

ANEXO

Ecuaciones del modelo MIN3P

Resolver el transporte reactivo implica en primera instancia resolver el flujo de agua en un sistema continuo acuífero-suelo-atmósfera, y el mismo fue llevado a cabo con el modelo MIN3P (Bea et al., 2012, 2016; Mayer et al., 2002). Este modelo resuelve el flujo de agua bajo condiciones parcialmente saturadas por medio de la ecuación de Richards expresada como (Bea et al., 2012):

$$\frac{\delta\phi S_w \rho_w}{\delta t} = \nabla \cdot q_w + f_w \zeta \quad \text{Ecuación 1}$$

donde ϕ es la porosidad (-), S_w es la saturación de agua del poro (calculada por medio del modelo de van Genuchten, 1980), ρ_w es la densidad del agua ($M L^{-3}$), t es el tiempo, q_w es el flujo de agua por unidad de sección de medio poroso ($M L^{-2} T^{-1}$), f_w es el término fuente/sumidero externo ($L^{-3} L^{-2} T^{-1}$), mientras que ζ relaciona el área sobre la superficie con el volumen del medio poroso ($L^2 L^{-3}$). El flujo de agua es principalmente función de las propiedades físicas del suelo y los gradientes hidráulicos expresados por medio de la Ley de Darcy:

$$q_w = - \frac{K k_r \rho_w}{\mu_w} \nabla (P + \rho_w g z) \quad \text{Ecuación 2}$$

donde K es la permeabilidad intrínseca (L^2), k_r es la permeabilidad relativa (-) que es una función de la saturación de agua del poro (S_w), P es la presión de agua ($M L^{-1} T^{-2}$), g es la constante de gravedad ($L T^{-2}$), μ_w es la viscosidad dinámica del agua ($M L^{-1} T^{-1}$).

Resolver la ecuación de flujo en medio poroso implica conocer los términos fuentes que resultan de su interacción con el clima (es decir de la lluvia P , $M L^{-2} T^{-1}$), y aquella consecuencia de la actividad de las freatófitas (Q_T , $L^{-3} L^{-2} T^{-1}$), considerados a través del término f_w en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, de acuerdo a:

$$f_w = P + Q_T \quad \text{Ecuación 3}$$

Por otro lado, la toma de agua por parte de las freatófitas (Q_T en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) depende de la humedad del suelo restringida por la evapotranspiración bajo condiciones estándar (ET_c). Detalles de su cálculo se provee en el material suplementario.

Acoplado al flujo, la modelación del transporte reactivo requiere resolver las ecuaciones de conservación de la masa para cada una de las j -ésimas componentes químicas (Mayer et al., 2002):

$$\begin{aligned} \frac{\delta\phi S_w T_j^a}{\delta t} + \frac{\delta T_j^d}{\delta t} + \frac{\delta\phi S_g T_j^g}{\delta t} = \\ = \nabla \cdot \phi S_w D_w \nabla T_j^a + \nabla \cdot \phi S_g D_g \nabla T_j^g - \nabla \cdot q_w T_j^a + Q_j^{a,m} + Q_j^{a,bc} + Q_j^{g,bc} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde T_j^a , T_j^d , y T_j^g son las concentraciones de la j -ésima componente química en la fase acuosa, intercambiada y gaseosa, respectivamente ($M L^{-3}$), detalles de cálculo puede ser obtenidos en Mayer et al., 2002), mientras que $Q_j^{a,m}$ es la generación/consumo de dicha componente química como consecuencias de las reacciones químicas de disolución/precipitación mineral cinéticas, $Q_j^{a,bc}$, $Q_j^{g,bc}$ son los términos fuente/sumidero correspondiente a las condiciones de contorno, para la fase líquida y gaseosa, respectivamente ($M L^{-3} T^{-1}$), y D_w , D_g son la dispersión mecánica en la fase acuosa y gaseosa, respectivamente ($L^2 T^{-1}$). El término $Q_j^{a,bc}$ en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** también incluye el flujo másico consecuencia de la toma de nutrientes/solutos por parte de las plantas, y aquél que resulta para equilibrar eléctricamente la solución acuosa en el entorno de la raíz, y se define como:

$$Q_j^{a,bc} = Q_j^{a,e} + Q_j^{a,up} + Q_j^{a,ua} + Q_j^{a,ch} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde $Q_j^{a,e}$ es el flujo de masa que entra por los contornos, mientras que $Q_j^{a,up}$ y $Q_j^{a,ua}$ son los flujos másicos por la toma de nutrientes/solutos por un mecanismo pasivo y activo, respectivamente ($M L^{-3} T^{-1}$). El mecanismo activo ($Q_j^{a,ua}$) responde a la expresión de Michaelis-Menten (Hopmans and Bristow, 2002):

$$Q_j^{a,ua} = (1 - f_u) \cdot F_{m,j} \frac{T_j^a - T_j^{a,min}}{K m_j + (T_j^a - T_j^{a,min})} \rho_r \quad \text{Ecuación 6}$$

donde f_u es un factor que relaciona $Q_j^{a,up}$ y $Q_j^{a,ua}$, ρ_r es la densidad superficial de raíz por unidad de volumen de medio poroso ($L^2 L^{-3}$), $F_{m,j}$ es el flujo máximo de entrada de la j -ésima especie química, Km_j es la constante que equivale a la concentración de la j -ésima componente cuando el flujo de entrada es la mitad de $F_{m,j}$. El mecanismo pasivo se describe como:

$$Q_j^{a,up} = f_u \cdot Q_T T_j^a \rho_r \quad \text{Ecuación 7}$$

Sin embargo, y como ha sido expuesto anteriormente, la toma selectiva/exclusión de nutrientes/solutos por parte de las freatófitas puede generar un desbalance eléctrico en la solución acuosa que es compensado por las raíces por medio de la exudación de la j -ésima componente química (en el presente trabajo H^+/OH^- , Dakora and Phillips, 2002), e internamente en MIN3P es calculado en el término $Q_j^{a,ch}$ de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** como:

$$Q_j^{a,ch} = F_{m,j} \cdot \left(1 - \frac{\sum_i^{N_a} (Z_i C_i)}{\sum_i^{N_c} (Z_i C_i)} \right) \rho_r \quad \text{Ecuación 8}$$

donde Z_i y C_i son la carga eléctrica y concentración del i -ésimo ion, y N_a , N_c , son el número total de aniones y cationes, respectivamente.

Por último, es también necesario resolver ecuaciones de conservación de la masa de mineral (Mayer et al., 2002):

$$\frac{\delta V_{f,i}^m}{\delta t} = V_i^m R_i^m (\Omega_i) \quad \text{Ecuación 9}$$

donde $V_{f,i}^m$ (-) es la fracción volumétrica de la i -ésima especie mineral, V_i^m es volumen molar de dicho mineral ($L^3 M^{-1}$), y R_i^m es la velocidad de disolución/precipitación del mineral ($M L^{-3} T^{-1}$) que es una función del estado de saturación del mismo (Ω_i , (-)). Los cambios en la porosidad consecuencia de la disolución/precipitación mineral ($\Delta\phi^{m,t+\Delta t}$) son calculados en cada incremento de tiempo (Δt) como (p.ej., Xie et al., 2014):

$$\Delta\phi^{m,t+\Delta t} = \sum_{i=1}^{Nm} V_{f,i}^{m,t+\Delta t} - V_{f,i}^{m,t} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde $V_{f,i}^{m,t+\Delta t}$ y $V_{f,i}^{m,t}$ son las fracciones volumétricas del i -ésimo mineral antes y después de cada incremento de tiempo.

Para calcular la conductividad eléctrica (CE) a partir de las concentraciones que calcula el modelo se utilizó la formulación de Miller et al., (1988):

$$EC = \sum \alpha_i \lambda_i^o C_i \quad \text{Ecuación 11}$$

donde α_i es la fracción de la especie i que esta en forma de ion, se considera igual a uno en la mayoría de los casos lo que implica completa disociación; λ_i^o es la conductancia equivalente límite del ion i . Para poder relacionar este valor con el obtenido en laboratorio se usó la relación entre EC al tiempo final del modelo y EC al inicio (final/inicial) y se comparó con la relación entre EC del pastizal y EC de la forestación (forestación/pastizal).

La transpiración (Q_T en Ecuación 3) depende de la de la humedad del suelo, y está limitada por la evapotranspiración del cultivo en condiciones estándar (ET_c). Esta última es calculada con la ecuación de Penman-Monteith actualizada por Allen et al. (2006), y además incluye el coeficiente de cultivo (K_c) para *E. camaldulensis* extraído de Besteiro (2014). Así, Q_T se calcula como la suma de la transpiración de cada volumen discreto de suelo representando la rizósfera de acuerdo a:

$$Q_T = ET_c \sum_i \frac{\alpha_i V_i R_{k(i)} S_{a,i}}{\sum_{j \in l} V_j R_{k(j)} S_{a,j}} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde α_i es el factor de estrés (es la relación entre la transpiración real y la potencial), $R_{i(k)}$ es la densidad longitudinal de raíces ($L L^{-3}$), V_i es el volumen discreto de suelo (L^3). Así, el factor de estrés del i -ésimo volumen discreto de suelo (α_i) es calculado con la expresión dada por Battaglia and Sands (1997):

$$\alpha_i = \frac{w_i^2 \exp(a_w w_i)}{w_0^2 \exp(a_w w_0) + w_{ij}^2 \exp(a_w w_i)} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$w_i = \frac{S_{a,i}^{avg} - S_a^{lim}}{S_a^f - S_a^{lim}} \quad \text{Ecuación 14}$$

donde w_i define la reserva de agua extractable, w_0 es el valor de w para el cual $\alpha=1/2$, a_w es la pendiente de la porción lineal de la curva de factor de estrés y agua disponible en el suelo, $S_{a,i}^{avg}$ es la saturación del suelo en la rizósfera, S_a^f es la saturación a capacidad de campo, y S_a^{lim} es la saturación en punto de marchitez permanente, ambos w_0 y a_w fueron extraídos de Battaglia and Sands (1997) para *E. globulus*.

Tabla A1. Parámetros físicos usados en el modelo.

Table A1. Physical parameters used in the model.

Intervalo de profundidad en las capas del modelo (m)	Porosidad (-)	Conductividad hidráulica (m s-1)	α (m-1) ^a	n (-) ^a	S^{lim} (-) ^a	S^f (-) ^a
0-0.15	0.64	3.65d-05	1.3	1.434	0.18	0.45
0.15-0.35	0.63	1.07d-05	1.12	1.4782	0.18	0.43
0.35-0.50	0.58	7.67d-06	1.29	1.4693	0.18	0.48
0.50-0.85	0.57	5.77d-06	0.61	1.6091	0.18	0.57
0.85-1.20	0.41	9.58d-07	0.63	1.5941	0.36	0.76
1.20-1.45	0.40	1.06d-05	0.63	1.5941	0.36	0.75
1.45-1.80	0.41	7.50d-6	0.63	1.5941	0.36	0.75
1.80-6.0	0.41	5.00d-6	0.63	1.5941	0.36	0.76
6.0-30.0	0.41	5.00d-6	0.63	1.5941	0.36	0.76

^aCalculado a partir de la densidad aparente y la textura del suelo con el software Rosetta Lite v.1.1 (Schaap et al. 2001)

Tabla A2. Reacciones del modelo de transporte reactivo.

Table A2. Reactions of reactive transport model.

Reacciones	Log k
Intercambio	
$Ca_X_2 \leftrightarrow 2Ca^+ + 2_X^-$	0.8 a
$Mg_X_2 \leftrightarrow 2Mg^+ + 2_X^-$	0.6 a
$K_X \leftrightarrow K^+ + _X^-$	0.6 a
$H_X \leftrightarrow H^+ + _X^-$	1.0 a
Precipitación/disolución	
$Ca^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrow CaCO_{3(s)}$	8.48b
Complejos acuosos	
$OH^- \leftrightarrow H^+ + H_2O$	-13.9980c
$MgOH^+ \leftrightarrow H_2O + Mg^{+2} - H^+$	-11.8090 c
$MgCO_{3(aq)} \leftrightarrow CO_3^{-2} + Mg^{+2}$	2.9280 c
$MgHCO_3^+ \leftrightarrow CO_3^{-2} + Mg^{+2} + H^+$	11.3990 c
$KOH \leftrightarrow K^+ + H_2O - H^+$	-14.4600 c
$NaOH \leftrightarrow Na^+ + H_2O - H^+$	-14.1800 c
$CaOH^+ \leftrightarrow Ca^+ + H_2O - H^+$	-12.7800 c
$CaHCO_3^+ \leftrightarrow CO_3^{-2} + Ca^{+2} + H^+$	11.4350 c
$CaCO_{3(aq)} \leftrightarrow CO_3^{-2} + Ca^{+2}$	3.1510 c
$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow CO_3^{-2} + 2H^+$	16.6767 c
$NaCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{-2} + Na^+$	1.2700 c
$NaHCO_{3(aq)} \leftrightarrow CO_3^{-2} + Na^+ + H^+$	10.0790 c
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{-2} + H^+$	10.3393 c
$H_2CO_{3(aq)}^+ \leftrightarrow CO_3^{-2} + 2H^+$	16.6810 c
$HPO_4^{-2} \leftrightarrow PO_4^{-3} + H^+$	12.5000 c
$H_2PO_4^- \leftrightarrow PO_4^{-3} + 2H^+$	19.5600 c

a Extraído de la base de datos de PHREEQC2 (Parkhurst and Appelo, 1999).

b Extraído de Appelo and Postma, 2004.

c Extraído de la base de datos de MINTQA2 (Allison et al. 1991).

Tabla A3. Parámetros del modelo para la toma/exclusión de solutos (Ecuaciones 6 y 7).

Table A3. Model parameters for solute uptake/exclusion (Equations 6 and 7)

f_u	F_m (mol m ⁻² s ⁻¹) ^a		Km (mol l ⁻¹)	Especie química
	MFS	CFS	MFS y CFS	
1.0	-	-	-	H ⁺
1.0 ^b	-	-	-	CO ₃ -2
0.0	0.0	0.0	1.0 × 10 ⁻²	Cl ⁻
0.0	1.0 × 10 ⁻¹⁰	1.0 × 10 ⁻¹⁰	1.0 × 10 ⁻²	Na ⁺
0.0	1.3 × 10 ⁻⁹	1.1 × 10 ⁻⁹	1.0 × 10 ⁻²	Ca ⁺²
0.0	3.0 × 10 ⁻¹³	5.0 × 10 ⁻¹¹	1.0 × 10 ⁻²	Mg ⁺²
0.0	2.5 × 10 ⁻¹⁰	2.9 × 10 ⁻¹⁰	1.0 × 10 ⁻²	K ⁺
0.0	5.0 × 10 ⁻¹¹	5.0 × 10 ⁻¹¹	1.0 × 10 ⁻²	SO ₄ -2
0.0	1.8 × 10 ⁻¹⁰	1.1 × 10 ⁻¹⁰	1.0 × 10 ⁻²	PO ₄ -2
0.0	2.3 × 10 ⁻¹⁰	4.0 × 10 ⁻¹¹	1.0 × 10 ⁻²	NO ₃ ⁻ ^c
0.0	2.3 × 10 ⁻¹⁰	4.0 × 10 ⁻¹¹	1.0 × 10 ⁻²	NH ₄ ⁺ ^c

^a Se calibró manualmente en base a la química de la biomasa. ^b Considerando Amiro and Ewing (1992). ^c No se tuvo en cuenta el efecto en el pH de la absorción diferencial de las diferentes especies de nitrógeno (Nilsson et al. 1982; Richter, 1986; Arnold, 1992; van Breemen and Buurman, 2002) por sus bajas concentraciones en el sistema respecto de las otras componentes y porque además análisis previos en el sitio dieron resultados negativos (Jobbágy and Jackson 2007).