FID Signal Intensity (Fig. 3).

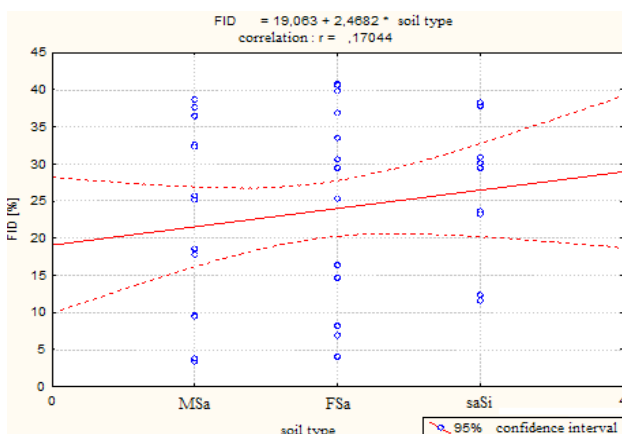


Fig. 3. The relationship between the type of soil and FID Signal Intensity

4. Conclusions

1. The empirical formulas (1) using FID Signal Intensity can be used to calculate the mass of water in every soil regardless of its type.
2. The use of FID application in NMR research to determination of the amount of water in soil seems to be a proper tool in soil investigations in spite of the heterogeneous soil structure.
3. The type of soil, grain diameter and granulation do not appear to influence the FID Signal Intensity value.
4. The mass of water in soil, the water content in case poorly sorted soils and the mass of soil sample in well sorted soils may be the factors influencing the FID Signal Intensity.

References

[1] Kleinberg RL.: *Nuclear magnetic resonance [in:] Methods in the physics of porous media*, ed. by Wong P-Z, New York: Academic Press 1999, pp. 337-385.

- [2] Dunn K-J., Bergman D.J., Latorraca G.A.: *Handbook of geographic exploration: nuclear magnetic resonance – petrophysical and logging applications*. Elsevier Science, Oxford 2002.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Jaeger F., Shchegolikhina A., van As H., Schaumann, G.: *Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils*, The Open Magnetic Resonance Journal, 3 (2010), pp. 27-45.
- [6] Jaeger F., Bowe S., Van As H., Schaumann G.E.: *Evaluation of ¹H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples*, European Journal of Soil Science, 60 (12.2009), pp. 1052-1064.
- [7] The minispec User's Manual, Version 2.2 Revision 0, July 2003.
- [8] Sucre O., Casanova F., Pohlmeier A., Bluemich B.: *Low Field NMR of Water In Model Soils*. The Open Magnetic Resonance Journal, 3 (2010), pp. 63-68.
- [9] 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.
- [10] 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.

Edyta Nartowska
Tomasz Kozłowski
Marta Kolankowska

Wpływ składu granulometrycznego gruntów na intensywność sygnału FID (Free Induction Decay) w badaniach NMR

1. Wprowadzenie

Metoda spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest wszechstronnym narzędziem, szeroko wykorzystywanym zarówno do badań czysto naukowych, jak i w przemyśle [1, 2]. Metoda ta jest jednak nadal rzadko używana do badań gruntów, głównie z powodu obaw, iż grunty są zbyt heterogenicznym i niejednorodnym materiałem, aby badać je przy użyciu spektrometrii NMR. Według źródeł [3-5] na intensywność sygnału, będącego bezpośrednim wynikiem pomiaru przy użyciu aplikacji FID (Free Induction Decay) może mieć wpływ wiele czynników, przez co interpretacja wyników i ich analiza powinna być przeprowadzana bardzo ostrożnie. Ze względu na liczne zalety metody NMR, m.in. szybkość wykonywania pomiaru oraz możliwość wykorzystania jednej próbki do wielu testów [5, 6] (badania przy użyciu spektrometru są nieniszczące, dlatego też

można wielokrotnie wykonywać testy przy użyciu różnych dostępnych aplikacji na tej samej próbce), autorzy podjęli próbę oceny wpływu uziarnienia, średnicy ziaren i rodzaju gruntu na intensywność sygnału FID, co, innymi słowy, ma za zadanie sprawdzić, czy ta sama ilość wody w różnych gruntach będzie dawała taki sam sygnał, czy też może sygnał ten w niektórych przypadkach będzie zawyżony (lub zaniżony), co może spowodować błędne określenie ilości wody w próbce gruntu przy użyciu metody NMR.

2. Materiał i metody badawcze

Materiał badawczy stanowiły grunty pochodzące z terenu województwa świętokrzyskiego, które zgodnie z PN-EN ISO 14688-1:2006 zakwalifikowano jako piaski (Sa) i pył piaszczysty (saSi).

W sumie przebadano 85 próbek gruntów. 42 próbki stanowiły grunty równoziarniste ($C_u < 6$), które wydzielono z piasku (Sa) poprzez analizę sitową. Były to: żwir (Gr) o $d = 2,5$ mm, piasek gruby (CSa)

o $d = 1$ mm i $d = 2$ mm, piasek średni (MSa) o $d = 0,5$ mm i $d = 0,25$ mm, piasek drobny (FSa) o $d = 0,1$ mm oraz pył (Si) od $\leq 0,063$ mm. 43 próbki to grunty różnoziarniste: piasek średni (MSa), piasek drobny (FSa) i pył piaszczysty (Sasi) (tabela 1).

Badania przeprowadzono w spektrometrze NMR minispec q20 firmy Bruker w temperaturze 20°C przystosowanym do pracy w normalnym polu natężenia (0,47 Tesli), co odpowiada częstotliwości Larmora 20 MHz. Zasada działania NMR polega na wzbudzeniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji (powrót układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej) [7]. Źródła literaturowe [3, 6, 8, 9] wskazują, że metoda ta może być zaadaptowana do badań gruntów. Eksperymenty przeprowadzono na próbkach o zróżnicowanych masach (0,04 – 2,75 g) i wilgotnościach (0 – 64,7%) (tabela 2.)

Grunt umieszczano w szklanej tubie, formułując próbki o wymiarach 9×10 mm, co było wymogiem aparaturowym wynikającym z zastosowanej aplikacji. Następnie, po zważeniu umieszczano je w komorze NMR-a i rejestrowano intensywność sygnału FID (*Free Induction Decay*). Po badaniu próbki suszono do stałej masy w $T = 110^{\circ}\text{C}$. Na podstawie masy próbki w tubie przed i po suszeniu i masy tuby wyznaczano masę wody zawartej w gruncie (m_w , T) oraz wilgotność (w, T). W wielu publikacjach wskazuje się, że intensywność sygnału FID może zależeć od właściwości gruntu [3-5]. W celu sprawdzenia tej hipotezy posłużono się parametrami bezpośrednio związanymi z intensywnością sygnału FID. Dla badanych gruntów wyznaczono masę wody (m_w , wzór (1)) i wilgotność (w, wzór (2)) przy udziale wzorów [10]. Są to zależności otrzymane eksperymentalnie przez autorów na podstawie badań gruntów spoistych [10]. Otrzymanie zbliżonych wartości parametrów wyliczonych wg wzorów (1), (2) i metodą suszarkową dla badanych gruntów równo- i różnoziarnistych mogłoby wskazywać na brak wpływu rodzaju gruntu na intensywność sygnału FID. Rodzaj gruntu ma bezpośredni związek z jego składem granulometrycznym, którego analiza stanowi temat pracy. Dane opracowywano przy udziale oprogramowania Statistica 9.1.

3. Analiza wyników badań

W celu określenia potencjalnych predyktorów sygnału FID posłużono się narzędziem macierzy kore-

lacji dla określonych parametrów. Pod uwagę brano współzależności FID z masą wody i wilgotnością wyznaczoną metodą suszarkową (m_w , T) (w, T) i wg wzorów (1), (2) (m_w , wzór), (w, wzór), masą próbki (m) oraz w przypadku gruntów równoziarnistych – średnicą ziaren (d), różnoziarnistych – rodzajem gruntu. Wyniki zebrano w tabeli 3. Najlepsze korelacje z FID uzyskano dla masy wody wyliczonej według wzoru wyprowadzonego dla gruntów spoistych (1), co może świadczyć o braku wpływu rodzaju gruntu na wartość sygnału FID. Dodatkowo uzyskano wysokie korelacje wilgotności obliczonej wg wzoru (2) dla gruntów bardzo spoistych w badanych gruntach sypkich i mało spoistych z wilgotnością wyznaczoną metodą suszarkowo-wagową, uzyskując odpowiednio $r = 0,98$ dla gruntów równoziarnistych i $0,91$ dla różnoziarnistych. Co może świadczyć, iż wzór (2) ma znaczenie niezależnie od rodzaju gruntu. W przypadku gruntów równoziarnistych istotne znaczenie na wartość sygnału FID może mieć masa próbki (0,72) ($p = 0,00$) (rys. 1), zaś w gruntach różnoziarnistych wilgotność (0,79) ($p = 0,04$). Uziarnienie, średnica ziaren i rodzaj gruntu różnoziarnistego nie koreluje się istotnie z FID. W celu oceny współzależności czynników posłużono się analizą regresji wielorakiej, która wykazała brak istotności wpływu średnicy ziaren (d) na masę wody w gruncie (m_w , T) ($p = 0,14$) i sygnał FID ($p = 0,09$) (rys. 2). W celu oceny wpływu rodzaju gruntu na wartość sygnału FID posłużono się analizą wariancji ANOVA, wykazując, iż jest zbyt mało podstaw, aby sądzić, iż rodzaj gruntu nie ma wpływu na sygnał FID (tabela 4). Analiza regresji liniowej wykazała brak związku liniowego ($p = 0,25$) pomiędzy rodzajem gruntu a sygnałem FID (rys. 3.)

4. Wnioski

1. Przy udziale jednego wzoru empirycznego wykorzystującego intensywności sygnału FID jest możliwe z dużym prawdopodobieństwem określenie masy wody zawartej w gruncie niezależnie od jego rodzaju.
2. Zastosowanie aplikacji FID w badaniach NMR do określenia zawartości wody w gruncie okazuje się być idealnym narzędziem do badań gruntów mimo ich heterogenicznej struktury.
3. Rodzaj gruntu, średnica ziaren i uziarnienie nie wydają się mieć wpływu na wartość sygnału FID.
4. O intensywności sygnału FID może decydować masa wody zawartej w gruncie, wilgotność w przypadku gruntów różnoziarnistych i masa próbki w gruntach równoziarnistych.