

## Compositional changes in the chemistry of large rivers deduced by the application of the differential scaling operator (perturbation) in the simplex metric

Anwendung der Simplex-Geometrie zur Untersuchung der hydrochemischen Komposition großer Flüsse

Variazioni composizionali nella chimica dei grandi fiumi modellizzate mediante l'applicazione dell'operatore di gruppo (perturbazione) nella metrica del simplex

ANTONELLA BUCCIANTI, Firenze

**Key words:** compositional data, simplex space, perturbation operator, river water geochemistry

### Abstract

Compositional data consist of vectors whose components are the proportions or percentages of some whole. Their numerical or statistical analysis performed in the real Euclidean sample space is not sensible to capture their features in a complete way. This type of data lies in a constrained space, called simplex, where to characterize the “difference” between compositions, or changes from one composition to another, specific tools have been defined. In this paper the use of perturbation, or group operator working in the geometry of the simplex sample space, was applied to analyse the differences in the chemical composition of the major solutes of the most important rivers of the world, ranked by runoff increase. Results indicate that compositional changes in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  are independent from runoff increase (chemostatic behaviour), implying that even if higher chemical weathering is expected, dilution operates as a counterbalance or a buffering mechanism exists stabilizing their concentrations on a global scale. On the other hand, a significant non stationary behaviour is obtained for  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , revealing the action of the biogenic control for  $\text{K}^+$  and the weight of local situations (geology of the basin, presence of saline groundwater, arid or semi-arid climate, pollution) for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Zusammenfassung

In diesem Artikel werden die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der gelösten Stoffe in den wichtigsten Flüssen der Erde untersucht. Hierzu werden Methoden der Analyse von Kompositionsdaten eingesetzt, wie sie in den letzten Jahren entwickelt wurden (s. EGOZCUE & PAWLOWSKY-GLAHN, 2006). Es war das Ziel, die Beziehung zwischen Verwitterungsprozessen und Verdünnungseffekten zu modellieren.

Die Anwendung des Gruppenoperators „Perturbation“ wurde gewählt, weil die gelösten Stoffe (in  $\text{mg l}^{-1}$  oder ppm) ein geschlossenes System bilden (Kompositions-Daten), d. h. die Werte summieren sich auf einen konstanten Wert (meist 1 oder 100 %), und damit ist die klassische Statistik mit ihrer euklidischen Metrik nicht ohne weiteres anwendbar. Kompositionsdaten liegen in einer Untermenge des euklidischen Raums, dem Simplex, der durch die Nebenbedingung der konstanten Komponentensumme bei positiven Komponenten definiert ist. Unterschiedliche hydrochemische Zusammensetzungen und Prozesse, die diese Zusammensetzung ändern, müssen mit speziellen Methoden und Werkzeugen (z. B. Perturbationsoperator) beschrieben und untersucht werden.

Verschiedene hydrologische und morphometrische Parameter (Abflussrate, Einzugsgebietsgröße, Abfluss bezogen auf das Einzugsgebiet, Temperatur, gelöste Ionen und Si-Konzentration) wurden der globalen Fluss-Datenbank (GEMS/GLORI) entnommen, die Reports über die Wasserqualität von etwa 500 Flüssen mit einem Einzugsgebiet größer 10 000 km<sup>2</sup> und Abflussraten größer 10 km<sup>3</sup> pro Jahr enthält.

Die hydrochemische Komposition der 57 wichtigsten Flüsse wurde nach der Höhe des Gesamtabflusses geordnet, und für je zwei benachbarte Flüsse wurde die Perturbation  $p$  bestimmt. Diese  $p$ -Werte sind zum einen durch einen multiplikativen Faktor (unbeschränkt, jedoch positiv) als auch als prozentuale Zunahme oder Abnahme (Tab. 1) voneinander abgeleitet worden. Die prozentualen Änderungen im Rang aufeinanderfolgender Kompositionen wurden gegen den Rang von 1 bis 56 der Flusssysteme bezüglich ihres Abflusses aufgetragen (Abb. 1 bis 7). Es zeigt sich, dass die Änderungen der Kompositionen bei den Variablen Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> unabhängig von der Änderung des Abflusses sind (Run Test  $p \gg 0.05$ ); das lässt darauf schließen, dass auch bei einer angenommenen höheren chemischen Verwitterungsrate die Zunahme dieser Komponenten durch die Verdünnung kompensiert wird. Für die Komponenten K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wurden dagegen nicht-stationäre Verhältnisse beobachtet (Run Test  $p < 0.05$ ).

Das Verhalten von K<sup>+</sup> offenbart ein Ungleichgewicht im bio-geochemischen Zyklus; das entspricht nicht der in der Literatur beschriebenen geringen Variabilität dieses Elements im globalen Maßstab. Dagegen zeigt das Verhalten der Chloridgehalte, dass höhere Abflüsse (also Verdünnung) mit größeren Differenzen der Komposition einhergehen. Die Anwesenheit von Evaporiten, Salzen oder Mischung mit salinar beeinflusstem Grundwasser kann man zur Begründung dieser Beobachtung anführen. Das entgegengesetzte Verhalten wird in der Literatur bei Sulfat berichtet, bei dem größere Differenzen bei niedrigeren Abflüssen zu beobachten sind. Ursache hierfür mag die Geologie des Einzugsgebietes sein oder aride Klimabedingungen, die Niederschlagsprozesse begünstigen.