

Décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un torrent méditerranéen - Réflexions méthodologiques

Chemical and isotopic hydrograph separation for a mediterranean torrent flood - A critical view

M. D. Loye-Pilot and C. Jusserand

Volume 3, Number 2, 1990

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705072ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705072ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Loye-Pilot, M. D. & Jusserand, C. (1990). Décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un torrent méditerranéen - Réflexions méthodologiques. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 3(2), 211–231. <https://doi.org/10.7202/705072ar>

Article abstract

Problems of environmental water quality such as transfer of pollutants and ecosystem acidification call for a new insight to the path and the contact time of water in the different subsurface reservoirs. An isotopic and chemical hydrograph separation is carried out for a flood in a small upland watershed in the Mediterranean region (Cannone, Corsica Island, France) with special attention to a comparison between the two methods and discussion of their limits. Here, old and new water are clearly distinguished by isotopic composition. The pattern of the dissolved constituents of stream water shows the contribution of ground water, often assumed to be negligible. The non-conservative behaviour of rain-water chemistry during its path to the stream channel due to enrichment by throughfall and leaching of soils, is the main obstacle to chemical separation. Chemical separation, especially through specific conductance seems generally to be hazardous, except perhaps for dissolved silica. Checking the variation of all dissolved constituents would prevent questionable approximations.

Décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un torrent méditerranéen – Réflexions méthodologiques

Chemical and isotopic hydrograph separation for a mediterranean torrent flood – A critical view

Marie-Dominique. LOYE-PILOT¹ et Claude JUSSERAND²

RÉSUMÉ

La décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un petit torrent méditerranéen (Cannone, Corse, France), a été tentée dans un cas simple, en confrontant les résultats des deux méthodes et en discutant leurs limites. L'outil isotopique permet de bien différencier l'eau préexistante et l'eau nouvelle. L'analyse de la variation des éléments chimiques met en évidence la participation d'eau du sol, sans qu'il soit possible de quantifier sa contribution ; elle démontre que la composition de la pluie n'est pas conservative ; le rôle du pluviolessivage est mis en évidence, conjointement à celui du transfert dans la zone non-saturée. Ainsi les décompositions chimiques des hydrogrammes (en particulier celles réalisées avec la conductivité) reposent le plus souvent sur des approximations théoriquement contestables et conduisent à des erreurs notables, à l'exception toutefois de celles réalisées avec la silice.

Mots clés : bassin-versant, bassin-versant forestier, décomposition d'hydrogramme, ¹⁸O, chimie.

SUMMARY

Problems of environmental water quality such as transfer of pollutants and ecosystem acidification call for a new insight to the path and the contact time of water in the different subsurface reservoirs. An isotopic and chemical hydrograph separation is carried out for a flood in a small upland watershed in the mediterranean region (Cannone, Corsica Island, France) with special attention to a comparison between the two methods and discussion of their limits. Here, old and new water are clearly distinguished by isotopic composition. The pattern of the dissolved constituents of stream water shows the contribution of ground water, often assumed to be negligible. The non-conservative behaviour of rain-water chemistry during its path to the stream channel due to enrichment by throughfall and leaching of soils, is the main obstacle to chemical separation. Chemical separation, especially through specific conductance seems generally to be hazardous, except perhaps for dissolved silica. Che-

1. Institut de Biogéochimie Marine, Ecole Normale Supérieure, 1, rue Maurice Aroux, 92120 Montrouge, France.

2. Département de Géologie Dynamique, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

cking the variation of all dissolved constituents would prevent questionable approximations.

Key-words : *headwater stream, forested watershed, hydrograph separation, ^{18}O , water chemistry.*

INTRODUCTION

La décomposition des hydrogrammes de crue qui a préoccupé les hydrologues depuis près d'un demi siècle intéresse désormais les géochimistes. Qu'ils soient soucieux de qualité de l'eau, de dynamique des solutés dans les écosystèmes terrestres ou d'altération des roches, ils doivent connaître les cheminements de l'eau et son temps de séjour dans les différents réservoirs. Cette approche semble intéressante en particulier dans les problèmes de transferts de polluants (BLOWES et GILLHAM, 1988), d'eutrophisation (HAMID *et al.*, 1986) ou d'acidification des écosystèmes terrestres (BOTTOMLEY *et al.*, 1984 ; HOOPER et SHOEMARKER, 1986).

Les méthodes graphiques simples de décomposition des hydrogrammes (BARNES, 1939), très subjectives, ont été relayées par les méthodes de décomposition géochimique essayant de cerner la réalité des phénomènes. Dans un premier temps ont été utilisées la conductivité de l'eau, qui reflète la charge globale en éléments dissous (KUNCKLE, 1965 ; VISOCKY, 1970 ; NAKAMURA, 1971), et les concentrations de certains éléments majeurs (TOLERS, 1965 ; PINDER et JONES, 1969 ; NEWBURY *et al.*, 1969 ; HEYDARPOUR, 1974). Les méthodes isotopiques ont été ensuite appliquées avec succès ; les isotopes de l'eau, naturels ou non, ont permis une analyse plus rigoureuse des hydrogrammes par le traçage intrinsèque de la molécule d'eau (CROUZET *et al.*, 1970 ; DINCER *et al.*, 1970 ; MARTINEC *et al.*, 1975 ; BLAVOUX, 1978 ; SKLASH et FARVOLDEN, 1979 ; MEROT *et al.*, 1981 ; BOTTOMLEY *et al.*, 1984, ...). Les études les plus récentes associent généralement les isotopes naturels et les éléments chimiques majeurs (FRITZ *et al.*, 1976 ; BLAVOUX, 1978 ; HAMID *et al.*, 1986 ; HOOPER et SHOEMAKER, 1986 ; KENNEDY *et al.*, 1986 ; SKLASH *et al.*, 1986).

Parallèlement à l'affinement des méthodes de décomposition, les conceptions relatives à la genèse des crues ont évolué. Les méthodes graphiques correspondaient à l'idée de crues dues essentiellement au ruissellement de surface selon les conceptions de HORTON (1933), l'écoulement de base dû aux eaux souterraines ne variant que très peu. Les méthodes de décomposition géochimiques (éléments et isotopiques) ont fait reconnaître l'importance des eaux souterraines dans les crues. Mais dès lors, deux conceptions se sont opposées : la première soutenue par les hydrologues isotopistes déclare que l'eau souterraine vient des zones saturées ; l'eau des sols est considérée comme négligeable (MARTINEC *et al.*, 1975 ; FRITZ *et al.*, 1975 ; SKLASH et FARVOLDEN, 1979 ; BOTTOMLEY *et al.*, 1984) ; l'autre affirme que l'eau souterraine est essentiellement l'eau des sols (NAKAMURA, 1971 ; PILGRIM *et al.*, 1979 ; KENNEDY *et al.*, 1986). D'autres auteurs ont tenté de résoudre la

contradiction en étudiant le signal isotopique de l'eau du sol. Ils ont montré que l'eau du sol participait effectivement à la crue (BLAVOUX, 1978 ; MEROT *et al.*, 1981 ; HAMID *et al.*, 1986), mais sa contribution n'a pu être précisée.

Dans le cadre de l'étude du fonctionnement géochimique d'un petit bassin-versant méditerranéen montagnard (Cannone, sous-bassin de la Solenzara, Corse-France) la décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue a été tentée en essayant de tirer le maximum d'enseignements de la confrontation des différents résultats, et d'examiner d'un regard critique les méthodes de décomposition habituellement employées.

Nous n'étudierons pas ici les mécanismes purement hydrologiques de genèse de la crue, bien que les observations faites et les résultats obtenus puissent s'intégrer dans l'élaboration d'un modèle de fonctionnement hydrologique du bassin.

1 – SITE D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE

1.1 Le milieu caractéristique du bassin-versant

Le Cannone, torrent permanent, est un affluent amont de la Solenzara, Corse, France (*fig. 1*). Il est alimenté par un petit bassin-versant (0,33 km²), montagnard (1 020-1 305 m), de pente moyenne 40 %, dépourvu d'occupation humaine. Soumis à un climat méditerranéen d'altitude, il est couvert d'une forêt de pins Laricio (*Pinus nigra* ssp. *Laricio*) comportant un strate herbacée. Les sols sont peu profonds (10 à 80 cm), de type rankers à ocre podzoliques, selon le type de substrat ; ils sont développés sur une arène granitique peu profonde (jusqu'à 4 m), cloisonnée par des filons et des affleurements de granite plus sain. En étiage, le Cannone draine un aquifère de fissures et d'arène.

1.2 Méthodes chimiques et isotopiques

Les concentrations des éléments majeurs ont été mesurées par les techniques classiques (spectrophométrie pour Cl⁻, SO₄²⁻, SiO₂ ; absorption atomique pour les cations) au laboratoire. Les échantillons sont conservés à 4 ° et à l'obscurité après filtration à 0,4 μ. La conductivité, le pH et les bicarbonates (dosés par titrimétrie) ont été déterminés sur le terrain avant filtration. Ont été analysés : l'eau de la pluie en trois fractions (1 h 30/4 h – 4 h/12 h – 12 h/13 h 30) ; l'eau du ruisseau avant la crue et pendant la crue au pas de temps horaire (préleveur ISCO) ; l'eau d'une source pérenne située au milieu du bassin-versant, avant, pendant et en fin de crue. Les concentrations sont exprimées en mg.l⁻¹, la conductivité ramenée à 25 ° en μS.cm⁻¹. La précision sur les analyses chimiques varie entre 12 et 4 % selon l'élément ; la précision de la mesure de la conductivité est de 0,5 %.

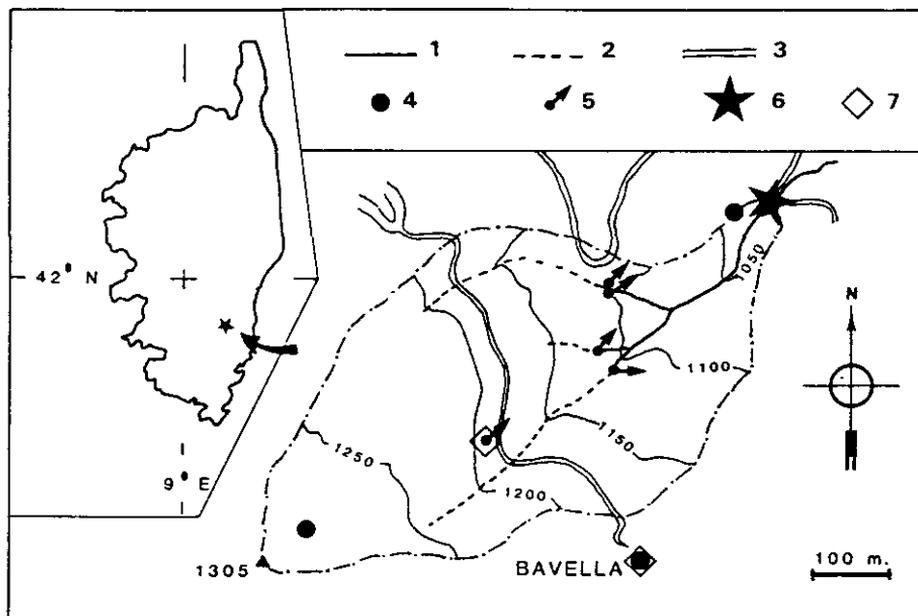


Figure 1 Le bassin-versant du Cannone.

- 1 : cours d'eau permanent,
 2 : cours d'eau temporaire,
 3 : route et piste,
 4 : pluviomètre,

- 5 : source,
 6 : station de jaugeage,
 7 : site d'échantillonnage-pluie et source.

The Cannone watershed.

- 1 : permanent stream,
 2 : temporary stream,
 3 : road and trail,
 4 : rain gauge,

- 5 : spring,
 6 : stream gauge,
 7 : sampled rain gauge and spring.

La composition isotopique en ^{18}O de l'eau été déterminée grâce à la technique d'équilibration avec CO_2 (EPSTEIN et MAYEDA, 1953). Ont été analysées :

- l'eau de la pluie en 2 fractions (4 h/12 h et 12 h/13 h 30, la première fraction (1 h 30/4 h a été perdue) ;
 - l'eau du ruisseau au même pas d'échantillonnage que pour la chimie ;
 - l'eau de la source avant et au maximum de la crue ;
 - l'eau de l'horizon humifère d'un sol (site d'échantillonnage de la pluie) en 2 prélèvements, avant la crue le 23 octobre, après la crue le 26 à 16 h.
- L'eau du sol a été extraite au laboratoire par distillation sous vide d'un échantillon de sol conservé dans un récipient hermétiquement clos (JUSSERAND, 1980). Les résultats sont exprimés en part pour mille ou δ avec :

$$\delta = [(R \text{ éch.}/R \text{ standard}) - 1] \times 1000$$

et $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$;

le standard est le SMOW (Standard Mean Ocean Water).

L'erreur analytique est de $\pm 0,15\%$ avec une reproductivité inférieure à $0,08\%$.

Les analyses chimiques et isotopiques ont été faites dans les deux mois suivant les prélèvements.

2 – ANALYSE DE LA CRUE DU 26 OCTOBRE 1981

2.1. Contexte hydroclimatique

L'averse du 26 octobre survient en fin de saison sèche d'été ; des pluies ont eu lieu le 3 octobre (35 mm), le 11 et le 12 (7,2 mm) et le 21 et 22 (7,4 mm). Excepté la pluie du 3 octobre qui a provoqué une crue non enregistrée, les autres pluies n'ont pratiquement pas eu d'incidence sur le débit ($\Delta Q < 15\%$). Ces pluies ont réhumecté les horizons humifères des sols sans que les horizons minéraux soient atteints à l'exception des zones près des sources où les sols sont humides à saturés sur toute leur épaisseur et qui peuvent être considérées comme des zones contributives – ou zones sources à surface variable – (HEWLETT, 1961 ; HEWLETT et TROENDLE, 1975, WARD, 1982 ; MEROT, 1988).

Le 26 octobre à 1 h, le Cannone avait son débit d'étiage le plus faible ($1,55 \text{ l.s}^{-1}$).

2.2 La crue

Une pluie de 56,8 mm entre 1 h 30 et 13 h 30 (dont 80 % entre 5 h et 12 h) provoque une augmentation du débit du ruisseau qui atteint des maxima de $\approx 10 \text{ l.s}^{-1}$. La crue, complexe, a deux pics principaux dus à des variations des intensités de pluie, mal mises en évidence par le hétérogramme à pas horaire. Bien que l'intensité de la pluie atteigne 12 mm.h^{-1} entre 11 h et 12 h, *on n'a pas observé de ruissellement de surface sur les versants*. Après l'averse, les horizons minéraux des sols du bassin étaient toujours secs sur l'ensemble du bassin à l'exception des zones des sources ; par contre, les horizons humifères étaient humides. Le débit revient vers 23 h à $2,2 \text{ l.s}^{-1}$; il remonte ensuite sous l'influence d'une chute de pluie mêlée de neige. Nous n'étudierons la crue du 26 octobre que de 6 h à 23 h 30 ; le début entre 1 h 30 et 6 h n'a pu être étudié à cause de défaillances du limnigraphe.

Le volume d'eau écoulé de 1 h 30 à 23 h 30 s'élève à 130 m^3 , avec une légère incertitude résultant de l'estimation sur les débits entre 1 h 30 et 6 h ; le volume de la crue diminué du volume d'eau afférant au débit de base initial est de 280 m^3 , soit $1,5\%$ du volume de l'averse. Ceci montre l'importance de la recharge des réserves en eau du bassin lors des premières pluies après la saison sèche.

2.3 Analyse des variations chimiques et isotopiques

On est dans la situation favorable où le signal isotopique de la pluie ($-14/20\text{‰}$) est bien différent de celui de l'eau préexistante (sol et eau de la nappe $\approx -8\text{‰}$) (*tableaux 1 et 2 et fig. 2*). Le contraste entre la chimie de l'eau de pluie et de l'eau du ruisseau est aussi très net (*tableau 1*). L'eau de la rivière avant la crue reflète bien la composition moyenne des eaux de la nappe à l'exception de la silice dont la teneur plus faible dans la rivière est certainement due à l'activité des Diatomées, abondantes en étiage estival (*tableau 1*). L'eau de pluie acide (pH moyen pondéré : 4,72) est très faiblement minéralisée (moyenne à $2,8\text{ mg.l}^{-1}$). On ne dispose pas d'analyses chimiques de l'eau du sol ; on peut s'attendre à ce que la première eau d'humectation des horizons superficiels après la saison sèche soit concentrée.

Tableau 2 Variations de l'humidité et du signal isotopique de l'horizon humifère d'un sol prélevé en bordure du bassin.

Table 2 Water content and water isotopic composition of the organic layer of a soil from the edge of the catchment, before and after the storm.

	avant la crue 23-10-81	en décrue 26-10-81 16 h
Humidité pondérale %	11,1	24,2
$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	-7,71	-12,90

2.3.1 Variation du signal isotopique et décomposition isotopique de l'hydrogramme

Au cours de la crue, le $\delta^{18}\text{O}$ du ruisseau diminue d'abord légèrement au cours du premier pic de crue, puis plus nettement, jusqu'à sa valeur la plus négative ($-10,74\text{‰}$) atteinte environ 1 h après le deuxième pic de crue (*fig. 2*). Cette diminution témoigne de la dilution de l'eau préexistante par l'eau de pluie. A 7 h, au tout début de la montée du premier pic de crue, on observe une valeur ($-7,75\text{‰}$) proche de celle du sol ($-7,71\text{‰}$) et supérieure à la fois à celle du ruisseau avant la crue ($-8,10\text{‰}$) et à celle de la nappe ($-8,07/-8,17\text{‰}$) qui ne peut s'expliquer que par une chasse de l'eau du sol, vraisemblablement de la zone saturée près des sources en partie basse du bassin, sans participation d'eau météorique. Ce phénomène a déjà été observé par BLAVOUX (1978) et MEROT *et al.* (1981).

Les deux réservoirs sol et nappe ayant des valeurs très proches, on peut calculer la part de l'eau préexistante (nappe + sols) dans le débit en faisant un bilan de masse.

On peut écrire :

$$Q_s \cdot C_s + Q_p \cdot C_p = Q_t \cdot C_t \quad (1)$$

avec Q = débit

C = concentration

et

$$Q_t = Q_s + Q_p \quad (2)$$

t réfère à l'écoulement totale du ruisseau, s à l'eau préexistante souterraine, p à la pluie.

Tableau 1 Composition chimique et isotopique des eaux des sources et de la rivière avant la crue, de la pluie et de la rivière à différents moments de la crue.

Table 1 Chemical and isotopic composition of springs and river water before the storm, of rain and river waters during the storm.

		H mm ou Q l.s ⁻¹	Cl mg.l ⁻¹	SO ₄ mg.l ⁻¹	HCO ₃ mg.l ⁻¹	Na mg.l ⁻¹	K mg.l ⁻¹	Ca mg.l ⁻¹	Mg mg.l ⁻¹	SiO ₂ mg.l ⁻¹	H meq.l ⁻¹	pH	cond. mS.cm ⁻¹	¹⁸ O ‰
Pluie 26-10-81	1 h 30/4 h	6,5	3,08	1,9	0	1,04	0,40	0,72	0,12	0	47	4,33	35	nd
	4 h/12 h	45,0	0,56	1,2	0	0,28	0,09	0,26	0,02	0	16	4,80	10	-13,71
	12 h/13 h 30	5,3	0,10	0,5	0	0,05	0,01	0,14	0,01	0	10	5,00	4	-19,90
Pluie moyenne pondérée	1 h 30/ 13 h 30	56,8	0,80	1,2	0	0,34	0,12	0,30	0,03	0	19	4,72	12,3	-14,20
Source 1	25-10-81	0,03	8,8	3,6	22,8	6,3	0,64	6,0	1,34	14,7	0,2	6,82	70	-8,16
Source du bassin-versant	25-10-81	nd	7,2/	2,4/	22,8/	6,3/	0,55/	6,0/	1,34/	13,0/	0,2/	6,76/	70/	-8,07/
			8,8	3,6	50,9	7,1	0,84	8,6	4,90	15,4	0,1	7,30	102	-8,17
Ruisseau	25-10-81	1,55	7,8	3,2	38,3	6,7	0,62	8,4	3,1	12,6	0,1	7,60	85	-8,10
Ruisseau	pic 9 h	9,7	10,8	5,5	25,8	6,3	0,89	7,3	2,7	10,8	0,1	7,33	77	-8,79
Crue	pic 12 h	10,4	10,5	6,0	24,7	6,2	0,78	6,7	2,5	8,7	0,1	7,42	73	-10,24
26-10-81	dil.max.13 h	10,1	10,4	6,0	23,9	6,1	0,77	7,0	2,3	8,3	0,1	7,26	73	-10,74

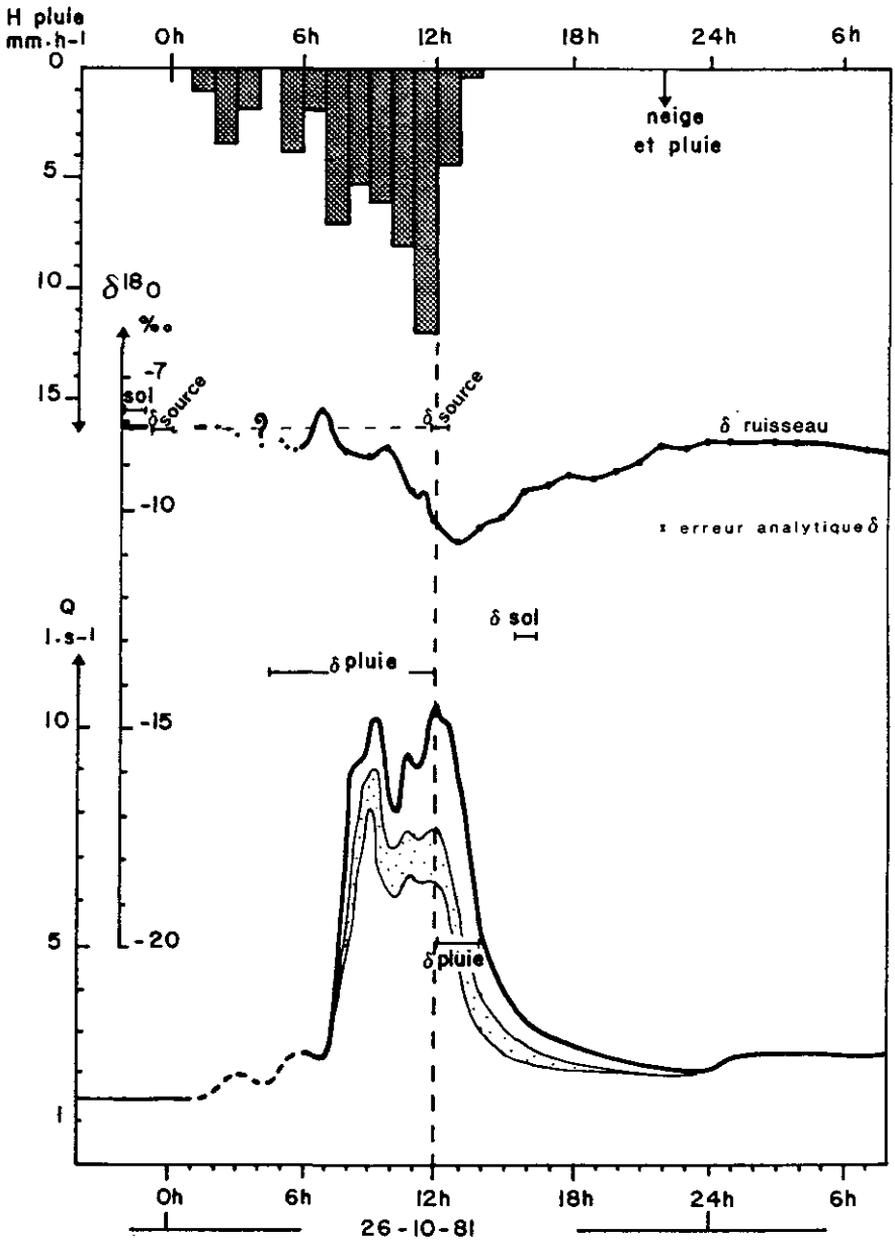


Figure 2 La crue du 26-10-81. Limnigramme et hyétogramme. Composition isotopique des eaux de pluie, du sol, de la source et de la rivière avant et pendant la crue. Décomposition isotopique de l'hydrogramme avec 2 hypothèses extrêmes (limitant la zone pointillée).

1981 October 26th storm. Limnigraph and hyetograph. Isotopic composition of rain, soil, spring and river waters before and during the storm. Isotopic hydrograph separation with 2 extreme hypothesis limiting the shaded area.

La proportion de l'eau souterraine préexistante dans l'écoulement de crue est donnée par :

$$Q_s/Q_t = (C_t - C_p)/(C_s - C_p) \quad (3)$$

On a effectué le calcul entre 8 h et 23 h en assignant successivement à C_s la valeur du $\delta^{18}O$ du sol et de la nappe. En toute rigueur, le signal isotopique de la pluie devait être constant au cours de l'évènement ; comme l'indique le tableau 1 il n'en est rien. En particulier, la dernière fraction de la pluie est très négative (-19,90 ‰). La première fraction s'étant perdue, on peut estimer une fourchette de variation en comparant les valeurs obtenues à Bavella (1 200 m) sur le bassin-versant et au poste d'Arza (700 m), éloigné de 1 km. Deux hypothèses extrêmes sur l'écart entre les 2 postes entre 1 h 30 et 12 h conduisent à assigner à la première fraction les valeurs limites -14,2 et -26,1 ‰. Cette fraction de pluie ne représente que 11 % de l'averse et influence vraisemblablement les 2 premiers petits pics de crue non échantillonnés. En ce qui concerne la crue majeure, c'est la pluie de 4 h à 12 h qui est déterminante.

On a néanmoins effectué le calcul comme il est fait classiquement en assignant une valeur constante à la pluie avec deux valeurs extrêmes : -14,2 et -16,1 ‰ (tableau 3).

Même si l'on connaissait heure par heure la composition isotopique de la pluie, on ne pourrait arriver à une précision très supérieure de la décomposition dans la mesure où l'on ne connaît pas les temps de transit de l'eau de pluie vers le ruisseau au cours de l'évènement.

Tableau 3 Décomposition chimique et isotopique de l'hydrogramme de crue. Pourcentages d'eau préexistante dans l'écoulement de crue.

Table 3 Chemical and isotopic separation of the storm flow using different hypothesis. Amount per cent of pre-event (old) water in storm runoff.

Oxygène 18				Silice				Conductivité	HCO ₃	
Eau préexist.	$\delta = -7,71 \text{ ‰}$		$\delta = -8,17 \text{ ‰}$		12 mg.l ⁻¹		14 mg.l ⁻¹	85 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	38,3 mg.l ⁻¹	
Pluie	$\delta = -14,2 \text{ ‰}$	$\delta = -16,1 \text{ ‰}$	$\delta = -14,2 \text{ ‰}$	$\delta = -16,1 \text{ ‰}$	3 mg.l ⁻¹	0 mg.l ⁻¹	3 mg.l ⁻¹	0 mg.l ⁻¹	10 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	
8 h	85	88	91	93	68	93	75	80	93	80
9 h	83	87	90	92	65	90	71	77	88	67
11 h	71	77	76	82	56	81	61	69	87	65
12 h	61	70	66	74	48	73	52	62	84	64
13 h	53	64	57	68	44	69	48	59	83	62
14 h	58	68	63	72	48	73	52	62	88	68
15 h	62	71	67	75	55	80	60	69	93	74
16 h	71	78	77	82	64	89	70	76	96	80
17 h	73	79	78	83	70	95	76	81	98	84
22 h	87	90	93	95	78	103	85	89	99,7	92
23 h	88	91	95	96	79	104	86	89	99,7	93

Selon les valeurs choisies, on obtient des différences allant jusqu'à 15 % de l'écoulement total. Les incertitudes sur le signal de la pluie qui participe à la crue ont plus d'influence que les différences entre les deux types d'eau préexistante.

Cependant, l'allure globale de l'hydrogramme de l'eau préexistante est la même.

A 9 h vers le premier pic de crue, sa participation varie selon les hypothèses de 82 à 92 % ; au 2^e pic de crue à 12 h, elle est comprise entre 58 et 71 %. A 13 h s'observe la valeur la plus négative du $\delta^{18}\text{O}$ du ruisseau. La décomposition indique que l'on est au maximum de dilution avec 50 à 66 % d'eau préexistante. Mais cette valeur très négative pourrait s'expliquer aussi par l'arrivée de la dernière fraction (12 h - 13 h 30) de la pluie à -19,9‰ ; on est pour ce point à la limite de la méthode et les seules données isotopiques ne peuvent permettre de trancher.

La part des eaux préexistantes est donc importante, de \approx 90 % au premier pic de crue, à 60 % au 2^e pic de crue, et ceci est un résultat désormais classique. La décomposition de l'hydrogramme est bien différente de celle qui aurait été obtenue par les méthodes graphiques anciennes (BARNES, 1939).

L'eau de pluie participe de façon croissante aux pics de crue, et la décomposition isotopique permet d'en évaluer le volume à environ 80 m³, soit 30 % du volume de l'intumescence de crue et 0,5 % du volume de l'averse. Puisqu'il n'y a pas eu de ruissellement de surface sur les versants, ce dernier chiffre amène à penser que l'eau nouvelle vient de la pluie qui a ruisselé sur les parties imperméables du lit du ruisseau et des zones proches (rochers et zones saturées des sources). Ces zones, avec une surface maximale de 700 m², n'expliquent que la moitié de la contribution de l'eau nouvelle. On peut donc suspecter le transit d'une partie de l'eau de pluie participant à la crue dans les horizons superficiels des sols par écoulement hypodermique (« throughflow » (KIRKBY and CHORLEY, 1967), « subsurface storm flow » (HEWLETT, 1961 ; FREEZE, 1974) ou « rapid subsurface throughflow » (PILGRIM *et al.*, 1978) des auteurs anglo-saxons). Ceci est d'autant plus vraisemblable qu'on pouvait voir l'eau s'écouler par les conduits préférentiels sur des coupes de sol en bordure du bassin versant. Les caractéristiques du bassin-versant sont d'ailleurs celles qui, théoriquement, permettent un écoulement hypodermique important : versants convexes profondément incisés et horizon de surface à forte conductivité hydraulique saturée (FREEZE, 1972). De surcroît, l'existence de conduits préférentiels permet un écoulement hypodermique rapide et important (HEWLETT, 1961 ; MOSLEY, 1979 ; BEVEN et GERMANN, 1982).

Mais la décomposition isotopique ne permet pas de préciser le chemin parcouru par l'eau de pluie jusqu'au ruisseau, de même qu'elle ne résoud pas le problème de savoir quelle est l'eau préexistante qui participe à la crue : l'eau de la nappe ? l'eau du sol ? ou un mélange des deux ?

Certains auteurs, avec une décomposition semblable de l'hydrogramme considèrent *a priori* que la contribution de l'eau des sols est négligeable (FRITZ *et al.*, 1976 ; SKLASH et FARVOLDEN, 1979 ; BOTTOMLEY *et al.*, 1984 ; HOOPER et SHOEMAKER, 1986), alors que ceux qui ont étudié le signal de l'eau du sol

mettent en évidence sa participation (BLAVOUX, 1978, MEROT *et al.*, 1981 ; HAMID *et al.*, 1986).

Or le sol dispose d'eau en quantité suffisante pour permettre une participation à la crue puisque l'eau stockée avant la pluie dans les horizons et organominéraux peut être estimée à environ 2 500 m³ et celle stockée dans les zones humides près des sources entre 200 et 500 m³. Mais les données isotopiques et hydrologiques dont on dispose ne suffisent pas à déterminer, hors l'effet de chasse d'un très faible volume d'eau à la base du pic de crue, si l'eau du sol participe réellement à la crue et si oui, dans quelles proportions.

2.3.2 Variation des paramètres chimiques et décomposition chimique de l'hydrogramme

Variation des paramètres chimiques

On observe deux grands types de comportement des éléments chimiques majeurs (*tableau 1, fig. 3*). La silice, les bicarbonates et, moins nettement, Mg, Na, Ca, suivent la conductivité qui baisse quand le débit augmente. Ceci traduit la dilution par l'eau de pluie très faiblement minéralisée qui ne contient ni silice, ni bicarbonates, mais au contraire des ions H⁺. Le potassium, les sulfates et les chlorures augmentent ; leurs concentrations dans la pluie sont pourtant très faibles et on pourrait s'attendre à une dilution.

• Examinons d'abord le cas des éléments qui augmentent pendant la crue. Les concentrations atteintes sont supérieures à celles de la rivière avant la crue et de la nappe (*tableau 1, fig. 3*). Il y a donc arrivée dans la rivière d'une eau dont les concentrations dépassent de beaucoup celles de la nappe.

*Le pluvioléssivage est source d'éléments dissous pour l'eau de pluie avant même qu'elle ne touche le sol. Les concentrations de la pluie et des pluvioléssivats sur la période d'un mois encadrant l'événement étudié montrent des facteurs de concentrations entre 3,7 et 15,4, le potassium étant le plus enrichi (tableau 4). Seuls les ions H⁺ diminuent. Si l'on applique ces facteurs de concentrations à la composition des différentes fractions de la pluie (tableau 4), on voit que le pluvioléssivage explique l'accroissement du potassium, d'une partie des chlorures et des sulfates et la dilution faible du sodium, du calcium et du magnésium en début de crue (tableau 4 et fig. 4). Le seul élément pour lequel le pluvioléssivage suffirait à expliquer l'augmentation de concentration presque tout au long de la crue est le potassium. Le maximum du potassium à 8 h, suivi d'une diminution régulière, montre le lessivage assez rapide d'un réservoir. Ceci s'accorde bien avec le phénomène du pluvioléssivage des frondaisons, maximum au début de la pluie. Ce phénomène, important en milieu forestier (MATHIEU et MONNET, 1971 ; EATON *et al.*, 1973 ; HENDERSON *et al.*, 1977), n'a jamais été pris en compte pour expliquer les variations de concentrations des éléments chimiques au cours des crues sauf dans quelques études récentes (DUPRAZ, 1984 ; ELWOOD et TURNER, 1989).*

Alors que le potassium diminue rapidement, les sulfates et les chlorures dans le ruisseau restent élevés (*fig. 3*) et supérieurs aux concentrations des pluvioléssivats (*fig. 4*) et de la nappe (*tableau 1*). Ceci montre qu'il existe une autre source pour ces éléments que le feuillage ; cette autre source ne peut être que le sol.

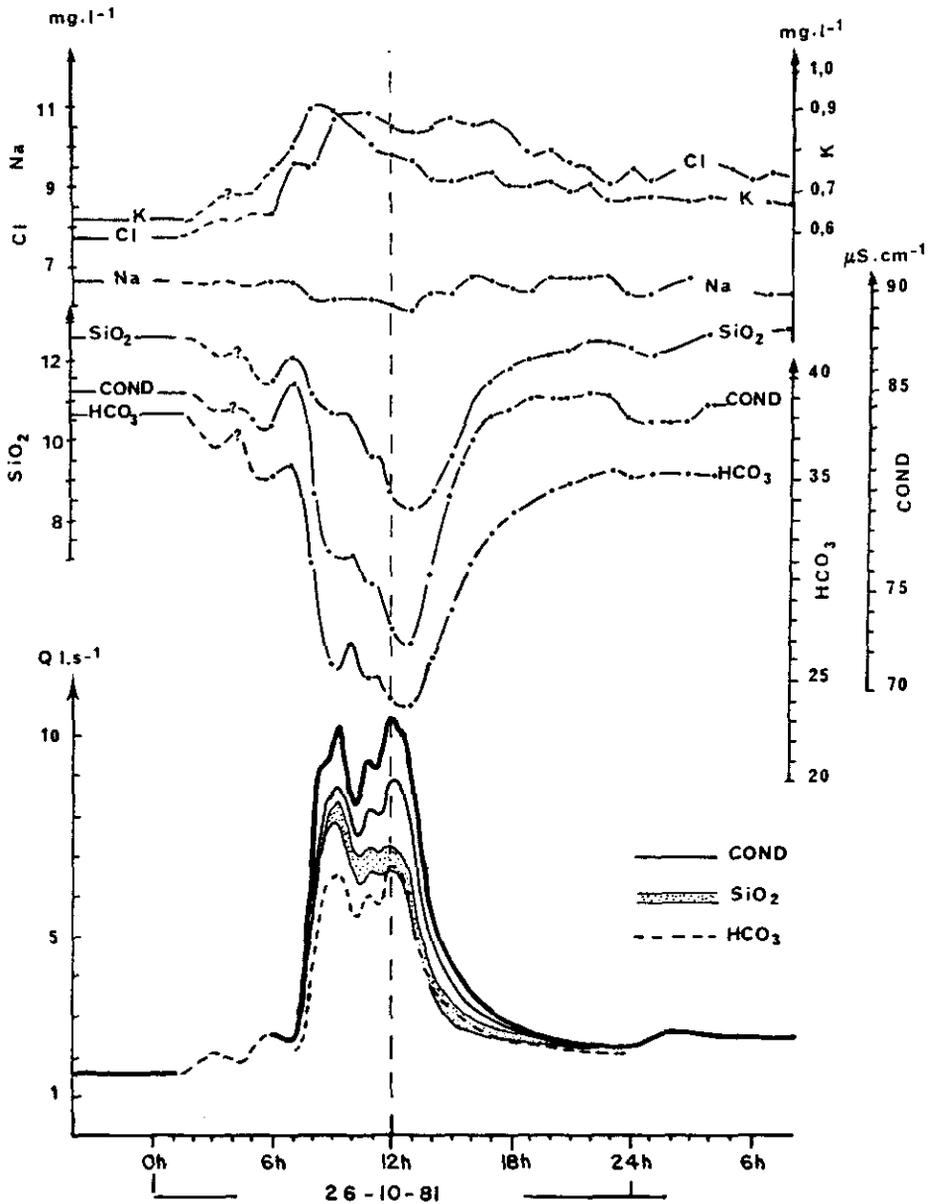


Figure 3 Variations des concentrations des éléments chimiques majeurs au cours de la crue et essais de décomposition chimique de l'hydrogramme

Time concentration graphs for major ions in the streamflow during the October 26 storm. Tentative chemical hydrograph separations.

Les solutés peuvent venir du sol selon différents mécanismes :

1. Soit par dissolution des sels formés au cours de la saison sèche ; dans ce cas seuls les éléments dissous viennent du sol, l'eau est l'eau de pluie. Ce phénomène joue lorsque la pluie est l'une des premières après la saison

Tableau 4 Effet du pluviollessivage des pins sur la composition chimique de la pluie : mesure pour la période du 3-10 au 9-11-81 et estimation pour la pluie du 26-10-81.

Table 4 Modification of rain chemical composition by throughfall : data for the 1981-10-3/11-9 period and estimated values for the October 26 rain.

		Cl mg.l ⁻¹	SO ₄ mg.l ⁻¹	HCO ₃ mg.l ⁻¹	Na mg.l ⁻¹	K mg.l ⁻¹	Ca mg.l ⁻¹	Mg mg.l ⁻¹	SiO ₂ mg.l ⁻¹	H meq.l ⁻¹	pH	cond. mS.cm ⁻¹	¹⁸ O ‰
Pluie	3-10/9-11-81	4,2	2,6	0	1,96	0,11	0,54	0,20	0	59	4,23	36	-10,25
Pluviollessivats	3-10/9-11-81	19,4	9,7	0	11,3	1,70	3,22	1,26	0	37	4,43	97	-8,92
Facteurs de concentration		4,6	3,7		5,7	15,4	5,9	6,3		0,6		2,7	Evapo.
Pluviollessivat du 26-10-81	1 h 30/4 h	14,2	7,0	0	5,9	6,2	4,2	0,75	0	28	4,55	94	
	4 h/12 h	2,6	4,4	0	1,6	1,4	1,5	0,13	0	10	5,00	27	
26-10-81	12 h/13 h 30	0,5	1,8		0,3	0,15	0,8	0,06	0	6	5,22	11	
- Estimation -	1 h 30/13 h 30	3,7	4,5	0	1,9	1,8	1,8	0,19	0	11	4,94	33	

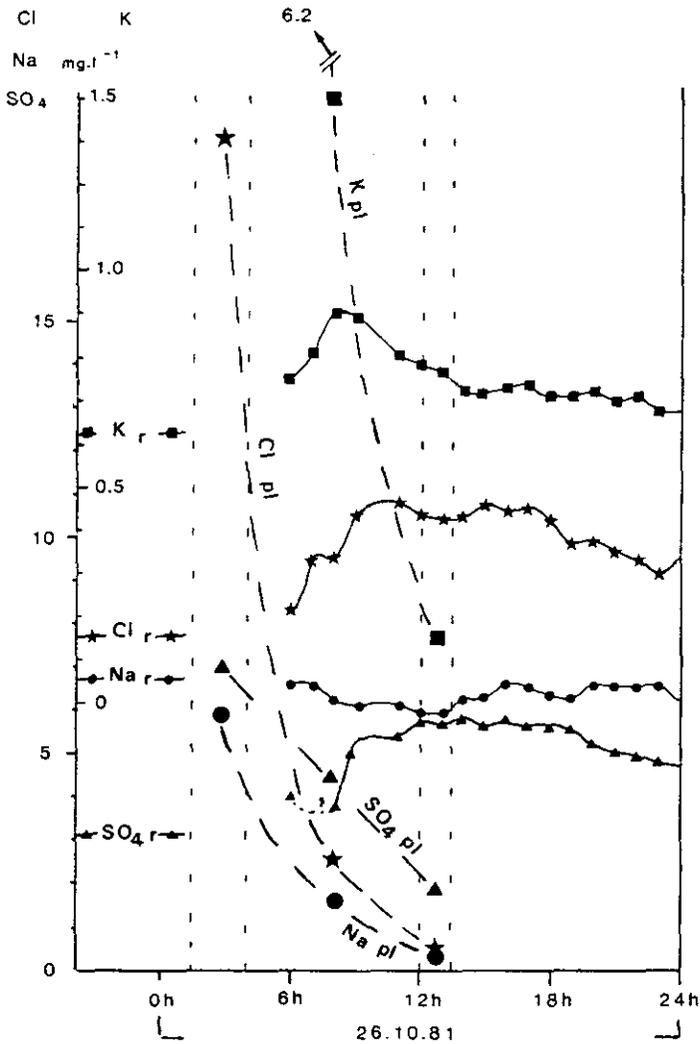


Figure 4 Comparaison des profils de concentration en Na (cercles), K (carrés), Cl (étoiles), SO_4 (triangles), de l'eau du ruisseau (r) et des pluiolessivats (pl). Les concentrations des pluiolessivats sont estimées : voir texte et tableau 4.

Comparative variations of concentrations in Na (circles), K (squares), Cl (stars), SO_4 (triangles) of river water (r) and throughfall water (pl). Throughfall water concentrations are estimated : see text and table 4.

sèche. Il intervient peut-être au début de la crue mais relativement peu, les horizons humifères étant déjà humides.

2. Soit par chasse de l'eau du sol ; dans ce cas l'apport de solutés du sol est uniquement dû à l'apport d'eau préexistante du sol.

3. Soit par mélange de l'eau du sol préexistante avec l'eau de pluie ; dans ce cas les solutions du sol sont diluées par l'eau de pluie ce qui

provoque le lessivage du complexe absorbant ; dans ce cas l'apport d'éléments dissous venant du sol est supérieur à celui qui résulterait d'un simple mélange.

Il est difficile de faire la part des deux derniers mécanismes dans l'apport d'éléments dissous et d'eau du sol, mais l'accroissement des chlorures et des sulfates dans l'eau du ruisseau implique la participation de l'eau du sol, sans qu'il soit possible de la quantifier.

Les fortes concentrations en sulfates et chlorures se maintiennent en décrue ; l'effet de chasse d'eau du sol par la pluie tombant directement sur les sols saturés ne joue plus, plus d'une heure après la fin de la pluie. La seule façon de mobiliser l'eau du sol est alors de la déplacer (chasse ou mélange) par de l'eau nouvelle qui transite dans les sols. Les profils de concentration des chlorures et des sulfates indique donc, non seulement la participation d'eau du sol, mais aussi – en décrue tout au moins – la circulation d'une partie de l'eau de pluie par la voie hypodermique.

• Voyons maintenant le cas de la silice, des bicarbonates et de la conductivité qui montrent, comme le signal isotopique, une dilution par l'eau de pluie.

La conductivité qui reflète la concentration totale en ions dissous a une variation assez semblable à celle de l'oxygène 18, avec une forte diminution au deuxième pic de crue, une valeur à 7 h supérieure à la valeur de départ et un minimum à 13 h. Ceci permet de confirmer le passage à 7 h d'une eau plus concentrée en sels que celle de la rivière avant la crue. Le maximum de dilution à 13 h comme pour le signal isotopique pourrait s'expliquer *a priori* par la contribution de la dernière fraction de la pluie, très faiblement minéralisée et pas obligatoirement par un maximum de dilution de l'eau préexistante.

Les bicarbonates diminuent fortement dès le premier pic de crue et leur valeur à 7 h est inférieure à la valeur de départ ; ceci correspond au fait que l'eau du pluviolessivage est encore acide (tableau 4) et que les horizons humifères ne peuvent tamponner cette acidité car ils sont eux-mêmes acides (pH compris entre 4,0 et 4,5). Le minimum des bicarbonates observé à 13 h conforte l'hypothèse d'une dilution par une part plus importante de la pluie et non l'arrivée de la dernière fraction de l'averse, cette dernière étant moins acide.

La courbe de variation de la silice est analogue à celle de l'oxygène 18. Cependant, le pic relatif de 7 h est inférieur à la valeur de la rivière avant la crue ; l'eau chassée à 7 h est relativement moins riche en SiO_2 qu'en sel dissous. Le minimum est à 13 h et comme la silice n'est fournie ni par la pluie, ni par les eaux de pluviolessivage on peut affirmer en confrontant avec les données isotopiques qu'il s'agit du maximum de dilution par l'eau de pluie. Il en ressort qu'il y a un temps de latence d'au moins 1 h entre le maximum de l'intensité de l'averse (entre 11 h et 12 h) et la part maximale de la pluie dans l'écoulement de crue (vers 13 h). Notre approximation concernant l'influence sur les pics de crue principaux d'une éventuelle valeur isotopique très négative de la première fraction de la pluie est donc validée *a posteriori*. Ceci montre aussi qu'en cas de variation notable du signal isotopique de la pluie au cours d'un événement on ne peut, sans risque d'erreur, admettre pour ce bassin-versant un temps de transit nul entre la pluie et l'écoulement de crue.

Le magnésium, le calcium et le sodium montrent une variation analogue à celle de la silice mais une dilution plus faible car ils sont fournis en partie par le pluviollessivage et le sol, surtout en début de crue.

Décomposition chimique de l'hydrogramme

Les auteurs qui ont procédé à une décomposition chimique des hydrogrammes ont séparé deux composantes : l'eau de surface et l'eau souterraine (KUNKLE, 1965 ; PINDER et JONES, 1969 ; RAWITZ *et al.*, 1970 ; NAKAMURA, 1971 ; HEYDARPOUR, 1974). L'estimation de la composition de l'eau de surface était faite de façon très approximative en l'assimilant à la composition d'un fort pic de crue ou à celle de petits ruisseaux amonts. Or cette eau dite de surface contient déjà une part notable d'eau souterraine (sols et nappes). Quant à l'eau souterraine, sa composition était supposée constante et égale à celle du débit de base, l'eau des sols était supposée implicitement négligeable. Seuls NAKAMURA (1971) et HEYDARPOUR (1984) ont échantillonné l'eau de ruissellement ; NAKAMURA (1971) reconnaît qu'elle peut déjà contenir une certaine part d'eau hypodermique, donc potentiellement de l'eau du sol. Ces décompositions sont donc incertaines.

Alors, peut-on décomposer l'hydrogramme de crue avec les paramètres chimiques, dans le cas étudié et en général ? Peut-on faire, comme pour la décomposition isotopique, un bilan de masse à deux composantes, l'eau préexistante dans le bassin et l'eau de pluie ? L'examen de la variation de tous les éléments chimiques en particulier celle des éléments qui augmentent pendant la crue, montre le manque de rigueur d'une telle démarche. 1. Il existe plusieurs réservoirs possibles pour alimenter la crue ; l'eau préexistante des sols ne peut être négligée *a priori*. En conséquence un bilan de masse ne pourrait s'effectuer qu'en considérant dans le cas étudié un mélange entre trois eaux (eau de pluie, eau de la nappe, eau des horizons humifères des sols). 2. La composition chimique de l'eau de pluie n'est pas un paramètre conservatif, puisqu'il y a enrichissement par le pluviollessivage et par le passage dans les sols (dissolution de sels et échange avec le complexe absorbant). D'autre part, cet enrichissement diminue avec le temps au cours de l'averse par appauvrissement des pluviollessivats et du complexe d'échange des macropores au cours de l'averse ; il réaugmente sans doute en décrue par augmentation du temps de contact eau-sol (PILGRIM *et al.*, 1979).

La conductivité, paramètre chimique très souvent employé, présente en plus des impossibilités énoncées ci-dessus, le désavantage supplémentaire d'intégrer les variations de concentrations en sens contraire des différents ions, ce qui la rend encore moins conservative. On a cependant réalisé une décomposition classique (tableau 3 et fig. 3) afin de montrer l'erreur commise. La valeur prise pour la conductivité de la pluie est celle de la fraction 4 h/12 h soit $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et pour l'eau préexistante, celle de la rivière avant la crue. On s'aperçoit que la part de l'eau souterraine est surestimée, surtout au deuxième pic de crue.

Les seuls éléments qui ne sont pas influencés par le pluviollessivage sont la silice et les bicarbonates qui restent nuls ; ils ont donc plus de chance d'être conservatifs.

Les bicarbonates seraient potentiellement le paramètre le plus conservatif de l'eau de pluie puisque son passage dans les horizons humifères acides a peu de chance de la neutraliser ; cependant ils ne le sont pas car ils n'obéissent pas à une simple équation de mélange, mais à la loi d'action de masse : $(\text{HCO}_3\text{H}^+)/\text{H}_2\text{CO}_3 = K$. On ne peut donc se servir des bicarbonates pour décomposer l'hydrogramme, même si qualitativement ils illustrent bien la dilution par l'eau de pluie. Comme pour la conductivité on a quand même fait un essai de décomposition (*tableau 3 et fig 3*) avec une teneur nulle de la pluie et une concentration de l'eau préexistante égale à celle de la rivière avant la crue. Un tel calcul conduirait, à l'inverse de la conductivité, à surestimer la part de l'eau de pluie particulièrement au premier pic de crue.

La silice a une concentration nulle dans les eaux arrivant à la surface du sol. L'eau de pluie qui transite dans les sols acquiert vraisemblablement une teneur notable en SiO_2 (6-10 mg.l^{-1} ?) au tout début de son passage, teneur qui ensuite baisse rapidement (MC KEAGUE et CLINE, 1963 ; KENNEDY, 1971). On peut donc tenter une décomposition de l'hydrogramme par un bilan de masse en assignant à la pluie deux valeurs possibles = 0 mg.l^{-1} (pas d'acquisitions de SiO_2 au niveau du sol) et 3 mg.l^{-1} . Ce dernier chiffre est sans doute un maximum pour les pics de crue étudiée. C'est la concentration maximale trouvée par DAVIS (1969), [cité dans KENNEDY (1971)] pour des eaux de ruissellement quelques minutes après avoir été en contact avec le sol ; c'est aussi la concentration d'une eau « hypodermique » (mélange eau de sol + eau de pluie) prélevée par gravité au maximum d'une crue en octobre 1982 dans des conditions hydroclimatologiques identiques (résultats inédits).

Il reste l'incertitude sur la concentration en SiO_2 de l'eau préexistante. L'eau de la rivière a une concentration plus faible que les eaux de toutes les sources du bassin-versant (*tableau 1*), phénomène dû à la consommation de la silice par les diatomées dans le cours d'eau en étiage estival. Une valeur de 13,5 mg.l^{-1} est plus vraisemblable pour l'eau de la nappe qui participe à la crue. La teneur en silice de l'eau du sol n'est pas connue. Or à 7 h, l'eau de la rivière est un mélange d'eau du sol et de la nappe ; si on assigne à cette dernière, un débit égal au débit de base, on obtient une concentration en SiO_2 de l'eau du sol de $\approx 10 \text{ mg.l}^{-1}$. On peut donner une fourchette approximative pour la concentration en silice de l'eau souterraine (sols + nappes) de 12 à 14 mg.l^{-1} .

Les décompositions obtenues montrent (*tableau 3*) une image d'ensemble assez comparable à la décomposition isotopique mais avec des incertitudes plus grandes. En décrue, l'hypothèse-eau préexistante à 12 mg.l^{-1} et eau de pluie sans gain de silice dans les sols, semble à exclure puisqu'elle conduit à des pourcentages d'eau préexistante supérieurs à 100 %. Il est à noter que les décompositions faites avec une eau préexistante égale à celle de la rivière avant la crue (12,6 mg.l^{-1}) ou à celle de la nappe (13 mg.l^{-1}) et une eau de pluie sans silice (*fig. 3*) donne des résultats qui sont assez proches de la décomposition isotopique. Ce résultat est similaire à celui de HOOPER et SHOEMAKER (1986). Doit-on en déduire que la pluie n'acquiert que très peu de silice contrairement aux hypothèses de KENNEDY (1971) et KENNEDY *et al.* (1986), et que la concentration de la silice dans l'eau du sol diffère peu de celle de la nappe ? Ceci ferait de la silice un outil commode de décomposition des hydrogrammes, mais reste encore à prouver.

L'étude de la variation des éléments chimiques au cours de la crue a montré qu'il est difficile de s'en servir pour une décomposition de l'hydrogramme de crue. En effet trois types d'eau se mélangent : l'eau de la nappe, l'eau du sol et l'eau de pluie, qui ont des concentrations différentes. D'autre part la composition chimique de la pluie n'est pas un paramètre conservatif ; le transit par le feuillage et par le sol charge la pluie en différents éléments. Cependant, la variation des éléments chimiques donne de bonnes indications qualitatives. La conductivité, les bicarbonates et surtout la silice donnent une bonne idée de la dilution de l'eau préexistante par la pluie, les chlorures et les sulfates témoignent de la contribution du réservoir sol et le potassium est un bon indicateur de l'enrichissement de la pluie par le pluviollessivage.

Elle permet, confrontée aux résultats de la décomposition isotopique, de confirmer certains faits : – le maximum de dilution par la pluie a lieu 1 h après le deuxième pic de crue ; – l'eau du sol chassée en tout début du premier pic de crue est plus riche en ions dissous mais plus pauvre en silice que l'eau de la nappe.

CONCLUSIONS

La crue correspond à un cas hydrologique relativement simple.

– la rivière avant la crue est alimentée uniquement par l'eau d'une nappe de fissures et d'arène relativement homogène du point de vue chimique et isotopique ;

– le seul autre réservoir d'eau possible est constitué par les sols (horizons humifères des sols insaturés et sols saturés de la zone des sources).

Du point de vue chimique et isotopique, les signaux sont bien différenciés.

La décomposition isotopique par l'oxygène 18 montre que la part de l'eau préexistante est majeure de $\approx 90\%$ au premier pic de crue à $\approx 60\%$ au deuxième pic et qu'il y a chasse d'eau du sol à proximité immédiate du cours d'eau en tout début de montée de crue. Mais elle ne permet pas de dire si l'eau du sol participe effectivement à la crue, et dans quelles proportions.

L'examen de la variation de la composition chimique de l'eau de la rivière pendant la crue montre que la plupart des éléments présentent une dilution par l'eau de pluie, mais selon des proportions variables, sauf les chlorures, les sulfates et le potassium qui augmentent.

Deux sources différentes de solutés expliquent ce dernier comportement : les frondaisons, par le phénomène du pluviollessivage, et le sol. Mais on ne peut quantifier la part des deux ; en ce qui concerne les solutés du sol il est impossible de différencier ceux issus de l'eau préexistante dans le sol de ceux acquis par l'eau de pluie au cours de son transit par dissolution de sels et échange avec le complexe absorbant. Dans ces conditions une décomposition chimique de l'hydrogramme induit inévitablement des erreurs. L'obstacle le plus difficile à éviter est la variation de la composition de la pluie au cours de son transit vers la rivière.

L'exemple étudié montre que la conductivité et les bicarbonates, souvent employés, sont de mauvais paramètres mais que la silice pourrait peut-être être utilisée si sa validité générale comme traceur était testée.

Il apparaît donc que l'outil isotopique reste incomparable pour tracer les mouvements de l'eau. L'outil chimique donne, dans le cas de crue de fin d'étiage, la preuve d'une contribution de l'eau du sol à condition que tous les éléments soient pris en compte pour éviter des simplifications abusives. Il montre aussi que, au moins en décrue, une partie de l'eau de pluie contribuant à la crue circule dans les sols par voie hypodermique. Il est vraisemblable que la signature chimique des sols passe plus inaperçue dans les crues de saison pluvieuse ou de fonte de neige et c'est sans doute une des raisons qui explique que la contribution de l'eau des sols aux crues soit généralement considérée *a priori* comme négligeable.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement les rapporteurs de l'article pour leurs critiques et suggestions constructives.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARNES B.S., 1939. The structure of discharge - recession curve. *Trans. Am. Geophys. Un.*, 20 : 721-725.
- BEVEN K., GERMANN P., 1982. Macropores and water flow. *Wat. Res. Res.*, 18 : 1311-1325.
- BLAVOUX B., 1978. *Etude du cycle de l'eau au moyen de l'oxygène 18 et du tritium. Possibilités et limites de la méthode des isotopes du milieu en hydrologie de la zone tempérée.* Thèse d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris, 333 p.
- BLOWES D.W., GILLHAM R.W., 1988. The generation and quality of streamflow on inactive uranium tailings near Elliot Lake, Ontario. *J. Hydrol.*, 97 : 1-22.
- BOTTOMLEY D.J., CRAIG D., JOHNSTON L.M., 1984. Neutralization of acid runoff by groundwater discharge to streams in Canadian Precambrian Shield Watersheds. *J. Hydrol.*, 75 : 1-26.
- CROUZET E., HUBERT P., OLIVE P., SIWERTZ E., 1970. Le tritium dans les mesures d'hydrologie de surface. Détermination expérimentale au coefficient de ruissellement. *J. Hydrol.*, 11 : 217-229.
- DINCER T., PAYNE B.R., FLORKOWSKI T., MARTINEC J., TONGIORGI E., 1970. Snowmelt runoff from measurements of tritium and oxygen 18. *Wat. Res. Res.*, 6 : 110-124.
- DUPRAZ C., 1984. Bilans des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans trois bassins-versants comparatifs à végétations contrastées (Mont Lozère, France). Thèse de docteur-ingénieur, Orléans, France. 363 p.
- EATON J.S., LIKENS G.E., BORMANN F.H., 1973. Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest determined by throughfall. *J. Appl. Ecol.*, 21 : 1013-1027.
- ELWOOD J.W., TURNER R.R., 1989. Stream : water chemistry and ecology. In : *Analysis*

- of biogeochemical cycling processes in Walker Branch Watershed. Johnson D.W. et Van Hook R.I. Eds., Springer Verlag, New York. p. 201-350.
- EPSTEIN S., MAYEDA T.K., 1953. Variation in ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 4 : 213-224.
- FREEZE R.A., 1972. Role of subsurface flow in generating surface runoff, 2, Upstream source areas. *Wat. Res. Res.*, 8 : 1272-1283.
- FREEZE R.A., 1974. Streamflow generation. *Rev. Geoph., Space Phys.*, 12 : 627-647.
- FRITZ M., CHERRY J.A., WEYER K.V., SKLASH M.G., 1976. Runoff analyses using environmental isotope and major ions. In : *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Ground-water Hydrology*. I.A.E.A., Vienna, p. 111-130.
- HAMID S., DRAY M., FERHI A., 1986. Traçage isotopique des composantes de l'écoulement de crue. Exemple du Bassin-versant expérimental du Redon (Haute-Savoie). Dans : *Crues et inondations*, Journées d'Hydrologie de Strasbourg, 16-18 octobre 1986, p. 131-141.
- HENDERSON G.S., HARRIS W.F., TODD Jr D.E., GIZZARD T., 1977. Quantity and chemistry of throughfall as influenced by forest type and season. *J. Ecol.*, 65 : 365-374.
- HEYDARPOUR D., 1974. *Estimation de la composante souterraine de l'hydrogramme par des méthodes physicochimiques*. Thèse 3^e cycle, Univ. P. et M. Curie, Paris, 198 p.
- HEWLETT J.D., 1961. *Soil moisture as a source of base flow from steep mountain watersheds*. US. Dep. Agriculture, Southeastern Forest Experiment Stat., pap. n° 132, 10 p.
- HEWLETT J.D., TROENDLE C.A., 1975. Non point and diffused water sources : a variable source area problem. In : *Watershed Management*. Irrigation and Drainage Division of ASCE Symposium, Logan, USA. ASCE Publish., New York, p. 21-46.
- HOOPER R.P., SHOEMAKER C.A., 1986. A comparison of chemical and isotopic hydrograph separation. *Wat. Res. Res.*, 22 : 1444-1454.
- HORTON R.E., 1933. The role of infiltration in the hydrologic cycle. *Trans. AGU*, 14 : 446-460.
- HUBERT P., MARIN E., MEYBECK M., OLIVE P., SIWERTZ E., 1969. Aspects hydrologiques et sédimentologiques de la crue exceptionnelle de la Dranse du Chablais du 22 septembre 1968. *Arch. Sci. Genève*, 22 : 581-604.
- JUSSERAND C., 1980. Extraction de l'eau interstitielle des sédiments et des sols. Comparaison des valeurs de l'oxygène 18 par différentes méthodes. Premiers résultats. *Catena*, 7 : 87-96.
- KENNEDY V.C., 1971. Silica variation in stream water with time and discharge. In : *Nonequilibrium System in Natural Water Chemistry*. (Advances in Chemistry Series, 106). Am. Soc. Washington, D.C., J.D. Hem (Eds), p. 106-130.
- KENNEDY V.C., KENDAL C., ZELLWEGER G.W., WYERMAN T.A., AVANZINO R.J., 1986. Determination of the components of stormflow using water chemistry and environmental isotopes, Mattole River Basin, California. *J. Hydrol.*, 84 : 107-140.
- KIRKBY M.J., CHORLEY R.J., 1967. Through flow, overland flow and erosion. *Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrology*, 12 (3) : 5-21.
- KUNCKLE G.R., 1965. Computation of ground-water discharge to streams during floods, or to individual reaches during base flow, by use of specific conductance. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 525 D* : 207-210.
- MARTINEC J., 1975. Subsurface flow from snow-melt traced by tritium. *Wat. Res. Res.* : 11 : 496-497.
- MATHIEU Ph., MONNET C., 1971. Physico-chimie des eaux de pluie en savane et sous forêt en milieu tropical. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, III, 2 : 93-114.
- Mc KEAGUE J.A., CLINE M.G., 1963. Silica in soils. *Adv. Agron.* 15 : 339-396.
- MEROT Ph., 1988. Les zones de sources à surface variable et la question de leur localisation. *Hydrol. Cont.*, 3 (2) : 33-43.
- MEROT Ph., BOURGUET M., LE LEUCH M., 1981. Analyse d'une crue à l'aide du traçage naturel par l'oxygène 18 mesuré dans des pluies, le sol, le ruisseau. *Catena*, 8 : 69-81.
- MILLER N.R., DREVER J.I., 1977. Water chemistry of a stream following a storm, Absaroka Mountains, Wyoming. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88 : 286-290.
- MOSLEY M.P., 1979. Streamflow generation in a forested watershed, New Zealand. *Wat. Res. Res.*, 15 (4) : 795-806.

- MOSLEY M.P., 1982. Subsurface flow velocities through selected forest soils, South Island, New Zealand. *J. Hydrol.*, 55 : 65-92.
- NAKAMURA R., 1971. Runoff analysis by electrical conductance of water. *J. Hydrol.*, 14 : 197-212.
- NEWBURY R.W., CHERRY J.A., COX R.A., 1969. Groundwater streamflow systems in Wilson Creek Experimental Watershed, Manitoba. *Can. J. Earth. Sci.*, 6 : 613-623.
- PILGRIM D.H., HUFF D.D., STEELE T.D., 1978. A field evaluation of subsurface and surface runoff, II, Runoff processes. *J. Hydrol.*, 38 : 319-341.
- PILGRIM D.H., HUFF D.D., STEELE T.D., 1979. Use of specific conductance and contact time relations for separating flow components in storm runoff. *Wat. Res. Res.*, 15 : 329-339.
- PINDER G.F., JONES J.F., 1969. Determination of the groundwater component of peak discharge from the chemistry of total runoff. *Wat. Res. Res.*, 5 : 438-445.
- RAWITZ E., ENGMAN E.T., CLINE G.D., 1970. Use of the mass balance method for examining the role of soils in controlling watershed performance. *Wat. Res. Res.*, 6 : 1115-1123.
- SKLASH M.G., FARVOLDEN R.N., 1979. The role of groundwater in storm runoff. *J. Hydrol.*, 43 : 45-65.
- SKLASH M.G., STEWART M.K., PEARCE A.J., 1986. Storm runoff generation in humid headwater catchments. 2 - A case study of hillslope and low-order stream response. *Wat. Res. Res.*, 22 : 1273-1282.
- TOLER L.G., 1965. Relation between chemical quality and water discharge in Spring Creek, South Western Georgia. *U.S. Geol. Survey. Prof. Paper*, 525 C : 209-213.
- VISOCKY A.P., 1970. Estimating the groundwater contribution to storm runoff by the electrical conductance method. *Groundwater*, 8 : 5-10.
- WARD R.C., 1984. On the response to precipitation of headwater streams in humid areas. *J. Hydrol.*, 74 : 171-189.