

Table S1. Summary results from all GAMs.

Site	Solute	R <sup>2</sup>	b	b SE	p-value (Q)	CV Ratio	edf	p-value (sDOY)	sDOY Range	Mean sDOY SE	n
BB	Ca	0.58	-0.31	0.04	0.00	0.12	1.00	0.00	0.49	0.09	43
BB	DOC	0.53	0.12	0.06	0.04	0.15	2.82	0.00	0.52	0.17	42
BB	Mg	0.22	-0.54	0.15	0.00	0.43	1.00	0.11	0.89	0.33	43
BB	SpC	0.88	-0.23	0.03	0.00	0.08	5.64	0.00	0.59	0.11	42
BB	Sulphate	0.78	-0.61	0.07	0.00	0.19	4.78	0.00	1.18	0.25	43
CL	Ca	0.63	-0.36	0.05	0.00	0.22	2.90	0.16	0.37	0.11	34
CL	DOC	0.05	-0.01	0.06	0.89	0.28	1.00	0.06	0.32	0.08	34
CL	Mg	0.66	-0.52	0.07	0.00	0.40	2.62	0.25	0.43	0.14	34
CL	SpC	0.20	-0.14	0.05	0.02	0.12	1.00	0.36	0.11	0.06	24
CL	Sulphate	0.18	-0.17	0.13	0.22	0.51	1.00	0.02	0.88	0.18	34
GC	Ca	0.65	-0.37	0.05	0.00	0.16	3.40	0.01	0.40	0.16	79
GC	DOC	0.62	0.31	0.08	0.00	0.24	7.08	0.00	1.15	0.29	80
GC	Mg	0.39	-0.61	0.09	0.00	0.40	1.00	0.12	0.62	0.20	79
GC	SpC	0.88	-0.30	0.03	0.00	0.09	4.69	0.00	0.32	0.09	75
GC	Sulphate	0.66	-0.49	0.06	0.00	0.18	4.95	0.00	0.94	0.20	79
Km 104	Ca	0.91	-0.10	0.03	0.00	0.12	3.69	0.00	2.14	0.16	28
Km 104	DOC	0.18	-0.04	0.04	0.28	0.06	2.12	0.27	0.44	0.18	28
Km 104	Mg	0.87	-0.10	0.03	0.01	0.17	3.17	0.00	2.23	0.20	28
Km 104	SpC	0.91	-0.08	0.02	0.00	0.08	3.66	0.00	1.69	0.15	26
Km 104	Sulphate	0.45	-0.17	0.14	0.23	0.40	1.00	0.00	4.09	0.43	28
Km 175	Ca	0.93	-0.26	0.03	0.00	0.20	3.82	0.00	1.35	0.08	40
Km 175	DOC	0.13	0.14	0.07	0.06	0.25	1.00	0.10	0.38	0.11	39
Km 175	Mg	0.74	-0.42	0.05	0.00	0.26	2.09	0.01	0.57	0.13	40
Km 175	SpC	0.86	-0.26	0.03	0.00	0.14	2.45	0.00	0.84	0.08	37
Km 175	Sulphate	0.84	-0.41	0.04	0.00	0.20	2.15	0.00	0.88	0.11	40
Km 185	Ca	0.92	-0.17	0.02	0.00	0.12	4.92	0.00	1.70	0.09	35
Km 185	DOC	0.78	0.06	0.02	0.03	0.10	5.88	0.00	1.16	0.10	34
Km 185	Mg	0.90	-0.20	0.03	0.00	0.17	4.30	0.00	1.73	0.10	35
Km 185	SpC	0.93	-0.15	0.02	0.00	0.09	4.78	0.00	1.48	0.08	33
Km 185	Sulphate	0.90	-0.18	0.03	0.00	0.13	4.24	0.00	1.87	0.10	35
Km 44	Ca	0.44	-0.12	0.03	0.00	0.09	1.67	0.01	0.39	0.09	43
Km 44	DOC	0.52	-0.11	0.07	0.09	0.32	3.03	0.00	1.60	0.26	42
Km 44	Mg	0.53	-0.17	0.03	0.00	0.14	2.31	0.00	0.54	0.13	43
Km 44	SpC	0.80	-0.11	0.01	0.00	0.05	2.07	0.00	0.54	0.05	39
Km 44	Sulphate	0.71	-0.24	0.03	0.00	0.13	2.04	0.00	0.81	0.11	43
Km 71	Ca	0.91	-0.33	0.04	0.00	0.25	4.11	0.00	1.36	0.11	35
Km 71	DOC	0.47	0.10	0.17	0.56	0.90	1.00	0.00	2.35	0.22	34
Km 71	Mg	0.88	-0.36	0.04	0.00	0.23	3.29	0.00	1.16	0.09	35

Km 71	SpC	0.39	-0.31	0.10	0.00	0.21	1.00	0.00	1.06	0.12	34
Km 71	Sulphate	0.86	-0.36	0.04	0.00	0.19	3.20	0.00	1.23	0.10	35
Km 99	Ca	0.91	-0.30	0.03	0.00	0.14	3.42	0.00	1.41	0.13	47
Km 99	DOC	0.41	0.13	0.05	0.01	0.11	2.28	0.02	0.76	0.18	45
Km 99	Mg	0.83	-0.35	0.04	0.00	0.20	2.47	0.00	1.19	0.16	47
Km 99	SpC	0.94	-0.29	0.02	0.00	0.11	5.30	0.00	1.07	0.13	41
Km 99	Sulphate	0.77	-0.47	0.06	0.00	0.20	1.91	0.00	1.35	0.22	47
WCO	Ca	0.50	-0.29	0.04	0.00	0.23	2.62	0.05	0.30	0.10	92
WCO	DOC	0.73	0.20	0.06	0.00	0.52	7.18	0.00	1.19	0.22	92
WCO	Mg	0.73	-0.41	0.03	0.00	0.34	2.61	0.00	0.43	0.09	92
WCO	SpC	0.68	-0.18	0.03	0.00	0.13	4.22	0.00	0.27	0.08	69
WCO	Sulphate	0.74	-0.31	0.03	0.00	0.29	4.24	0.00	0.42	0.11	92