

EFFECTOS GEOMÉTRICOS SOBRE LA PERMITIVIDAD EFECTIVA DEL AGUA EN MEDIOS POROSOS

C. M. Regalado

Instituto Canario Investigaciones Agrarias (ICIA), Dep. Suelos y Riegos, Apdo. 60 La Laguna, 38200 Tenerife, cregalad@icia.es

RESUMEN. Métodos capacitivos y de reflectometría (TDR) hacen uso de las diferencias en permitividad del agua con respecto a la fase sólida del suelo (75 frente a 5) para estimar el contenido de humedad en la zona no saturada. El agua en el suelo se encuentra alojada en poros de geometría diversa (cilíndrica, esférica, elipsoidal, etc.) o adsorbida sobre la superficie de partículas minerales de formas y rugosidad variadas. Los efectos que la geometría de un medio poroso saturado infringe sobre la permitividad de la fase líquida son conocidos, aunque poco estudiados en el caso del suelo. En este trabajo se presenta un método sencillo, basado en medias ponderadas de la permitividad, que permite incluir efectos geométricos en el cálculo de la constante dieléctrica del agua. El modelo permite dar cuenta de geometrías regulares tales como esferas y cilindros. Se demuestra, por ejemplo, que la permitividad del agua adsorbida en poros esféricos se ve reducida en un 25% comparada con el valor teórico que se obtiene suponiendo una disposición plana (55 frente a 73). El modelo se generaliza a geometrías elipsoidales, que permitirían por tanto incluir efectos geométricos complejos en la estimación del contenido de humedad en el suelo.

ABSTRACT. Geometrical effects on the water effective permittivity in porous media. Capacitance methods and Time Domain Reflectometry (TDR) rely on the permittivity differences of water compared to that of the solid phase of soil (75 vs. 5), in order to estimate the water content in the vadose zone. Water in soil is stored in pores of variable geometry (cylindrical, spherical, ellipsoidal, etc.) or it is adsorbed on the surface of mineral particles of different shape and rugosity. The geometrical effects that a saturated porous medium exerts on the permittivity of the liquid phase are known, but these have been poorly studied in soil. In this paper a simple method, based on weighted averages of the permittivity, is presented, that allows including geometrical effects on the computation of the dielectric constant of water. The model permits taking into account regular geometries such as spheres or cylinders. It is shown, for example, that the permittivity of water adsorbed in spherical pores is reduced 25% compared to the theoretical value obtained assuming a planar disposition (55 vs. 73).

The model is generalized to ellipsoidal geometries, which

would allow us the inclusion of complex geometrical effects in the estimation of the water content in the soil.

1. Introducción

Los métodos para medir el contenido de humedad en la zona no saturada del suelo van desde el radar penetrante (GPR), capacitivos y de impedancia, o aquellos basados en principios de reflectometría en el dominio tiempo (TDR) o en el dominio frecuencia (FDR). Tanto TDR, FDR como sondas de capacitancia hacen uso de la marcada diferencia en permitividad que existe entre el agua (con una constante dieléctrica $\epsilon_w \approx 75$) y la fase mineral ($\epsilon_s \approx 5$) o gaseosa ($\epsilon_a \approx 1$) del suelo, para estimar el grado de saturación. Varios factores afectan la permitividad efectiva del suelo. Es el caso del contenido en humedad, que ya hemos comentado, pero también lo son la porosidad (Weitz *et al.*, 1997; Regalado *et al.*, 2003), la frecuencia de la onda electromagnética utilizada (Campbell, 1990), la temperatura (Or y Wraith, 1999), la salinidad (Campbell, 2002), la mineralogía (Olhoeft, 1989; Regalado *et al.*, 2003), el contenido en materia orgánica (Topp *et al.*, 1980; Roth *et al.*, 1992), o el tamaño y forma de las partículas y poros presentes en el suelo (Sen, 1981; Knight y Endres, 1990). De todos estos factores quizás el menos estudiado sea este último, a pesar de que esté ampliamente aceptado que el suelo es un medio poroso anisótropo con una arquitectura compleja de poros, y constituido por partículas minerales de formas variadas (cilíndricas, esféricas, discoidales, irregulares, etc.).

Ya Sillers en 1936 demostró que al añadir una pequeña cantidad de inclusiones con forma de aguja (elipses prolongadas) a un recipiente con cera, se producían importantes pérdidas en conductividad eléctrica a bajas frecuencias, mientras que la adición de un mismo volumen de inclusiones esféricas casi no tenía efecto (Sillers, 1936). La influencia que la forma de las partículas minerales puede tener sobre la permitividad del suelo ha sido estudiada por algunos autores (Sen, 1981; Knight y Endres, 1990). Así mismo Jones y Friedman (2000) investigaron el efecto

teórico que la forma de las inclusiones de agua en el suelo podría ejercer sobre el valor de permitividad efectiva del mismo.

Considerando estos antecedentes, y teniendo en cuenta la predominancia de la permitividad del agua sobre la del resto de componentes del suelo (aire y fase sólida), se hace necesario investigar el efecto que la geometría de la matriz del suelo (poros y partículas sólidas) infringe sobre las moléculas de agua que la saturan. En este trabajo se desarrolla un modelo sencillo, basado en medias ponderadas de la permitividad, que permite incluir efectos geométricos en el cálculo de la constante dieléctrica del agua. La hipótesis del modelo considera las restricciones estéricas que impone la geometría de la fase sólida del suelo sobre la permitividad efectiva del agua.

1.1. Estructura del agua en el suelo

El agua en el suelo se encuentra bien alojada en poros o adsorbida sobre la superficie de partículas sólidas. La movilidad rotacional del agua adsorbida se ve reducida al formar enlaces de hidrógeno con los minerales del suelo. Esta envoltura de solvatación se traduce por tanto en una modificación de las propiedades del agua. La constante dieléctrica es una medida de la capacidad que tiene un dipolo para orientarse en un campo electromagnético. Esto explica que el agua adsorbida tenga una constante dieléctrica ($\epsilon \approx 3$) muy inferior a la del agua libre ($\epsilon \approx 75$), al estar restringida su movilidad rotacional como consecuencia de los enlaces que establece con grupos polares y cargas negativas en la superficie de las partículas minerales (Sposito y Prost, 1982; Mulla et al., 1984). Evidentemente la distinción entre agua libre/agua unida no es del todo estricta, ya que más bien podemos hablar de la existencia de un continuo desde agua inmóvil a poco móvil, de manera tal que tras la tercera capa de solvatación podemos suponer que el agua se encuentra en estado "libre" (Sposito y Prost, 1982; Mulla et al., 1984). Este continuo se traduce igualmente en una gradación en el valor de la permitividad del agua desde un valor cercano a la del hielo ($\epsilon \approx 3$) hasta un valor máximo, $\epsilon \approx 75$, a medida que nos alejamos en capas de solvatación desde la superficie mineral.

1.2. Modelos que describen la permitividad del agua

Bockris et al. (1963) propusieron un modelo físico para estimar el valor de la permitividad del agua adsorbida, suponiendo que la disposición del agua en el suelo se puede aproximar como si de condensadores eléctricos se tratara. Si consideramos una disposición en paralelo de estos condensadores, Or y Wraith (1999) calcularon la media armónica de la permitividad del agua (ϵ_w) en función de la distancia a la superficie mineral (x), obteniendo así valores de $\epsilon_w = 6, 10$ y 14 , para la 1ª, 2ª y 3ª capa de solvatación, respectivamente. Friedman (1998) siguió un razonamiento similar y propuso una dependencia exponencial de la constante dieléctrica del agua de la forma

$$\epsilon_w(x) = \epsilon_{\min} + \left(\epsilon_{fw} - \epsilon_{\min} \right) \left(1 - \exp^{-\lambda x} \right) \quad (1)$$

siendo ϵ_{\min} el valor mínimo de ϵ (próximo al del hielo), esto es $\epsilon_w \rightarrow \epsilon_{\min}$ ($x \rightarrow 0$), y donde ϵ_{fw} corresponde al valor de permitividad del agua libre. La pendiente de la curva (1) viene caracterizada por el parámetro λ , el cual engloba la superficie específica del suelo y la suma de fuerzas de enlace agua-sólido (Brandelik y Krafft, 1996). Tomando la media armónica de la ecuación (1) se obtuvieron valores de ϵ_w coherentes con los obtenidos por Thorp (1959) en experimentos con vapor de agua adsorbido sobre gel de sílice, aunque algo mayores que los predichos por Or y Wraith (1999). Robinson et al. (2002) propusieron igualmente un incremento exponencial de la permitividad del agua con la distancia desde la superficie de la fase sólida

$$\epsilon_w(x) = \epsilon_{fw} \left(1 - \exp^{-x/\beta} \right) \quad (2)$$

tal que $\epsilon_w \rightarrow 0$ ($x \rightarrow 0$), y donde β es el grosor de la capa de solvatación. Las expresiones (1) y (2) son equivalentes si se toma $\lambda = 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, aunque similares en su estructura matemática, Robinson et al. (2002) siguieron un razonamiento distinto a Friedman (1998), basando su modelo en la estructura que presenta el agua cuando se encuentra rodeando a un ión. En lugar de promedios armónicos, Robinson et al. (2002) consideran medias aritméticas de la ecuación (2), lo que implicaría, siguiendo la analogía de Friedman (1998), una distribución de las moléculas de agua como condensadores en serie.

2. Resultados

2.1. Efectos geométricos en una esfera

Se desprende de los modelos descritos en el apartado anterior una simplificación importante. El promediado (aritmético o armónico) de las expresiones (1) y (2) no tiene en cuenta efectos geométricos de disposición de las moléculas de agua. Pongamos por ejemplo el caso de un poro de geometría esférica de radio a_m . El número de moléculas de agua en la 1ª capa de solvatación es mayor que en la 2ª, y en ésta que en la 3ª, debido a las restricciones estéricas que impone la geometría esférica. No es éste el caso de una superficie plana, donde evidentemente el número de moléculas de agua en las distintas láminas de solvatación se mantiene constante a medida que nos alejamos de la superficie de adsorción (Figura 1). Teniendo en cuenta una disposición concéntrica en láminas de grosor δ , el número de moléculas de agua por capa, n_i , varía de acuerdo con la siguiente expresión

$$n_i = \frac{(a_m - (i-1)\delta)^3 - (a_m - i\delta)^3}{(\delta/2)^3} \quad (3)$$

Se deduce de la ecuación (3) que las moléculas de agua pertenecientes a la 1ª capa de solvatación, y adsorbidas a la pared del poro, tendrán un mayor peso sobre el valor medio de permitividad que aquellas moléculas de agua “libre” alejadas de la pared del poro. Este efecto puede modelarse si definimos una media harmónica ponderada de la permitividad del agua en cada lámina de solvatación, $\epsilon_w(i)$,

$$\frac{1}{\epsilon_{in}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{\epsilon_w(i)} \quad (4)$$

siendo $N = \sum_{i=1}^k n_i$ y donde $n_k \rightarrow 0$. Igualmente la media aritmética ponderada tiene la siguiente forma

$$\epsilon_{in} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k n_i \epsilon_w(i) \quad (5)$$

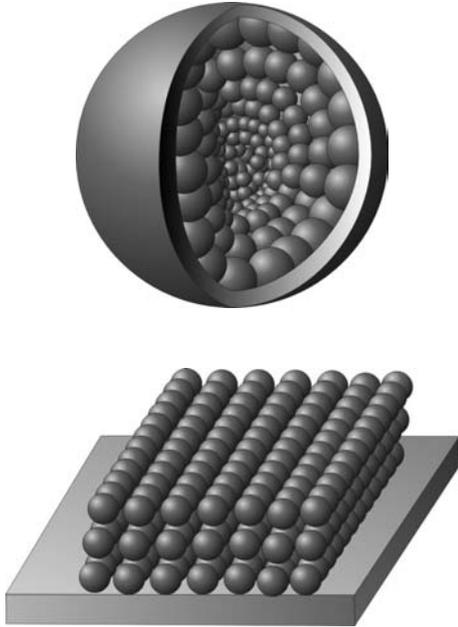


Fig. 1. Esquema de la distribución de láminas de solvatación y número de moléculas de agua de diámetro δ , por capa (n_i), en una estructura plana, o esférica (de radio interno a_{in}).

Una descripción continua de la ecuación (3), muestra que el número de moléculas de agua por lámina de solvatación se distribuye a lo largo de la parábola

$$\frac{\delta^2}{24} n(r) = r^2 - (2a_{in} + \delta)r + a_{in}(a_{in} + \delta) + \frac{\delta^2}{3} \quad (6)$$

y por lo tanto la expresión (4) se transforma en

$$\frac{1}{\epsilon_{in}} = \frac{1}{N} \int \frac{n(r')}{\epsilon_w(r')} dr' \quad (7)$$

donde ahora $N = \int_0^r n(r') dr'$ y r es distancia radial.

Igualmente la media aritmética ponderada continua tiene la siguiente forma

$$\epsilon_{in} = \frac{1}{N} \int_0^r n(r') \epsilon_w(r') dr' \quad (8)$$

Un razonamiento similar al seguido hasta ahora demuestra que la distribución de moléculas de agua que rodean a una partícula esférica de suelo de radio a_{out} , tendría la siguiente forma

$$\frac{\delta^2}{24} n(r) = r^2 + (2a_{out} - \delta)r + a_{out}(a_{out} - \delta) + \frac{\delta^2}{3} \quad (9)$$

Ambas expresiones (7) y (8) llevan implícito dos efectos: 1) El primero es de carácter geométrico, y tiene en cuenta la curvatura de la pared de poros y partículas esféricas (ecuaciones (6) y (9)); 2) El segundo es de naturaleza física, e implica que siguiendo con la analogía eléctrica, las moléculas de agua se distribuyen bien en paralelo (7) o en serie (8). Este primer efecto geométrico no ha sido considerado con anterioridad.

La Figura 2 compara el valor medio de permitividad del agua obtenido suponiendo bien una distribución sobre una superficie plana, o la hidratación en el interior de un microporo esférico de radio interno 2 nm. La diferencia es significativa, 55 frente a 68.

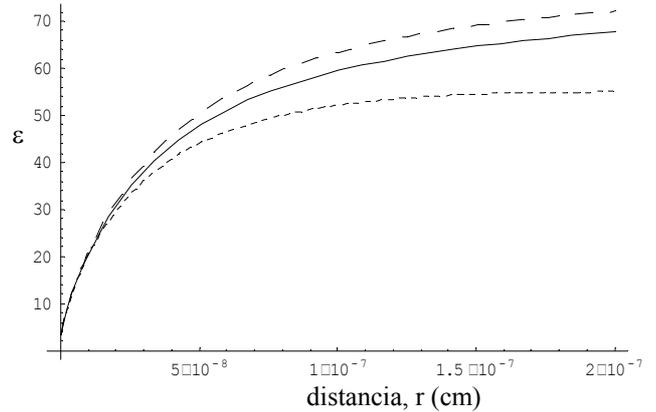


Fig. 2. Media harmónica (7) de la permitividad del agua adsorbida (ϵ_w) en función del grosor de la capa de hidratación (r), obtenida promediando el modelo de Friedman (1) bajo dos escenarios distintos: distribución del agua en láminas planas (línea continua), y en esferas concéntricas intraporo descritas por la ecuación (6) (línea discontinua de trazo corto), o de solvatación exterior (9) de una partícula mineral esférica (línea discontinua de trazo largo). $\epsilon_{min}=3.2$, $\epsilon_{iw}=78.5$, $\delta=3 \cdot 10^{-8}$ cm, $a_{in}=2 \cdot 10^{-7}$ cm, $a_{out}=3 \cdot 10^{-7}$ cm, $\lambda=10^8$ cm⁻¹.

Obsérvese que tras tres láminas de solvatación (esto es $r=10^{-7}$) el valor asintótico de permitividad $\epsilon_{in}=55$ casi ha sido alcanzado, con una contribución mínima al valor medio de ϵ_w de las capas de agua más internas (Figura 2). En la misma figura se presenta también el valor de permitividad correspondiente a la solvatación de una partícula mineral de suelo de radio 3 nm. El valor medio obtenido, $\epsilon=73$, contrasta con el del agua libre (78.5). Este último resultado está en concordancia con el obtenido por Jones y Friedman (2000), donde los autores predicen tan

sólo una pequeña reducción de 5 en la constante dieléctrica del agua adsorbida en la superficie de partículas esféricas. Nótese sin embargo que el modelo que aquí presentamos predice una reducción mayor de la permitividad para el agua intraporo (Figura 2), debido a que las moléculas de agua con mayor constante dieléctrica (esto es las más alejadas de la pared del poro) son las que contribuyen en menor medida al valor medio de ϵ_w , al contrario de lo que sucedería con el agua que rodea a las partículas de suelo, donde las moléculas de agua más alejadas de la superficie mineral, con una constante dieléctrica mayor, son también las que más contribuyen a la permitividad total. Estos resultados estarían en consonancia con las diferencias en permitividad medidas por Ishida et al. (2000), para el agua exterior e interior de esférulas huecas de alófana.

2.2. Otras geometrías de hidratación: cilíndrica y elipsoidal.

Dada la simplicidad de la simetría esférica parece obvio el haber comenzado nuestro análisis con esta geometría. Sin embargo los poros y partículas del suelo se aproximan a figuras de formas diversas: discoidales, cilíndricas, elipsoidales, etc., por lo que resulta necesario investigar el alcance de los efectos geométricos que acabamos de discutir en estos otros casos.

2.2.1. Cilindro

Para un cilindro podemos derivar un coeficiente de ponderación equivalente al obtenido para una esfera (3),

$$n_i = 6L \frac{(a_{in} - (i-1)\delta)^2 - (a_{in} - i\delta)^2}{\delta^3} \quad (10)$$

donde L es la longitud del poro. En el límite obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{\delta^2}{12L} n(r) = -r + (a_{in} + \delta/2) \quad (11)$$

que describe el número de moléculas de agua por lámina de hidratación en un poro cilíndrico de longitud L y radio a_{in} . Igualmente en el caso de una partícula mineral cilíndrica de radio a_{out} el número de moléculas de solvatación viene definido por la recta

$$\frac{\delta^2}{12L} n(r) = r + (a_{in} - \delta/2) \quad (12)$$

La geometría cilíndrica presenta el añadido de ser utilizada en la analogía del tubo capilar del suelo, sobre la que se apoyan diversos modelos hidrológicos, lo que podría permitir establecer posibles correlaciones. La Figura 3 compara el valor medio de ϵ_w obtenido suponiendo bien una distribución plana de las moléculas de agua, o la hidratación en el interior de un microporo cilíndrico de radio interno 2 nm y longitud 10 nm. Las diferencias entre

la disposición plana y la cilíndrica radial (68 frente a 61; Figura 3) son menos acentuadas que en el caso de la esfera que discutimos en el apartado anterior ($\epsilon_{in}=55$). Este resultado es de esperar si se comparan las ecuaciones (6) y (11), dado que en esta última no aparece el término cuadrático de la primera. En definitiva el error cometido en la estimación de ϵ_{in} cuando obviamos el efecto geométrico que infringe la matriz del suelo sobre el agua alojada, es de sólo un 10%, si consideramos que esta se encuentra retenida en poros cilíndricos, mientras que poros de geometría esférica conllevarían un error del 25%.

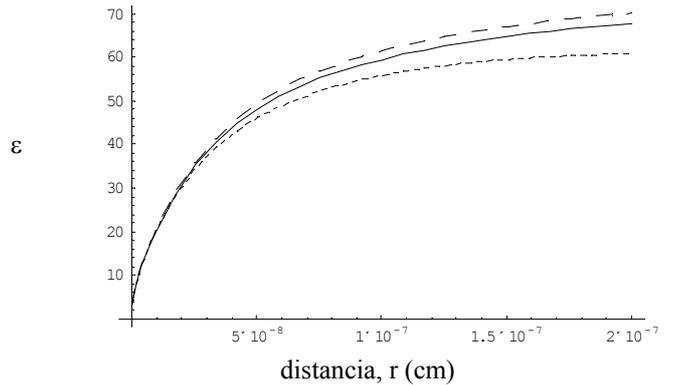


Fig. 3. Media armónica (7) de la permitividad del agua adsorbida (ϵ_w) en función del grosor de la capa de hidratación (r), obtenida promediando el modelo de Friedman (1) bajo dos escenarios distintos: distribución del agua en láminas planas (línea continua), y en cilindros concéntricos intraporo descritos por la ecuación (11) (línea discontinua corta), o de solvatación exterior (12) de una partícula mineral cilíndrica (línea discontinua de trazo largo). $\epsilon_{min}=3.2$, $\epsilon_{fw}=78.5$, $\delta=3 \cdot 10^{-8}$ cm, $a_{in}=2 \cdot 10^{-7}$ cm, $a_{out}=3 \cdot 10^{-7}$ cm, $L=10^{-6}$ cm; $\lambda=10^8$ cm⁻¹.

2.2.2. Elipsoide

La forma de la expresión que describe la distribución de moléculas de agua en poros de geometría elipsoidal resulta más compleja. Sin embargo el elipsoide presenta la ventaja de poder aproximarse a toda una familia de figuras regulares con tan sólo hacer variar la excentricidad (e) del mismo: desde aciculares (esferoide prolongado) hasta discoidales (esferoide oblongo). Una esfera es un elipsoide de excentricidad $e=0$, con lo que el análisis de la sección 3.1 se reduce a un caso trivial. La disposición molecular de las arcillas se aproxima a una estructura discoidal, y dado que los suelos arcillosos presentan características dieléctricas atípicas (Topp et al., 1980), la geometría elipsoidal se muestra prometedora a la hora de proponer hipótesis que expliquen el origen de este comportamiento anómalo. El volumen de un elipsoide viene dado por la siguiente fórmula

$$V_{elipsoide} = \frac{4}{3} \pi abc \quad (13)$$

donde a , b , c denotan, respectivamente, las semidistancias del elipsoide en la dirección x , y , z . Por lo tanto el número de moléculas de agua por capa, n_i , suponiendo una distribución en láminas de hidratación elipsoidales de grosor δ , vendría dado por la siguiente expresión

$$n_i = \frac{[(a - (i-1)\delta)(b - (i-1)\delta)(c - (i-1)\delta)] - [(a - i\delta)(b - i\delta)(c - i\delta)]}{(\delta/2)^3} \quad (14)$$

En el límite $i \rightarrow r/\delta$, siendo r la posición a lo largo del semieje menor, y por tanto el número de moléculas de agua por elipsoide de solvatación sigue la ecuación de segundo grado

$$\frac{\delta^2}{24} n(r) = r^2 - \left[\frac{2}{3}(a + b + c) + \delta \right] r + \frac{1}{3} [(ab + ac + bc) + (a + b + c)\delta + \delta^2] \quad (15)$$

Resulta fácil comprobar que cuando $a=b=c=a_{in}$, (15) se reduce al caso trivial de una esfera (6). Si en lugar de un poro elipsoidal consideramos el caso de una partícula sólida de suelo en forma de elipsoide e hidratada en su superficie externa, entonces obtenemos

$$\frac{\delta^2}{24} n(r) = r^2 + \left[\frac{2}{3}(a + b + c) - \delta \right] r + \frac{1}{3} [(ab + ac + bc) - (a + b + c)\delta + \delta^2] \quad (16)$$

El siguiente experimento numérico demuestra el efecto que la excentricidad de los poros del suelo tiene sobre la permitividad del agua alojada. Para un poro esférico de volumen $V=6^3$ nm, se obtiene un valor de $\epsilon_{in}(r=2\text{nm})=64.5$ frente al valor de $\epsilon=68$ obtenido suponiendo una geometría plana. Si la esfera se deforma tal que consideramos el caso de un poro elipsoidal prolongado del mismo volumen ($a=54$ nm, $b=c=2$ nm) el valor de la constante dieléctrica del agua disminuye hasta $\epsilon_{in}=60.5$

3. Conclusiones

Los efectos que la geometría de las partículas y poros del suelo imprimen sobre la permitividad efectiva del agua se analizan con un modelo que tiene en cuenta impedimentos estéricos de las moléculas de agua adsorbidas sobre una superficie curva. Se demuestra que estos efectos son importantes sobre todo en el caso de poros con geometría esferoidal (un 25% de reducción en la constante dieléctrica), siendo su influencia menor en el caso de poros cilíndricos (10%). El efecto que la geometría cilíndrica y esférica de partículas sólidas de suelo ejerce sobre la permitividad del agua adsorbida en su superficie es igualmente despreciable, y posiblemente difícil de detectar experimentalmente. Por el contrario los resultados presentados resultan relevantes a la hora de analizar el comportamiento dieléctrico atípico de suelos arcillosos o con origen volcánico, donde partículas discoidales de arcilla en el primero, o la presencia en el segundo de hasta un 50% de esferoides huecos de alófana que pueden contener un 8-10% de humedad, podrían explicar la respuesta dieléctrica “anómala” de estos suelos.

Agradecimientos. El trabajo ha sido financiado con fondos del INIA-Plan Nacional de I+D Agrario (Proyecto SC99-024-C2) y la Unión Europea COST 622.

Referencias

- Bockris, J.O., M.A.V. Devanathan, y K. Muller, 1963. On the structure of charged interfaces, Proc. R. Soc. London Ser. A, 274, 55–79.
- Brandelik, A., y G. Krafft, 1996. Measurements of bound and free water in mixtures. In Microwave Aquametry. Electromagnetic wave interaction with water-containing materials, pp: 101-109. A. Kraszewski (Ed.), IEEE Press, NJ.
- Campbell, J.E., 1990. Dielectric properties and influence of conductivity in soils at one to fifty megahertz, Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 332-341.
- Campbell, J.E., 2002. Salinity effects in capacitive soil moisture measurement. Transactions First International Symposium on Soil Water Measurement using Capacitance and Impedance, pp. 1-12. I. C. Paltineau (Ed.), Paltin International Inc., Maryland, USA.
- Friedman, S.P., 1998. A saturation degree-dependent composite spheres model for describing the effective dielectric constant of unsaturated porous media, Water Resour. Res., 34, 2949–2961.
- Ishida, T., C. Wang, y T. Makino. 2000. Dielectric-relaxation spectroscopy of kaolinite, montmorillonite, allophane, and imogolite, under moist conditions, Clays and Clay Minerals, 48, 75-84.
- Jones, S.B., y S.P. Friedman, 2000. Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic or isotropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles, Water Resour. Res., 36, 2821-2833.
- Knight, R.J. y A.L. Endres, 1990. A new concept in modeling the dielectric response of sandstones: Defining a wetted rock and bulk water system, Geophysics, 55, 586-594.
- Mulla, D. J., J.H. Cushman, y P.F. Low, 1984. Molecular dynamics and statistical mechanics of water near an uncharged silicate surface, Water Resour. Res., 20, 619–628.
- Olhoeft, G.R., 1989. Electrical properties of rocks, in Physical properties of rocks and minerals, vol. II-2. Y.S. Touloukian, W.R. Judd, R.F. Roy, ed. New York: Hemisphere Pub. Corp.
- Or, D., y J.M. Wraith, 1999. Temperature effects on soil bulk dielectric permittivity measured by time domain reflectometry: A physical model, Water Resour. Res., 35, 371–383.
- Regalado, C. M., R. Muñoz Carpena, A. R. Socorro, y J. M. Hernández Moreno, 2003. Time domain reflectometry models as a tool to understand the dielectric response of volcanic soils, Geoderma, En prensa.
- Robinson, D.A., J.D. Cooper, y C.M.K. Gardner, 2002. Modelling the relative permittivity of soils using soil hygroscopic water content, J. Hydrol., 255, 39–49.
- Roth, C.H., M.A. Malicki y R. Plagge. 1992. Empirical evaluation of the relationship between soil dielectric constant and volumetric

- water content as the basis for calibrating soil moisture measurements by TDR. *J. Soil Sci.*, 43:1-13.
- Sen, P.N., 1981. Relation of certain geometrical features to the dielectric anomaly of rocks, *Geophysics*, 46, 1714-1720.
- Sillers, R.W., 1936. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes. *J. Inst. Electr. Eng.*, 80: 378-394.
- Sposito, G., y R. Prost, 1982. Structure of water adsorbed on smectites, *Chem. Rev.*, 82, 553-573.
- Thorp, J. M., 1959. The dielectric behaviour of vapours adsorbed on porous solids, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 442-454.
- Topp, G.C., J.L. Davis y A.P. Annan. 1980. Electromagnetic determination of soil water content: measurement in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, 16: 574-582.
- Weitz, A.M., W.T. Grauel, M. Keller y E. Veldkamp. 1997. Calibration of time domain reflectometry technique using undisturbed soil samples from humid tropical soils of volcanic origin. *Water Resour. Res.*, 33:1241-1249.