

RAPPORT INERIS-DRC-15-140314-11194A 14/01/2016

## **PROJET BIOdéPOL**

Modélisation prédictive de l'évolution de la pollution des eaux souterraines sur le site atelier de la Crau





maîtriser le risque pour un développement durable

### PROJET BIOdéPOL

### Modélisation prédictive de l'évolution de la pollution des eaux souterraines sur le site atelier de la Crau

Rapport réalisé dans le cadre du projet BIOdéPOL co-financé par la Région PACA.

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Patrick Höhener (AMU), Loic Esnault (ECOGEOSAFE), Tiphaine Zitter et Agnès Crespy (ATGEO).

## PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Benoit CHARRASSE et Fabrice QUIOT	Roger REVALOR	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieurs de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Responsable de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Responsable du pôle "Risque et technologies durables" Direction des Risques Chroniques
Visa	Equin	de p	Rames

# TABLE DES MATIÈRES

RESUME	.11
ABREVIATIONS	.13
<ol> <li>CONTEXTE ET OBJECTIFS.</li> <li>1.1 Le projet BIOdéPOL</li> <li>1.2 Objectifs de la modélisation</li> </ol>	. <b>15</b> .15 .15
2. DEMARCHE GLOBALE DE MODELISATION	.16
3. PRINCIPALES SOURCES D'INFORMATIONS CONSULTEES	.17
4. ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES	.19
4.1 Historique et situation actuelle	.19
4.2 Synthèse géologique et hydrogéologique	.21
4.2.1 Contexte géologique	21
4.2.1.1 Synthèse documentaire (échelle régionale)	21
4.2.1.2 Synthèse des travaux menés (échelle locale)	22
4.2.2 Contexte hydrogéologique	24
4.2.2.1 Synthèse documentaire (échelle régionale)	24
4.2.2.2 Synthèse des travaux menés (échelle locale)	25
4.3 Bilan massique et évolution du flottant	.27
4.3.1 De l'accident au debut du projet BIOdéPOL	27
4.3.2 Retour sur le volume de flottant estimé en 2010 (expertise)	29
4.3.3 De mars 2014 à juin 2015 (Projet BIOdePOL)	30
4.4 Evolution des concentrations	.37
4.4.1 Résultats de 6 ans de surveillance des eaux souterraines	37
4.4.2 Hétérogénéité verticale du panache	41
5. REALISATION DU MODELE HYDROGEOLOGIQUE	.44
5.1 Logiciels utilisés	.44
5.2 Modélisation des écoulements souterrains	.44
5.2.1 Données d'entrée	44
5.2.1.1 Géométrie du système	44
5.2.1.2 Conditions aux limites	46
5.2.1.3 Recharge de la nappe	46
5.2.1.4 Points de prélèvements	47
5.2.1.5 Paramètres de calage hydrodynamiques	47
5.3 Simulations hydrodynamiques	.48
5.3.1 Methodologie mise en œuvre	48
5.3.2 Procédure de calage et simulations	49
5.3.3 Resultats et commentaires	50

:	5.3.3.1	Calage en régime permanent	50
:	5.3.3.2	Calage en régime transitoire	54
6.	MODE	ELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANTS	60
6.1	1 Dor	nées d'entrée	62
6	5.1.1 Cł	noix du polluant	62
6	5.1.2 Ev	volution de la pollution au sein de la nappe	63
	6.1.2.1	Terme source	63
	6.1.2.2	Transport non actif	70
	6.1.2.3	Transport réactif	70
6.2	2 Sim	ulations hydrodispersives et réactives	78
6	.2.1 M	éthodologie mise en œuvre	78
6	.2.2 Pr	océdure de calage et simulations	79
6	.2.3 Re	ésultats et commentaires	79
	6.2.3.1	Simulation prédictive n°1 : Simulation du panache de mai 2015 avril 2016	5 à 83
	6.2.3.2	Simulation prédictive n°1 - suite : représentation du panache benzène de 2015 à 2023	de 86
	6.2.3.3	Simulation prédictive n°2 : Prise en compte de l'influence de configuration du terme source – Source « finie » et source « infinie	la e » 87
	6.2.3.4	Simulation prédictive n°3 : Augmentation anormale du niveau de nappe en lien avec le réchauffement climatique	: la 88
6.3	3 Tes	ts de sensibilité	92
6.4	4 Syn	thèse des simulations conduites par l'INERIS	97
7.	CONC	LUSION 1	00
8.	REFE	RENCES 1	02
9.	LISTE	DES ANNEXES 1	05

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schématisation de la démarche globale de la modélisation (illustration de Quiot, 2008)
Figure 2 : Extrait de la carte géologique N°1019 Istres du BRGM au 1/50 000ème
Figure 3 : Alluvions würmiennes à l'affleurement (INERIS)
Figure 4 : Profils de tomographie de résistivité électrique acquis lors de précédentes études (ICF Environnement, 2009e ; Blondel, 2014) et dans le cadre du projet BIOdéPOL (ATGEO)
Figure 6 · Suivi piézométrique de la nappe du 24 août 2009 au 24 juin 2015 26
Figure 7 : Carte des iso-épaisseurs de produits flottant à la date du 28 juillet 2010, extrait de Höhener et Atteia (2010b)
Figure 8 : Evolution des volumes de flottant totaux et mobiles et des niveaux piézométriques moyens entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015
Figure 9 : Evolution du ratio Volume Mobile / Volume Total au cours de l'étude 33
Figure 10 : Evolution de la surface de flottant entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015 
Figure 11 : Evolution de la surface de flottant en fonction de la hauteur de brut entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015
<i>Figure 12 : Evolution des iso-épaisseurs de flottant mesurée entre le 24 avril 2014 et le 28 juillet 2015 (échelle colorimétrique en cm)</i>
Figure 13 : Evolution des volumes et des surfaces de flottant distincts pour la zone 1-2 et 3 entre le 24 avril 2014 et le 24 juin 2015
Figure 14 : Fractions massiques et molaires des composés et classes de composés dans le pétrole « Russian express » déversé en Crau en 2009
Figure 15 : Chroniques des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques entre octobre 2009 et juillet 2015 sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11
Figure 16 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant <b>la première phase</b> (août 2009 – mars 2010) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11
Figure 17 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant <b>la seconde phase</b> (mars 2010 – avril 2014) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11
Figure 18 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant <b>la troisième phase</b> (avril 2014 – juin 2015) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11
Figure 19 : Profils verticaux de la concentration pour quelques composés (BTEX, HAP) en fonction de la lithologie sur les piézomètres Pz6, Pz43 et Pz47- Prélèvements effectués en février 2015
Figure 20 : Géométrie et maillage du modèle en plan

Figure 21 : Géométrie en 3D du modèle et conditions aux limites (flèche pour le sens d'écoulement)
<i>Figure 22 : Chronique piézométrique utilisée comme référence dans le modèle transitoire (mai 2014 – avril 2015)</i>
Figure 23 : Champ des perméabilités retenues dans le modèle en régime pseudo- permanent (perméabilités exprimées en m/j)51
Figure 24 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent Carte piézométrique simulée et écart entre le calcul et la mesure. Barre verte = différence entre la valeur calculée et mesurée <10 cm. Barre jaune = différence entre la valeur calculée et mesurée <20 cm
Figure 25 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées
Figure 26 : Vitesses des écoulements simulées au droit de la zone d'étude (régime pseudo-permanent en basses eaux pour le 20 août 2014)
<i>Figure 27 : Champs des coefficients d'emmagasinement retenus dans le modèle en régime transitoire</i>
Figure 28 : Niveaux piézométriques observés et calculés en régime transitoire. Les courbes représentent les valeurs calculées. Les points représentent les valeurs observées. Barre verte = différence entre la valeur calculée et mesurée <10 cm. Barre jaune = différence entre la valeur calculée et mesurée <20 cm. Barre rouge = différence entre la valeur calculée et mesurée >20 cm
Figure 29 : Résultats du calage hydrodynamique en régime transitoire Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées
Figure 30 : Histogramme des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs observées sur l'ensemble des ouvrages (17) sur 12 mois (220 données)
Figure 31 : Simulations par MODPATH de la trajectoire de particules dissoutes créées en bordure du terme source selon deux modèles hydrodynamiques pour deux régimes pseudo-permanents en basses et en hautes eaux
Figure 32 : Suivi piézométrique de la nappe entre 2009 et 2015. Niveaux piézométriques en hautes et basses eaux et niveau le plus bas enregistré pour le piézomètre Pz10
Figure 33 : Schéma de principe de la méthodologie mise en œuvre pour estimer l'émission en benzène en considérant plusieurs termes sources. Zone A : terme source ne présentant pas de flottant. Zone B : terme source présentant une phase de flottant
Figure 34 : Cinétique de dissolution du benzène et du toluène. Benznapl et Tolunapl pour la simulation d'une phase flottante, respectivement pour le benzène et toluène. Modélisation réalisée sur Phreeqc 3.1.7
<i>Figure 35 : Evolution de la fraction molaire en benzène au cours du temps pour les niveaux 0, 1 et 2 de novembre 2009 à mai 2014</i>
Figure 36 : Evolution des concentrations en fonction des zones sources (A et B) au cours de la simulation (mai 2014 – mars 2023) pour les BTEX69

Figure 37 : Potentiel redox des demi-couples impliqués lors de la biodégradation de BTEX et de solvants chlorés, extrait de Atteia (2011). La hauteur de la flèche pleine indique l'énergie nécessaire à la formation d'une mole d'ATP. Les flèches doubles indiquent que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens alors qu'une flèche vers la droite indique une réduction et vers la gauche une oxydation. Pour que la réaction ait lieu, il faut que l'oxydant soit placé plus haut que le réducteur 73

Figure 43 : Simulations prédictives du panache de benzène de mai 2015 à avril

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quantités et fractions molaires des composés et classes de composésdans le pétrole au droit des ouvrages Pz1, Pz41 et Pz60 à la date du 28 juillet2015
Tableau 2 : Volumes totaux et mobiles calculés entre le 24 avril 2014 et le 24 juin2015
Tableau 3 : Statistique descriptive des 197 perméabilités calibrées (m/jour) 51
Tableau 4 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanentcharges calculées et observées
Tableau 5 : Gradients calculés en régime transitoire
Tableau 6 : Valeurs de référence et valeurs limites définies par l'arrêté préfectoraldu 7 avril 201462
Tableau 7 : Mécanismes physiques et paramètres associés à la propagation despolluants dans la nappe
Tableau 8 : Constantes de biodégradation par familles d'accepteurs d'électronspour le Benzène (Jour <sup>-1</sup> )
Tableau 9 : Paramètres de transport du modèle de transfert du benzène
Tableau10 :Concentrationenbenzènedansplusieursouvrageslorsdescampagnesdeprélèvementsdejuin et deseptembre2015pour les2modèles79
Tableau 11 : Résultats du calage – Concentrations observées et calculées en benzène en juin 2015 et septembre 2015 (µg/L) 80
Tableau 12 : Résultats du calage – Concentrations observées et calculées en oxygène dissous, en sulfate et en nitrate en juin 2015 et septembre 2015 80
Tableau13 : Influencede la modificationde la valeurdu paramètre sur laconcentration en benzène pour un point fixe93
Tableau 14 : Rapport entre [calée] et [max observée en modifiant les valeurs deparamètres]95
Tableau 15 : Paramètres hydrodispersifs et de transport réactif utilisés pour lessimulations prédictives n°495
Tableau 16 : Concentrations maximales en benzène (μg/L) observées au niveau des ouvrages Pz7, 11, 100 et 104 pour les simulations prédictives n°1, 2, 3 et 4 99

## **RESUME**

Le projet BIOdéPOL, conduit en collaboration avec les bureaux d'études ECOGEOSAFE et ATGEO, vise l'étude des mécanismes de BIOdégradation des POLluants dans les eaux souterraines. Il a pour objectif de valider la faisabilité opérationnelle de la mise en œuvre de l'atténuation naturelle comme mesure de gestion, en particulier sur le site atelier associé au projet, complétant ainsi les travaux menés dans le cadre du projet ATTENA sur les aspects pratiques.

BIOdéPOL s'appuie sur un site atelier situé dans la plaine de la Crau (13), impactée par la rupture, durant l'été 2009, d'un pipeline de pétrole brut appartenant à la Société du Pipeline Sud-Européen (SPSE)

L'INERIS a réalisé une modélisation numérique du transfert de la pollution présente sur ce site en intégrant les principaux mécanismes liés à l'atténuation naturelle (biodégradation, dilution, etc.), les objectifs du modèle étant les suivants :

- ✓ quantifier les écoulements ;
- ✓ évaluer les conditions de réalimentation ;
- ✓ suivre l'évolution de la pollution ;
- ✓ simuler cette évolution sur les prochaines années.

L'INERIS s'est conformé à la démarche qu'il recommande depuis plusieurs années pour réaliser et utiliser un modèle de transfert. Ainsi, le recours à la modélisation a conduit à synthétiser les données disponibles sur le site, à vérifier certaines hypothèses déjà formulées et à identifier les nouvelles zones à investiguer ou à surveiller plus spécifiquement, en particulier dans le cadre d'une gestion par Atténuation Naturelle (AN). L' intérêt de cette modélisation est de pouvoir disposer d'informations complémentaires (hydrogéologiques, biogéochimiques et géophysiques), mais surtout de considérer une situation « naturelle » (cf. antérieure à l'accident), faisant suite à la mise à l'arrêt des mesures d'urgence (pompage à l'aide d'une barrière hydraulique en aval et écrémage au sein de la phase flottante).

Une attention particulière a été portée à la simulation du terme source, liée à l'émission de polluants dans la nappe. Il s'agit en effet d'un point crucial au regard du retour d'expérience de l'INERIS dans ce type de problématique. Les précédentes études et expertises ont été analysées afin de recourir à la meilleure démarche pour affiner l'estimation de ce terme source et son évolution au cours du temps.

L'outil numérique développé, une fois calé, est employé comme outil d'aide à la décision afin de simuler différentes situations, et en premier lieu, celle qui paraît la plus pertinente compte tenu des informations acquises à ce jour. Cependant, des situations prenant en compte une très nette augmentation du niveau d'eau sur plusieurs années sont également considérées dans le cadre d'une démarche prédictive intégrant des scénarios majorants.

Un test de sensibilité a été réalisé afin de vérifier la robustesse des prédictions.

Au regard des résultats de calculs, la simulation qui paraît être la plus pertinente à ce jour indique que le panache devrait atteindre son extension maximale au printemps 2016. Le panache ne devrait pas migrer au-delà du transect existant constitué des piézomètres Pz10 à Pz13.

Les résultats d'autres simulations considérant des hypothèses majorantes comme une source « infinie » ou encore les conséquences d'un réchauffement climatique, conduisent à observer un dépassement de ce transect, en 2023 voire au-delà, le temps que le panache soit totalement dégradé ; mais ce phénomène est lent, facilement détectable à partir du réseau piézométrique en place.

Ces résultats de calculs sont à comparer à des mesures dans le cadre d'une validation de la prédiction du modèle. Toutefois, ils tendent à indiquer l'absence de migration du panache de pollution au-delà de la zone d'ores et déjà suivie à l'aide du réseau de piézomètres en place.

Lors du recours à l'atténuation naturelle comme mesure de gestion, une surveillance sur le long terme devra être mise en place. Elle conduira à optimiser et à rationaliser dans le temps le suivi ; elle devra intégrer, outre des substances chimiques et paramètres globaux (traceurs de la pollution : benzène, naphtalène, pH, etc.), le suivi d'indicateurs d'efficacité et de pérennité de la biodégradation (accepteurs et donneurs d'électron tels que les nitrates, les sulfates, etc.).

# **ABREVIATIONS**

- AEP : Alimentation en Eau Potable
- AN : Atténuation Naturelle
- AP : Arrêté Préfectoral
- ATTENA : ATTEnuation NAturelle (Projet de recherche)
- BIOdéPOL : BIOdégradation des POLluants (Projet de recherche)
- BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
- BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
- d : Densité
- foc : Fraction de carbone organique
- HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
- HCT : Hydrocarbures Totaux
- ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
- INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- K : Coefficient de perméabilité
- K<sub>d</sub> : Coefficient de partage sol-eau
- Khorizontal/Kvertical : Anisotropie verticale
- Koc : Coefficient de partage entre l'eau et le carbone organique
- LDRM : LNAPL Distribution and Recovery Model
- LQ : Limite de Quantification
- MEDDE : Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie
- n : Porosité totale
- NGF : Nivellement Général de la France
- PEST : Parameter ESTimation
- R : Facteur de retard
- S : Coefficient d'emmagasinement
- SDAGE RMC : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux Rhône-Méditerranée-Corse
- SPMR : Société du Pipeline Méditerranée Rhône
- SPSE : Société du Pipeline Sud-Européen
- 1,2,4-TMB: 1,2,4-Trimethylbenzene

# 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

## 1.1 LE PROJET BIODEPOL

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet BIOdéPOL (« Méthode dynamique et quantitative de suivi des mécanismes de BIOdégradation des POLluants dans les eaux souterraines ») ; elle concerne la modélisation prédictive de l'évolution de la pollution des eaux souterraines sur le site atelier associé à ce projet. Le site étudié est une zone au sein de la plaine de la Crau (13) s'étendant sur 5 ha, impactée par la rupture d'un pipeline de pétrole brut appartenant à la Société du Pipeline Sud-Européen (SPSE) à l'été 2009.

BIOdéPOL est un projet co-financé par la Région PACA qui a réuni ATGEO, ECOGEOSAFE et l'INERIS de 2014 à 2016 ; ce projet s'inscrit aussi dans le cadre des travaux que l'INERIS conduit pour le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) dans le domaine de l'impact des sites pollués sur les eaux souterraines. Comme indiqué par la suite, outre la gestion des conséquences de cet accident industriel, l'un des principaux objectifs du projet était d'appliquer et de compléter sur le plan opérationnel, le protocole national de gestion par atténuation naturelle d'une pollution du milieu eau souterraine. En effet, dans le cadre de l'étude d'un site pollué, que la pollution soit liée à une activité industrielle récente ou passée, les effets sur l'environnement concernent très généralement le milieu eau souterraine. Afin de gérer au mieux les risques sanitaires et environnementaux, le choix de la méthode de gestion la plus adaptée est une étape cruciale. Une des solutions de gestion admise depuis 2007 par le MEDDE est l'Atténuation Naturelle (AN). Cette solution requiert néanmoins que certaines conditions soient réunies pour sa mise en œuvre : capacité du site à pouvoir dégrader les polluants concernés (de manière pérenne); compatibilité des enjeux sanitaires et environnementaux avec une durée importante de traitement. Le projet ATTENA, qui s'est achevé en 2013 et auquel participait l'INERIS, portait sur l'élaboration d'un protocole de gestion d'un site pollué par atténuation naturelle. Bien que ce protocole détermine les phases clefs à valider afin de qualifier puis quantifier les phénomènes naturels régissant le comportement des polluants sur les sites concernés, il est resté incomplet sur les aspects pratiques de mise en œuvre.

## **1.2 OBJECTIFS DE LA MODELISATION**

Le projet BIOdéPOL a pour objectif de valider la faisabilité opérationnelle de la mise en œuvre de l'AN comme mesure de gestion, en particulier sur le site atelier, complétant ainsi les travaux menés dans le cadre du projet ATTENA sur les aspects pratiques, tout en associant les approches hydrogéologiques, biogéochimiques et géophysiques.

L'INERIS, en collaboration avec ECOGEOSAFE et ATGEO, a développé une modélisation numérique de l'écoulement et du transport réactif (transfert) de la pollution en intégrant les principaux mécanismes liés à l'AN (biodégradation, dilution, etc.).

Les objectifs spécifiques de ce modèle sont les suivants :

✓ quantifier les écoulements ;

- ✓ évaluer les conditions de réalimentation ;
- ✓ suivre l'évolution de la pollution ;
- ✓ simuler cette évolution sur les prochaines années.

Le recours à la modélisation doit ainsi permettre de synthétiser les données disponibles sur le site atelier, de vérifier certaines hypothèses déjà formulées et d'identifier les nouvelles zones à investiguer ou à surveiller plus particulièrement, en particulier dans le cadre d'une gestion par AN.

L'intérêt de cette nouvelle modélisation est de pouvoir disposer d'informations complémentaires (hydrogéologiques, biogéochimiques et géophysiques), mais surtout de considérer une situation naturelle, après la mise à l'arrêt des mesures d'urgence prises au lendemain de l'accident (pompage à l'aide d'une barrière hydraulique en aval et écrémage au sein de la phase flottante).

## 2. DEMARCHE GLOBALE DE MODELISATION

La démarche de modélisation proposée est basée sur celle recommandée par l'INERIS au niveau national dans le cadre de la modélisation des écoulements et du transport de polluants au sein d'un milieu poreux. Cette démarche est illustrée par la Figure 1 (Quiot, 2008). Elle fait suite à de nombreux travaux d'intercomparaisons menés pour le compte du MEDDE dans les années précédentes vis-à-vis des outils et pratiques de modélisation dans le cadre des ICPE et des sites pollués.



Figure 1 : Schématisation de la démarche globale de la modélisation (illustration de Quiot, 2008)

## 3. PRINCIPALES SOURCES D'INFORMATIONS CONSULTEES

En lien avec la démarche indiquée précédemment, des informations ont été recherchées afin de réaliser un premier schéma conceptuel, notamment pour la construction du modèle numérique (géométrie, limites, etc.) :

- BRGM, 1969. Carte hydrogéologique de Istres-Eyguières au 1/50 000ème ;
- BRGM, 1975. Carte géologique d'Istres au 1/50 000ème ;
- BRGM, 2006. Aquifères et eaux souterraines en France ;
- BRGM, 1995. Rapport R38199. « MARTCRAU » : Actualisation du modèle de la nappe de la Crau ;
- BRGM, 1996a. Rapport R38836. Modélisation de la nappe de la Crau : résultats des simulations d'exploitation ;
- BRGM, 1996b. Rapport R38837. Nappe alluviale de la Crau : simulation de la propagation d'éventuelles pollutions sur le modèle numérique MARTCRAU ;
- BRGM, 1996c. Rapport R39195. Cartographie des granulats de la plaine de la Crau ;
- BRGM, 1997. Rapport 39805. Surveillance de la qualité des eaux de la plaine de la Crau, Observations effectuées en 1997 ;
- BRGM, 1998. Rapport R40276. Appui à la police des eaux souterraines Evaluation de l'impact de l'infiltration dans la nappe de la Crau des eaux traitées de la station de Rassuen ;
- BRGM, 2004. Rapport RP53088. Géodynamique des systèmes plioquaternaires des nappes alluviales de la plaine de la Crau ;
- Höhener, P., 2010a. Évaluation critique de : Synthèse géologique et hydrogéologique Évaluation quantitative de l'impact sur la ressource en eau, Rapport destiné à la DDTM, 10 mai 2010 ;
- Höhener, P, 2010b. Appui technique concernant le choix des options pour assainir la nappe de la Crau impactée par le pétrole brut : Biodégradation et atténuation naturelle du pétrole. Rapport destiné à la DDMT, 3 juin 2010 ;
- Höhener, P, 2010c. Faisabilité de l'atténuation naturelle contrôlée (ANS): cas de la rupture d'un oléoduc en Crau ;
- Höhener, P. et Atteia, O., 2010a. Expertise 1 : Analyse des risques résiduels, Expertise destinée à la Société du Pipeline Sud-Européen. Marseille, 27 octobre 2010 ;
- Höhener, P. et Atteia, O., 2010b. Expertise 2 : Bilan de masse de pétrole. Expertise destinée à la Société du Pipeline Sud-Européen. Marseille, 27 octobre 2010 ;
- Höhener, P. et Atteia, O., 2010c. Expertise 3 : Bilan coûts/avantages, Expertise destiné Société du Pipeline Sud-Européen. Marseille, 27 octobre 2010 ;
- ICF Environnement, 2009a. Rapport A N°AIX-09-098-IB A V1, Caractérisation du pétrole brut, Aix-en-Provence, 12 octobre 2009;
- ICF Environnement, 2009b. Rapport D N°AIX-09-098-IE-D-V1, Échantillonnage des piézomètres, Aix-en-Provence, 7 décembre 2009 ;

- ICF Environnement, 2009c. Rapport E N° AIX-09-098-ID E V1, Analyse des risques résiduels, Aix-en-Provence, 30 novembre 2009 ;
- ICF Environnement, 2009d. Rapport F N° AIX-09-098-IL F V1, Synthèse géologique et hydrogéologique. Évaluation quantitative de l'impact sur la ressource en eau. Aix-en-Provence, 10 décembre 2009 ;
- ICF Environnement, 2009e. Rapport G N° AIX-09-098-IB G V1, Campagnes d'investigations des sols, Campagne géophysique -Retombées atmosphériques après travaux. Aix-en-Provence, 10 décembre 2009 ;
- ICF Environnement, 2010a. Note n°4 V1, Bilan massique. Aix-en-Provence, 12 ;
- ICF Environnement, 2010b. Rapport K N° AIX-09-098-IS K V1, Élaboration d'un bilan coûts/avantages. Aix-en- Provence, 9 août 2010 ;
- ICF Environnement, 2010c. Rapport L N°AIX09098-TD-L, Travaux de dépollution des sols – décaissement menés du 26/08/2009 au 23/09/2009. Aix-en-Provence, 4 février 2010 ;
- ICF Environnement, 2010d. Rapport M N°AIX-09-098-TD-M-V1, Travaux de dépollution des sols au droit des pipelines. Décaissements menés du 25 janvier au 7 avril 2010 bilan des opérations. Rapport définitif, Aix-en-Provence, 4. 5 ; 2010 ;
- ICF Environnement, 2010e. Rapport N1 N° AIX-09-098-IG-N-ANS1 / V1, Étude de faisabilité pour la gestion de la pollution des eaux souterraines par l'ANS évaluation du potentiel d'atténuation naturelle. 1 : Investigations hydrochimiques et microbiologiques. Aix-en-Provence, 13 août 2010 ;
- ICF Environnement, 2010f. Rapport N2 N° AIX-09-098-IG-N-ANS2 / V2, Étude de faisabilité pour la gestion de la pollution des eaux souterraines par l'ANS, Évaluation du potentiel d'atténuation naturelle 2 : Mise à jour de la modélisation de transfert de polluants. Etude de la répartition du pétrole dans le sous-sol et détermination d'un terme source pour la simulation du transfert du benzène. Rapport intermédiaire, 11 octobre 2010 ;
- ICF Environnement, 2010g. Rapport O N°AIX-09-098 O CD V1, Évaluation de l'incidence de la rupture du pipeline sur les milieux aquatiques. Rapport provisoire, Aix-en-Provence, 27 août, 2010 ;
- ICF Environnement, 2012. Rapport Q N° Aix-09-098-IL-V1, Etude de faisabilité pour la gestion de la pollution des eaux souterraines par l'ANS -Modélisation prédictive du transfert de benzène pour encadrer l'essai d'arrêt du confinement hydraulique ;
- GINGER pour le SYMCRAU, 2009. Diagnostic qualitatif / quantitatif et analyse de l'évolution des risques sur la nappe de la Crau.

# 4. ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES

## 4.1 HISTORIQUE ET SITUATION ACTUELLE

En premier lieu, au regard des éléments disponibles, l'INERIS a réalisé un bilan des actions engagées sur le site avant le début du projet BIOdéPOL et la réalisation effective du modèle de transfert.

Le 7 août 2009, le pipeline de pétrole brut PL2 (40 ") de la Société du Pipeline Sud-Européen (SPSE) a subi une rupture au cœur de la réserve naturelle des Coussouls de Crau, proche de la bergerie « La Brune d'Arles ». La chronologie des événements est présentée en Annexe 1. Selon le bilan établi par SPSE (ICF Environnement, 2010a), 5401 m<sup>3</sup> de pétrole brut du type « Russian express » se sont écoulés. Un déversement superficiel sur une surface de 5 hectares a été cartographié après l'accident. Le pétrole s'est infiltré dans les cailloutis de surface en s'écoulant suivant la topographie du terrain et en particulier selon les voies d'écoulement préférentielles constituées par les points bas des chemins. La topographie du terrain a conduit à un écoulement de pétrole, orienté Nord-Est / Sud-Ouest. Des travaux de récupération de pétrole par pompage des flagues à la surface ont été effectués le jour même de l'accident, stoppant ainsi l'avancée horizontale. La migration du pétrole à partir du 7 août concernait exclusivement l'axe vertical. Le volume pompé à la surface selon ICF Environnement (ICF Environnement, 2010a) serait de 217 tonnes. Selon la même étude, entre 70 à 210 tonnes de pétrole se seraient volatilisées. Rapidement, plusieurs forages ont été réalisés et ont montré l'absence de flottant au toit de la nappe (située de 6 à 7,8 m NGF de profondeur, à cette période). Afin de diminuer l'impact de ce déversement, des travaux d'excavations des sols imbibés ont été réalisés hors zones des pipelines courant septembre 2009. Selon les données d'ICF Environnement (ICF Environnement, 2010b), la masse ainsi évacuée se chiffrait entre 2400 et 3900 tonnes. La présence d'hydrocarbures dissous a été pour la première fois observée fin septembre. Durant l'hiver 2009-2010, des travaux de décaissement dans la zone des pipelines ont permis, toujours selon ICF Environnement (ICF Environnement, 2010a,d) de récupérer entre 450 et 910 tonnes. Le 23 octobre, suite à une remontée du niveau piézométrique de 2 mètres, une phase de flottant a été observée dans les piézomètres Pz1 et Pz3 et dans le Pz2 le 16 novembre (ICF Environnement, 2009b). Ces ouvrages se trouvent entre les pipelines SPSE et le pipeline SPMR. De nouveaux piézomètres et puits ont été forés par la suite. L'observation de la phase flottante a confirmé le processus de migration verticale du pétrole à travers le poudingue, dalle de cailloutis liée par du ciment naturel, créée par des phénomènes d'évaporation et de calcification, qui s'étend de quelques dizaines de centimètres à plusieurs mètres de profondeur. Cette migration verticale. aussi appelée « fingering» (Schwille, 1984), est un processus très hétérogène. Le pétrole ne s'infiltre pas dans la matrice cailloutis, il migre seulement à travers des fissures, quand celles-ci sont interconnectées.

A partir de février 2010, le suivi des nouveaux ouvrages a permis de montrer la présence de lentilles de flottant distinctes, une plus grande en amont au droit des pipelines et une plus petite en aval au droit du piézomètre Pz41.

La présence de flottant dans ces deux zones a été confirmée par l'observation de concentrations élevées en hydrocarbures dissous (aliphatiques et aromatiques) dans la nappe en aval de la zone accidentée (> 400 µg/L), au droit du Pz6.

Par crainte d'une propagation importante de ces composés dissous, une barrière hydraulique a été installée en mars 2010 par le bureau d'étude SERPOL. L'eau de la nappe a été pompée par 22 puits, pour un débit journalier total de 800 m<sup>3</sup>. Ces eaux ont été décontaminées par passage sur un filtre à charbon actif et réinjectées en amont hydraulique sur 5 autres puits (cf. Annexe 1). Un système d'écrémage a également été mis en place dans les puits de pompage. Entre janvier et la fin septembre 2010, 4,6 m<sup>3</sup> de pétrole (4 tonnes) ont été pompés (ICF Environnement, 2010f).

A la fin de l'année 2010, plusieurs points marquants peuvent être signalés :

- 1- Le pétrole n'a pas pu être entièrement retenu par capillarité dans les sols de surface ;
- 2- La dalle de poudingue n'a pas été étanche. Une rapide migration de certains composés volatils en phase gaz, suivi d'une migration plus lente du pétrole en phase liquide et de certains composés en phase aqueuse se sont produites ;
- 3- Le pétrole a mis 2,5 mois pour migrer sur une distance entre la surface et la nappe d'environ 8 à 10 m ;
- 4- Le « *fingering* » (digitation) est proposé comme mécanisme de transport vertical ;
- 5- Après 12 mois, des arrivées de pétrole à la surface de la nappe ont été observées. La phase flottante n'est pas à l'équilibre et son extension n'est pas stable ;
- 6- Le pompage-écrémage donne un rendement relativement faible et ne semble pas pouvoir compenser les nouvelles arrivées de pétrole ;
- 7- Le rendement de l'écrémage est relativement stable. Ceci suggère que la masse du flottant n'augmente plus de façon très importante ;
- 8- Le battement saisonnier de la nappe est de 2 à 3 m et crée une zone de traîne (*smear zone*) dans laquelle on prévoit de trouver du pétrole sous forme de gouttes isolées.

Depuis le début 2011 et jusqu'à la fin 2013, des campagnes de prélèvements mensuelles sur les piézomètres Pz4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 100, 101, 102, 103, 104 ont été réalisés par ICF Environnement (cf. Figure 5). Le système de pompage et d'écrémage a été maintenu jusqu'en début d'année 2014, date à laquelle a débuté le projet BIOdéPOL (cf. Annexe 1).

A noter que bien que des modèles aient déjà été réalisés, ceux-ci se basaient sur des données acquises en situation « non naturelle ». En effet, comme indiqué par la suite, les mesures d'urgence prises pour limiter l'extension du panache de pollution ont perduré jusqu'au démarrage du projet.

### 4.2 SYNTHESE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE

### 4.2.1 CONTEXTE GEOLOGIQUE

#### 4.2.1.1 SYNTHESE DOCUMENTAIRE (ECHELLE REGIONALE)

Le site de l'étude appartient à la Crau de Miramas. Un extrait de la carte géologique au 1/50 000ème est présenté dans la Figure 2. La plaine de la Crau est située dans le département des Bouches-du-Rhône (13). Voisine de la Camargue, elle s'étend sur 520 km<sup>2</sup> prenant la forme d'un triangle équilatéral compris entre Lamanon au Nord-Est, Arles au Nord-Ouest, et Fos au Sud. Elle est essentiellement constituée par les alluvions quaternaires de l'ancienne Durance (Fy sur la carte géologique), cailloutis et graviers localement cimentés en poudingue. La Durance ayant emprunté successivement plusieurs lits au niveau des communes d'Eyquières et de Lamanon, il s'ensuit plusieurs phases dans les dépôts alluvionnaires. La Crau de Miramas, Salon et Fos, à cailloutis essentiellement quartzitique (Figure 3), est d'âge würmien (Quaternaire récent) tandis que la Crau d'Arles, composée de galets calcaires est plus ancienne (Villafranchien, fin Tertiaire et début Quaternaire). Les cailloutis reposent sur un substratum constitué au Nord par les argiles du pliocène et les marnes bleues de l'Helvétien, et au Sud par des molasses calcaires, des marnes et grès fins du Burdigalien.

La Crau de Miramas est décrite comme une formation de cailloutis à galets siliceux dominants. Cette formation, issue du seuil de Lamanon, se retrouve jusqu'aux marais holocènes du Rhône, au Sud-Ouest de la Crau. Elle plonge au Sud dans le golfe de Fos sur Mer. Des forages en mer ont permis de retrouver les formations pléistocènes attribuables à la Crau de Miramas jusqu'à 10 km au Sud de Fos. L'inventaire lithologique de la Crau de Miramas est marqué par la présence de quartzites du Trias alpin, d'éléments de microconglomérat à faciès *verrucano*, de radiolarites, de grès, de calcaires mésozoïques subalpins. On retrouve également, mais dans des proportions plus faibles, des éléments granitiques, des serpentinites, des variolites, et des gabbros.

A l'affleurement les éléments présentant une granulométrie supérieure à 25/30 cm sont très rares et exclusivement représentés par des quartzites. La matrice du cailloutis est faiblement présente ou réduite à quelques lits sableux ou limoneux. L'épaisseur des alluvions est variable de 0 à 5 m sur les bords, elle peut atteindre 20 à 30 m au centre.

D'après la carte des isohypses du mur des cailloutis du BRGM (1996c), le site est localisé au droit d'une crête de la base des cailloutis (Annexe 2). L'épaisseur des cailloutis est donc, à cet endroit, plus faible que de part et d'autre de la crête.



Figure 2 : Extrait de la carte géologique N°1019 Istres du BRGM au 1/50 000ème



Figure 3 : Alluvions würmiennes à l'affleurement (INERIS)

## 4.2.1.2 SYNTHESE DES TRAVAUX MENES (ECHELLE LOCALE)

Depuis 2009, le site a fait l'objet de plusieurs études dans le cadre de la gestion de la pollution, mais également dans le cadre de plusieurs travaux de recherche, dont BIOdéPOL. Ces travaux ont permis d'apporter des informations importantes sur la géologie du site, notamment sur la morphologie de la base des cailloutis et la distinction des couches argilo-sableuses et marneuses en profondeur.

Au total, prés de :

- 77 ouvrages ont été implantés (puits/piézomètres) ;
- 21 profils géophysiques ont été réalisés.

La localisation des profils géophysiques réalisés depuis 2009 et des ouvrages (coupes lithologiques utilisées par la suite) sont présentées dans la Figure 4 et la Figure 5, respectivement.



Figure 4 : Profils de tomographie de résistivité électrique acquis lors de précédentes études (ICF Environnement, 2009e ; Blondel, 2014) et dans le cadre du projet BIOdéPOL (ATGEO)



Figure 5 : Localisation des piézomètres ayant servis à la construction du modèle (coupes lithologiques disponibles)

En complément des données bibliographiques existantes, les méthodes géophysiques mises en œuvre sur site apportent des informations quant à la nature et la géométrie des couches présentes.

D'une façon générale, au droit de la zone d'étude, la géologie de la zone investiguée se compose des formations suivantes :

- de 0 à 10-15 mètres maximum : alternance de cailloutis cimentés (poudingue) et de cailloutis formés de galets et d'une matrice sablograveleuse plus ou moins limoneuse. Cette succession lithologique constitue la formation des cailloutis de la Crau de Miramas ;
- de 15 jusqu'à 35-40 mètres maximum : formations fines argilo-sableuses à cailloutis. Ces formations anté-cailloutis peuvent être attribuables aux formations tertiaires de l'Astien (Pliocène);
- sous ces formations : marnes à tendance argileuse ou sableuse contenant parfois des lentilles de sable plus ou moins indurées (grès). Ces formations peuvent être attribuables aux formations tertiaires du Miocène.

## 4.2.2 CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

4.2.2.1 SYNTHESE DOCUMENTAIRE (ECHELLE REGIONALE)

La plaine de la Crau est une nappe alluviale à très fort potentiel hydrodynamique. Le réservoir aquifère est constitué des dépôts de cailloutis du Plio-quaternaire, affleurant très largement sur le territoire, hormis sur quelques secteurs où apparaissent les formations peu perméables qui constituent le substratum. La

INERIS-DRC-15-140314-11194A

couche de cailloutis est légèrement en pente du Nord-Est vers le Sud-Ouest, ce qui assure naturellement l'écoulement des eaux. L'aquifère poreux est caractérisé par de très fortes perméabilités dans la Crau de Miramas, moyenne dans le reste de la Crau. Les secteurs de remplissage des anciennes vallées de la Durance présentent les meilleures perméabilités et constituent des zones d'écoulement préférentiel (axe de drainage).

La nappe étant très majoritairement libre, sa recharge se fait par infiltration directe de l'eau de pluie et de l'eau excédentaire de l'irrigation. Selon les secteurs, la participation de l'eau d'irrigation peut atteindre 60-70 % de l'alimentation (Ginger, 2009). On peut également noter une alimentation latérale au Nord-Est, au niveau du seuil de Lamanon (collines de la Roque Rousse, des Agassons et de Salon).

Le mur de la masse d'eau est constitué par le Pliocène argileux ou gréso-marneux sur la plus grande partie et par le Miocène marneux ou argileux dans la partie orientale. La bordure Nord-Ouest/Sud-Est constitue la zone d'exutoire principal où la nappe émerge au niveau des marais et de sources. A noter en partie aval l'enfoncement de l'aquifère sous les alluvions du Rhône, rendant la nappe captive, et une mise en relation avec la mer qui conduit à l'existence d'un biseau salé.

#### 4.2.2.2 SYNTHESE DES TRAVAUX MENES (ECHELLE LOCALE)

Différentes investigations de terrain ont été menées précédemment et dans le cadre du projet BIOdéPOL afin de préciser le contexte hydrogéologique au droit du site étudié : implantation d'un réseau de piézomètres avec relevés piézométriques et analyses chimiques, essais hydrauliques (traçages et pompages).

Un réseau de 77 ouvrages atteignant la nappe a été implanté autour de la zone impactée entre 2009 et 2010. Ce réseau a permis de mettre en évidence la présence de la nappe à environ 9 m de profondeur (variations selon battement). L'épaisseur mouillée des cailloutis est d'environ 3 m dans la zone de l'accident, elle varie localement. Ceci est dû à la variabilité de la morphologie du substratum mise en évidence par les reconnaissances géologiques et géophysiques. La base des cailloutis ne peut être considérée comme imperméable au vu de l'alternance de couches perméables et peu perméables. Un lever piézométrique a été réalisé régulièrement sur le réseau depuis 2009, comme présenté par la Figure 6 (données acquises par ICF Environnement puis par ECOGEOSAFE). Il est possible d'observer depuis 2009, une évolution saisonnière des niveaux piézométriques (alternances des hautes eaux et basses eaux) en relation directe avec les données pluviométriques. Ces cycles de basses et hautes eaux sont observables pour les années de 2009 à 2012 et 2014/2015. L'année 2012/2013 fait exception (année sèche). Sur la période 2009/2015, le niveau le plus bas de la nappe a été enregistré en mai 2013. Bien gu'au niveau de la plaine de la Crau à l'échelle régionale, il existe une influence de l'irrigation sur le niveau de la nappe, au regard des données piézométriques de la zone d'étude, le niveau piézométrique semble très faiblement influencé par cette recharge anthropique au niveau du site.



Figure 6 : Suivi piézométrique de la nappe du 24 août 2009 au 24 juin 2015

## 4.3 BILAN MASSIQUE ET EVOLUTION DU FLOTTANT

## 4.3.1 DE L'ACCIDENT AU DEBUT DU PROJET BIODEPOL

Les premières traces de flottant ont été enregistrées sur les piézomètres Pz1 et Pz3 fin octobre 2009. En août 2010, la surface de la phase flottante était presque identique à la surface des sols souillés en août 2009, soit environ 5 hectares comme illustré par la Figure 7. A cette date, il est possible de constater une légère migration orientée Nord-Est/Sud-Ouest (dépassement de la zone excavée). La phase flottante s'étale sous des sols qui n'avaient pas été touchés en surface, tandis que sur la partie Est, les sols anciennement souillés, ne présentent pas de flottant. Selon l'expertise réalisée par deux universitaires, Höhener et Atteia (2010b), cette migration est le résultat combiné d'un faible taux d'imprégnation des sols et d'une advection ou convection liée au sens d'écoulement de la nappe.

Selon la même expertise (Höhener et Atteia, 2010b), en septembre 2010, la principale source de contamination de la nappe de la Crau serait liée à la présence de flottant. Selon ce rapport, 360 tonnes de pétrole constitueraient la phase flottante (240-390 selon les incertitudes considérées). Ces valeurs sont largement inférieures à celles présentées précédemment dans le rapport d'ICF Environnement de 2010 (ICF Environnement, 2010f) qui estimait une masse de pétrole dans la phase flottante de 832 tonnes (950 m<sup>3</sup>, avec densité de 0,867 t/m<sup>3</sup>). La modélisation d'ICF Environnement prévoyait une masse maximale de 1140 tonnes de flottant pour 2012/2013 (1300 m<sup>3</sup>).

De septembre 2010 à l'arrêt du système de pompage/écrémage (mars et avril 2014), SERPOL en charge de la dépollution, aurait selon les valeurs communiquées, extrait 37 m<sup>3</sup> soit 32 tonnes de pétrole. Ainsi au regard de ces éléments, la masse de pétrole en phase flottante présente à la date du 3 mars 2014 serait donc de l'ordre de 328 tonnes (208 et 358 tonnes selon les incertitudes considérées).



Figure 7 : Carte des iso-épaisseurs de produits flottant à la date du 28 juillet 2010, extrait de Höhener et Atteia (2010b)

### 4.3.2 RETOUR SUR LE VOLUME DE FLOTTANT ESTIME EN 2010 (EXPERTISE)

Dans l'expertise réalisée par Höhener (Höhener, 2010c) sur la « Faisabilité de l'atténuation naturelle contrôlée », plusieurs méthodes sont décrites pour estimer l'évolution du panache au cours du temps (étude bibliographique/modèles analytiques). Dans cette expertise, cet auteur utilise un calcul simplifié pour estimer les flux d'hydrocarbures. Ce calcul se base sur la dissolution des composés pour une phase de flottant, en considérant un mélange (rapport entre un débit journalier et le volume de flottant). Il repose sur trois hypothèses :

- Le nombre de moles totales du flottant ne change pas significativement au cours du calcul. Ce qui est justifié si l'on regarde les dix premières années de simulation (calcul de la dissolution) (Annexe 4), car les hydrocarbures aliphatiques représentent la majeure partie de la masse et ne sont pas dissous ;
- La dissolution du flottant est purement physique (loi de Raoult). La biologie n'est pas prise en compte dans ce calcul. La dégradation biologique enlève du benzène dans l'eau, ce qui crée un déséquilibre et accélère la dissolution ;
- 3. Le temps de contact entre la phase de flottant et le volume d'eau est suffisant pour atteindre la solubilité à l'équilibre.

Le volume de flottant est alors considéré comme le terme source. Dans ces calculs, Höhener utilise un volume de 420 m<sup>3</sup> avec un débit journalier de 100 m<sup>3</sup> en considérant des teneurs molaires acquises par ICF (ICF Environnement, 2009a) et repris dans le tableau en Annexe 2.

Dans le cadre du projet BIOdéPOL, ces données ont été actualisées en situation d'arrêt des mesures d'urgence (pompage et écrémage). Le bureau d'étude ECOGEOSAFE a réalisé en juillet 2015 des prélèvements de la phase flottante sur les piézomètres Pz1, Pz41 et Pz60. Les résultats des différentes teneurs en composés et en classe de composés ainsi que les fractions molaires résultantes sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Quantités et fractions molaires des composés et classes de composés
dans le pétrole au droit des ouvrages Pz1, Pz41 et Pz60 à la date du 28
juillet 2015

	Concentration				Fraction molaire			
	mg/kg*				xi (mol/mol)			
Composé ou Classe	Pz60	Pz1	Pz41	Pz60	Pz1	Pz41	Moyenne	
Benzène	17	20	2	5,3E-05	1,2E-04	8,2E-06	6,0E-05	
Toluène	33	40	3	8,8E-05	2,0E-04	1,4E-05	1,0E-04	
Ethylbenzene	239	91	21	5,6E-04	4,0E-04	8,5E-05	3,5E-04	
Xylènes (3)	508	270	53	1,2E-03	1,2E-03	2,2E-04	8,7E-04	
Aromatiques >C8 - C10	2027	2427	340	4,0E-03	9,0E-03	1,2E-03	4,7E-03	
Aromatiques >C10 - C12	18973	12238	29037	3,1E-02	3,7E-02	8,2E-02	5,0E-02	
Aromatiques >C12 - C16	31756	27517	66786	4,1E-02	6,7E-02	1,5E-01	8,6E-02	
Aromatiques >C16 - C21	32479	47953	88862	3,2E-02	8,9E-02	1,5E-01	9,1E-02	
Aromatiques >C21 - C35	63873	90379	163244	4,3E-02	1,1E-01	1,9E-01	1,2E-01	
Aliphatiques >C5 - C6	156197	2427	319	5,0E-01	1,4E-02	1,7E-03	1,7E-01	
Aliphatiques >C6 - C8	22376	10679	5092	5,2E-02	4,7E-02	2,0E-02	4,0E-02	
Aliphatiques >C8 - C10	39097	21604	19928	7,2E-02	7,4E-02	6,3E-02	7,0E-02	
Aliphatiques >C10 - C12	27620	35726	25128	4,2E-02	1,0E-01	6,6E-02	7,0E-02	
Aliphatiques >C12 - C16	58851	74394	51540	7,0E-02	1,7E-01	1,1E-01	1,1E-01	
Aliphatiques >C16 - C21	61915	75913	50403	5,6E-02	1,3E-01	7,9E-02	8,8E-02	
Aliphatiques >C21 - C35	89108	130404	83402	5,5E-02	1,5E-01	8,9E-02	9,8E-02	

\*exprimée en mg par kg de produit brut

A partir des valeurs moyennes des fractions molaires et en considérant les mêmes paramètres utilisés en 2010, nous avons pu, par calage du modèle analytique, et en considérant de nouveau le benzène comme traceur de la dissolution, déterminer le volume du terme source en 2009. La méthodologie et les calculs sont explicités en Annexe 4.

Nous trouvons un volume très similaire à celui proposé dans le rapport d'Höhener et Atteia (2010b), soit de 390 m<sup>3</sup>  $\pm$  60 m<sup>3</sup> au lieu de 420 m<sup>3</sup>, valeur comprise dans les incertitudes.

Bien que cette démarche soit simplifiée, les hypothèses formulées dans le rapport précédemment cité prévoyaient en 2015 ;

- une diminution de la concentration de 50 à 80% ;
- une diminution rapide du panache ;
- une diminution de l'extension latérale de la phase de flottant.

Ces hypothèses se vérifient aujourd'hui au regard du suivi en cours. Au vu des similitudes entre les prédictions et les faits, 6 ans après l'accident, nous avons conservé la démarche proposée et les hypothèses associées dans le rapport d'Höhener et Atteia (2010b) pour dimensionner le terme source (volume de flottant) et pour estimer les échanges entre la nappe de la Crau et la contamination dans le cadre de la présente modélisation.

## 4.3.3 DE MARS 2014 A JUIN 2015 (PROJET BIODEPOL)

Afin d'estimer le volume de flottant sur la nappe, nous avons utilisé les hauteurs de pétrole mesurées dans différents ouvrages permettant de circonscrire la zone.

Une petite partie de sa masse peut s'élever au-dessus du niveau de la nappe, selon la densité du produit flottant. Dans le cas de l'étude réalisée, le pétrole a une

densité de 0,86 kg/L, ainsi 14% du pétrole se trouve au-dessus du niveau initial de la nappe, le reste se trouve en dessous (Höhener, P. et Atteia, O., 2010b).

Il existe une approche théorique, validée sur plusieurs sites, qui permet d'estimer le volume spécifique du flottant à partir des données du forage (API, 2001 ; API 2007a, b).

Le niveau du pétrole dans le piézomètre est plus bas que la hauteur du pétrole en zone non saturée, car ce dernier remonte par capillarité. D'autre part, le volume de pétrole dans le piézomètre surestime largement le volume dans cette zone non saturée, car seulement une partie de la porosité est remplie par le pétrole. Tout dépend très sensiblement des paramètres de capillarité du milieu (paramètres de van Genuchten *nVG* et  $\alpha$ *VG*).

Afin d'estimer le volume de pétrole en phase flottante sur le site, nous avons utilisé le logiciel LDRM de l'Institut Américain du Pétrole. Pour assurer une cohérence avec les travaux antérieurs, les valeurs utilisées pour les paramètres de van Genuchten sont celles issues des essais de calage du rapport d'Höhener et Atteia (2010b). L'Annexe 5 présente les données utilisées pour estimer les volumes de pétrole brut.

Les mesures de hauteurs de flottant utilisées, sont celles acquises par ECOGEOSAFE lors des campagnes mensuelles réalisées depuis avril 2014. Ces volumes spécifiques ont été intégrés sur la surface du site pour obtenir une quantité totale de pétrole et une quantité de pétrole mobilisable (en phase flottante).

Ainsi il a été possible de calculer le volume de pétrole total et mobilisable ou mobile au temps « t ». Ces calculs ont été effectués pour chaque mois entre le 24 avril 2014 et le 24 juin 2015. Les volumes totaux et mobiles sont présentés dans le tableau 2.

	24/04/2014	06/05/2014	05/06/2014	09/07/2014	20/08/2014	03/09/2014	08/10/2014	05/11/2014
Volume Total (Litres) Volume Mobile	93101	213106	326752	60618	62462	204832	231823	308489
(Litres)	37910	105264	178964	19050	19952	115840	129797	186510
Ratio (V <sub>mobile</sub> /V <sub>tot</sub> )	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6
	03/12/2014	08/01/2015	11/02/2015	11/03/2015	08/04/2015	21/05/2015	24/06/2015	
Volume Total (Litres) <b>Volume Mobile</b>	429857	207490	175829	204765	221174	225923	194803	
(Litres)	265874	127953	108461	124336	140019	149632	111123	
Ratio (V <sub>mobile</sub> /V <sub>tot</sub> )	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	

Tableau 2 : Volumes totaux et mobiles calculés entre le 24 avril 2014 et
le 24 juin 2015

Les volumes totaux calculés entre le mois d'avril 2014 et le mois de juin 2015 sont compris entre 61 et 430 m<sup>3</sup> soit 52 et 396 tonnes. La masse de brut mobilisable pour cette même période fluctue entre 16,3 et 228 tonnes. Les volumes de pétrole obtenus varient au cours de l'année en lien avec l'évolution saisonnière. La Figure 8 présente l'évolution de ces volumes en fonction d'une piézométrie moyenne enregistrée sur la zone impactée. Les plus petits volumes de flottant observés en

avril, en août et en juillet sont liés aux vidanges successives des ouvrages réalisées par SERPOL tandis que les valeurs les plus élevées, obtenues en novembre / décembre, seraient corrélées avec l'augmentation du niveau de la nappe (cf. Figure 8). Le volume moyen total de flottant dans l'année 2014/2015 est de 227 m<sup>3</sup> (±47) dont 148 m<sup>3</sup> (±48) considérés comme mobiles. Ces moyennes ne prennent pas en compte les valeurs présentées pour le mois d'avril, de juillet et d'août qui ne semblent pas représentatives de la situation (vidanges des ouvrages réalisées par SERPOL).

Ces valeurs obtenues 6 ans après l'accident sont plus faibles que celles présentées dans le rapport d'expertise en 2010 (360 tonnes pétrole dont 166 tonnes mobilisables) (Höhener et Atteia, 2010b).



Figure 8 : Evolution des volumes de flottant totaux et mobiles et des niveaux piézométriques moyens entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015

La relation entre le battement de la nappe et la hauteur de flottant retrouvée dans les forages est difficilement interprétable. Il faudrait des connaissances précises sur la répartition verticale du pétrole. Cependant, plusieurs hypothèses peuvent être formulées à ce stade. L'élévation du niveau de la nappe permettrait une remobilisation de la phase pure de pétrole partiellement sorbée ou incluse dans les poudingues indurés fissurés situés au-dessus de la phase de flottant (considérant un faible taux d'imprégnation). Ce mécanisme est observé sur de nombreux sites pollués par des hydrocarbures.

Suite à l'augmentation des volumes de flottant constatée en décembre 2014 (Figure 8) en lien avec la remontée de la nappe, il est possible de distinguer une diminution significative des volumes de pétrole pour les mois qui suivent. Cette diminution pourrait être le résultat combiné d'un ré-appauvrissement des pores des poudingues indurés au droit de la zone, mais également d'une dispersion latérale.

En complément de cette remobilisation, pourrait s'ajouter un enrichissement de la phase de flottant par des flux verticaux toujours présents. En effet, comme

présenté dans la Figure 9, il est possible d'observer un léger enrichissement de la phase flottante. Le ratio entre le volume mobile et le volume total est en légère augmentation.



Figure 9 : Evolution du ratio Volume Mobile / Volume Total au cours de l'étude

Bien qu'il existe certainement une dispersion latérale du produit brut, l'évolution de la surface globale du terme source tend à diminuer avec le temps, comme présenté dans la Figure 10 (interpolation par krigeage des mesures d'épaisseurs). Ces résultats sont en accord avec les commentaires du rapport d'Höhener et Atteia (2010b), mais opposés aux conclusions du rapport d'ICF Environnement (2010f), qui prédisait une surface de flottant de 8 hectares pour 2015. Selon nos calculs, considérant des données actualisées et post mesures d'urgence, la surface moyenne entre mai 2014 et juillet 2015 est de 4 hectares  $\pm 0.8$ .



Figure 10 : Evolution de la surface de flottant entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015

La répartition de la surface de flottant en fonction des hauteurs de flottant dans la formation est présentée dans la Figure 11. Ce graphique met en exergue que la majorité de la surface de flottant est liée à la présence d'une fine couche de brut dans la formation cailloutis. En effet, 87% (moyenne annuelle) de la surface de la phase de flottant est liée à la présence d'une phase d'épaisseur inférieure à 5,2 cm dans la formation.



Figure 11 : Evolution de la surface de flottant en fonction de la hauteur de brut entre le 24 avril 2014 et 24 juin 2015

L'évolution de la taille et du volume de phase flottante s'est également accompagnée d'une évolution spatiale. La Figure 12 présente des extrapolations réalisées sur Surfer (interpolation par Krigeage) des hauteurs de flottant en fonction du temps. La présence de flottant a été considérée lorsque la valeur de flottant mesurée dans l'ouvrage était supérieure à 1 cm.



Figure 12 : Evolution des iso-épaisseurs de flottant mesurée entre le 24 avril 2014 et le 28 juillet 2015 (échelle colorimétrique en cm)

En 2010, la phase de flottant recouvrait une surface approximative de 5 hectares, et trois ouvrages présentaient des hauteurs en flottant élevées (Pz34, Pz57 et le Pz36) (cf. Figure 7).

En 2014/2015, la lentille est scindée en deux et représente toujours trois zones préférentiellement impactées, autour des puits précédemment cités :

- Zone n°1 : Phase de flottant rayonnant autour des Pz29 et Pz60, migration Nord/Sud ;
- Zone n°2 : zone du Pz1, migration orientée Est/Ouest ;
- Zone n°3 : zone du Pz41, migration Nord-Est/Sud-Ouest.

Les zones n°1 et n°2 se recoupent pour former une lentille tandis que la zone n°3 forme une lentille isolée en aval hydraulique.

L'évolution des surfaces et des volumes des 2 lentilles en fonction du temps sont présentées dans la Figure 13, respectivement.

INERIS-DRC-15-140314-11194A



Figure 13 : Evolution des volumes et des surfaces de flottant distincts pour la zone 1-2 et 3 entre le 24 avril 2014 et le 24 juin 2015

L'influence de la mesure sur le calcul des volumes et des surfaces est très nettement observable sur la Figure 13. En effet, il est important de rappeler que l'estimation de ces valeurs est directement liée à la précision de l'opérateur et correspond à la date pour laquelle les mesures des hauteurs de flottant dans les ouvrages ont été réalisées. L'utilisation des valeurs de hauteurs de flottant dans des conditions de non-équilibre entre le massif et les piézomètres, suite à une vidange des ouvrages ou suite à une augmentation du niveau de la nappe (cf. Figure 13) pourrait conduire à sur ou sous-estimer les volumes et surfaces calculés. Ainsi les volumes et surfaces autour des mois d'avril, de juillet et de novembre/décembre, sont à considérer avec précaution (vidange des ouvrages et périodes de hautes eaux).
La non-influence constatée de la montée du niveau piézométrique sur la zone 3 pourrait être quant à elle directement liée à la nature du matériau à proximité des piézomètres. En effet, cette mise à l'équilibre entre le puits et le milieu pourrait être le résultat d'une plus grande porosité de la formation et d'une plus faible capacité d'imprégnation.

## 4.4 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS

#### 4.4.1 RESULTATS DE 6 ANS DE SURVEILLANCE DES EAUX SOUTERRAINES

Le pétrole brut du type « Russian express » a été caractérisé en 2009 par ICF Environnement (ICF Environnement, 2009a). Les fractions massiques des composés (BTEX, 1,2,4-TMB,...) et les classes de composés (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques) sont présentées dans la Figure 14.



Figure 14 : Fractions massiques et molaires des composés et classes de composés dans le pétrole « Russian express » déversé en Crau en 2009

Les différents composés présents dans le sol ne migrent pas de façon identique. En effet, leur migration dépend des propriétés physico-chimiques de chaque composé (comportement du polluant). Dans un précédent rapport d'ICF Environnement (ICF Environnement, 2009d), quatre substances avaient été présélectionnées (substances les plus mobiles et/ou toxiques parmi la composition du pétrole) :

- le benzène et l'éthylbenzène pour les BTEX ;
- le n-hexane pour la fraction C5-C10 aliphatique ;
- le benzo(a)pyrène pour les HAP.

Parmi ces substances, le benzène avait été choisi comme traceur de la pollution de par sa mobilité et sa toxicité ce qui est pertinent. Dans le cadre de ce présent document et en lien avec les recommandations des précédents rapports et de l'arrêté préfectoral du 7 avril 2014, nous considérerons également le benzène comme traceur de la pollution, composé étant susceptible d'atteindre le premier des cibles ou enjeux en aval de la zone impactée.

La Figure 15 représente les chroniques de concentrations en benzène ainsi que les niveaux piézométriques des ouvrages Pz6 et Pz7 et Pz11 (en arrière-plan), d'octobre 2009 à juillet 2015. 6 cycles annuels consécutifs de surveillance des eaux souterraines sont ainsi représentés. A noter toutefois, au sein de cette période, une situation en mesure d'urgence et une situation naturelle. Une telle période est considérée comme suffisante pour analyser la dynamique du système et alimenter un modèle numérique.

Les Pz7, Pz6 et Pz11 se situent, respectivement à environ 50, 100 et 200 m en aval de la zone source définie en 2010 et au regard des résultats acquis au cours du projet (cf. Figure 5 pour la localisation des piézomètres).



Figure 15 : Chroniques des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques entre octobre 2009 et juillet 2015 sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11

Il est possible de mettre en exergue plusieurs phases caractéristiques de l'évolution de la pollution de la nappe en aval de la zone source en fonction de l'arrivée de la pollution, du déroulement des interventions et de la dynamique saisonnière de la nappe.

- La première phase représente la mise en charge rapide de la nappe en polluants dissous suite à la rupture du pipeline, suivie par la percée du front de panache en aval jusqu'à l'atteinte d'un maximum en début 2010. Cette avancée coïncide avec la remontée des eaux souterraines à la fin de l'année 2009, confirmant l'influence de la remobilisation. La stabilisation des concentrations est survenue avant la mise en route de la barrière hydraulique, le 9 mars 2010. Au droit du Pz6, il y a même une baisse de concentration liée à la décroissance des niveaux piézométriques avant la mise en route de la barrière que l'on ne retrouve pas sur le Pz7 (cf. Figure 16);
- 2. Ensuite, **une deuxième phase** débute après la mise en route de la barrière hydraulique en aval proche de la zone source, à partir du 9 mars 2010, accompagnée par l'installation progressive d'un dispositif de pompageécrémage au sein de la lentille de flottant qui était en train de s'étendre. La barrière hydraulique intercepte le panache des polluants dissous. Les concentrations en aval chutent rapidement, plus rapidement dans le Pz6 et le Pz7, qui sont situés dans le rayon d'action des pompages de la barrière. Cette diminution peut également être liée à la biodégradation (ICF Environnemnt, 2010e). Dans le Pz11 des concentrations décroissantes en benzène sont détectées jusqu'à février 2011. Ceci s'expliquerait également par l'AN du panache résiduel localisé en aval et hors de portée de la barrière hydraulique. Ces concentrations observées dans les ouvrages diminuent considérablement avec la diminution du niveau piézométrique, pour atteindre des valeurs inférieures aux limites de quantification du laboratoire. Puis, vient la période des hautes eaux hivernales, entre octobre 2011 et mars 2012. La remontée de nappe est associée à un pic temporaire de concentrations de benzène d'environ 70 et 100 µg/L, respectivement dans les Pz7 et Pz6. Dans Pz11, en aval de la barrière hydraulique, une concentration ponctuelle de 1 µg/L a été détectée. Ce scénario se répète en hiver 2013/2014. En février 2014, les concentrations retrouvées sur les Pz6 et 7 sont, respectivement de 22 et 6,4 µg/L, soit plus de 30 fois inférieures à celles rencontrées lors de l'arrivée du flottant en novembre 2009 (cf. Figure 17), une tendance à la baisse des concentrations est ainsi observée ;
- 3. La troisième phase est caractérisée par l'arrêt partiel et complet du système d'écrémage/pompage entre mars et avril 2014. Le retour aux conditions hydrodynamiques naturelles et l'absence du système de dépollution entraînent un léger relarguage de benzène, quantifiable sur le Pz7, situé alors à quelques dizaines de mètres de la lentille (effet rebond). Ce phénomène est généralement observé suite à l'arrêt d'un traitement, c'est un effet rebond, ponctuel. La concentration maximale observée est de 6,4 μg/L. La teneur en benzène varie jusqu'à juin autour de 5 μg/L puis commence à diminuer à partir de juillet. De nouveaux épisodes pluvieux de

septembre à décembre entrainent une remontée de la nappe de près de 3 m, induisant de nouveau un pic de concentration, mais de plus faible amplitude (< 10  $\mu$ g/L) (Figure 18).



Figure 16 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant **la première phase** (août 2009 – mars 2010) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11



Figure 17 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant **la seconde phase** (mars 2010 – avril 2014) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11



Figure 18 : Chronique des concentrations en benzène et des niveaux piézométriques durant **la troisième phase** (avril 2014 – juin 2015) sur les ouvrages Pz6, Pz7 et Pz11

La diminution des concentrations en BTEX, mais également en HAP (résultats présentés en Annexe 5) observée depuis 2010, peut-être la résultante de deux phénomènes simultanés :

- D'un appauvrissement de la fraction massique de ces composés en phase pure et donc d'une diminution de leur solubilité (Loi de Raoult), à la fois dans la phase de flottant, mais également dans les gouttelettes (pétrole résiduel) présentes sous la nappe et dans la zone de battement ;
- D'une AN amplifiée au cours du temps (adaptation du milieu bactérien).

## 4.4.2 HETEROGENEITE VERTICALE DU PANACHE

Dans le cadre du projet, plusieurs campagnes menées par l'INERIS ont été réalisées afin de quantifier les hétérogénéités verticales du panache de contaminants. La méthodologie et les résultats des différentes compagnes seront présentés en détail dans un rapport en cours de réalisation (2016)<sup>1</sup>.

Les campagnes de prélèvement se sont déroulées en :

- Septembre 2014 période de basses eaux ;
- Février 2015 période de hautes eaux ;
- Juin 2015 période de moyennes eaux ;
- Septembre 2015 période de basses eaux.

Les prélèvements ont été effectués sur les piézomètres Pz5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 43, 44, 47 et 50 à plusieurs niveaux (2, 3 voire 4) en fonction de l'épaisseur de colonne d'eau disponible. La Figure 19 présente les concentrations obtenues à

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Projet BIOdéPOL Comparaison entre outils et protocoles d'échantillonnage des eaux souterraines sur le site atelier de la Crau. DRC-15-140314-11768A

différents niveaux de prélèvement pour les Pz6, 43 et 47 en fonction de la lithologie (coupe de forage) pour la campagne de février 2015.



Figure 19 : Profils verticaux de la concentration pour quelques composés (BTEX, HAP) en fonction de la lithologie sur les piézomètres Pz6, Pz43 et Pz47-Prélèvements effectués en février 2015

De façon générale, les concentrations en composés (BTEX/HAP) sont retrouvées dans les 7 premiers mètres de l'aquifère (périodes hautes eaux). Les concentrations retrouvées dans les Pz43 et 47 en benzène, éthylbenzène, m,p-

xylène et naphtalène sont homogènes sur l'ensemble de la colonne d'eau. Ces ouvrages sont de plus faibles profondeurs ( $\approx$ 15 m/sol) et recoupent les couches de cailloutis et plus marginalement, les couches de limons. En comparaison avec le Pz6, qui atteint 25 m/sol, les concentrations retrouvées en naphtalène et en phénanthrène varient en fonction des niveaux de prélèvement (concentration en BTEX < LQ). Ces composés sont retrouvés dans les 8 premiers mètres de la nappe.

Ainsi, selon les données acquises lors de ces campagnes, le front de pollution se déplacerait essentiellement dans l'aquifère des Cailloutis de la Crau. Cette observation est cohérente au regard du retour d'expérience disponible vis-à-vis des pollutions impliquant majoritairement des substances moins denses que l'eau en phase pure. En effet, le benzène par exemple, dont la densité est inférieure à 1 en phase pure, a tendance à migrer en surface au sein de la phase flottante et le benzène émis sous forme dissoute reste dans cette partie superficielle de la nappe.

Les campagnes réalisées ont permis de valider ce constat à différentes périodes sur le site particulier de la Crau (cf. rapport spécifique).

# 5. <u>REALISATION DU MODELE HYDROGEOLOGIQUE</u>

# 5.1 LOGICIELS UTILISES

Au regard des éléments disponibles, des objectifs du modèle, l'INERIS a fait le choix de développer un modèle numérique en 3D (pour tenir compte de variations des données d'entrée dans l'espace). Les logiciels employés dans le cadre de cette modélisation sont :

- Pour la simulation des écoulements, le logiciel MODFLOW 2000 (module hydrodynamique développé par l'U.S. Geological Survey (McDonald et Harbaugh, 1988);
- Pour le transport réactif des polluants, le logiciel RT3D. Ce logiciel permet en effet d'intégrer la biodégradation multi-accepteurs d'électrons. Il a été développé par Battelle Pacific Northwest National Laboratory à partir de MT3DMS.

Ces outils numériques utilisent la méthode de résolution des différences finies. Ils fonctionnent selon une approche découplée. Les données de sortie issues du module d'écoulement MODFLOW (profil des isopièzes et calcul des vitesses) sont utilisées comme données d'entrée par le module de transport et de réaction RT3D. Ces outils sont associés sous l'interface graphique GMS (Groundwater Modeling System, version 10.0, 2014) développée par le laboratoire d'Infographie de l'Université Brigham Young (USA).

## 5.2 MODELISATION DES ECOULEMENTS SOUTERRAINS

#### 5.2.1 DONNEES D'ENTREE

#### 5.2.1.1 GEOMETRIE DU SYSTEME

Le modèle numérique est un modèle tridimensionnel maillé, couvrant une superficie de 660 hectares et comportant environ 66 500 éléments. Les mailles ont été affinées au droit de la zone de déversement et au droit des ouvrages recensés. Chaque maille représente en moyenne une superficie de 100 m<sup>2</sup> (10x10 m).

Au vu des donnes géologiques et hydrogéologiques disponibles fournies par les études précédentes et en considérant les études complémentaires (données géophysiques) menées dans le cadre du projet BIOdéPOL, le modèle numérique réalisé est constitué de 2 couches, de haut en bas :

- L'aquifère des Cailloutis de la Crau est représenté par une seule couche.
  L'altitude de la surface du sol (topographie) a été déterminée par interpolation à partir des résultats du géoréférencement des 77 ouvrages présents sur la zone d'étude. Aux extrémités du domaine modélisé et en l'absence de sondages, la carte topographique au 1/25 000éme a été utilisée. La base des cailloutis a été interpolée par krigeage à partir de l'ensemble des données de reconnaissances géologiques et de géophysiques acquises. L'épaisseur de cet aquifère varie de 4 à 25 m ;
- La formation anté-cailloutis, aquifère sablo-limono-gréseux, a été représentée par une seconde couche. La délimitation de la base de cette couche a été interpolée également à partir des reconnaissances

géologiques et géophysiques. L'épaisseur de cet aquifère varie de 2 à 23 m.

Le mur de la formation anté-cailloutis (aquifère sablo-limono-gréseux) correspond au toit du substratum marneux. Cette dernière formation considérée comme imperméable constitue le mur du système aquifère multicouches considéré dans cette modélisation. La prospection géophysique a pu montrer la présence de ce faciès marneux au-delà de 48 m de profondeur (par rapport au sol), limite physique de la méthode utilisée.

Les points de reconnaissances géologiques et les transects géophysiques utilisés pour reconstruire la stratigraphie du domaine modélisé sont ceux présentés précédemment dans la Figure 4 et la Figure 5, respectivement.

Les limites du domaine de calcul ainsi que le maillage sont représentés en Figure 20 et une vue du modèle en 3D en Figure 21.



Figure 20 : Géométrie et maillage du modèle en plan



Figure 21 : Géométrie en 3D du modèle et conditions aux limites (flèche pour le sens d'écoulement)

Les cartes simulées des isohypses de la surface du sol, du mur de la couche « Cailloutis » pour la couche n°1 et « Anté-cailloutis » pour la couche n°2, sont présentées en Annexe 7.

#### 5.2.1.2 CONDITIONS AUX LIMITES

Le modèle numérique d'écoulement comprend les conditions aux limites suivantes (cf. Figure 21) :

- Limite amont : Limite à potentiel variable imposé, extrapolée à partir des cartes piézométriques réalisées lors des campagnes hebdomadaires par ECOGEOSAFE (ce type de limite se traduit par une valeur piézométrique de la nappe fixée par l'utilisateur) ;
- Limite aval : Limite à potentiel variable imposé, également extrapolée à partir des cartes piézométriques réalisées lors des campagnes hebdomadaires par ECOGEOSAFE ;
- Limite latérale Ouest : Limite à flux nul ;
- Limite latérale Est : Limite à flux nul.

Le domaine modélisé a été choisi suffisamment étendu pour que les conditions aux limites imposées soient suffisamment éloignées de la zone d'étude et ainsi s'affranchir des effets de bord.

#### 5.2.1.3 RECHARGE DE LA NAPPE

La recharge de la nappe est assurée :

- > d'une part, par l'infiltration des pluies ;
- d'autre part, par des infiltrations d'eaux de surface. L'une des spécificités du territoire Durance, Crau et Camargue énoncées dans le SDAGE RMC est que la nappe de la Crau est en relation avec les canaux d'irrigation.

Dans le bilan moyen, les eaux de surface infiltrées représenteraient plus des deux tiers de l'alimentation de la nappe de la Crau, au bénéfice des utilisateurs situés en aval : eau potable, usage agricole (fort développement de l'arboriculture ces dernières années), usage industriel.

Les zones de recharge concernées par l'apport des eaux de surface se situent hors du domaine modélisé. L'influence et l'importance de cette recharge sont indirectement intégrées dans les conditions aux limites « Amont » et « Aval » introduites dans le modèle. Les évolutions dans le temps sont prises en compte via un modèle transitoire intégrant sur une année les fluctuations du niveau piézométrique de la nappe de la Crau.

Pour ce qui est de la recharge liée aux précipitations, trois valeurs moyennes de pluie efficace peuvent être retrouvées dans la littérature :

- 102 mm/an (BRGM, 1995) (hypothèse de calcul de 1982) ;
- 63 mm/an (BRGM, 1995 modèle Gardenia);
- 69,1 mm/an (Ginger, 2009), hypothèse de calcul sur la période 1997-2007).

De même que pour la recharge liée à l'irrigation, l'influence des pluies efficaces sur la recharge du système est intégrée indirectement dans les conditions aux limites « Amont » et « Aval » (piézométrie mesurée pour plusieurs cycles hydrologiques).

## 5.2.1.4 POINTS DE PRELEVEMENTS

Il existe un très grand nombre de points de prélèvements de la nappe de la Crau selon le rapport ICF Environnement (ICF Environnement, 2009d) pour des usages variés (domestiques, AEP, incendie, agricole, industriel,...). Bien que ces points de prélèvement puissent avoir une influence directe sur le niveau de la nappe de la Crau, ils se situent tous hors du domaine modélisé.

## 5.2.1.5 PARAMETRES DE CALAGE HYDRODYNAMIQUES

Les coefficients de perméabilité, permettant de simuler le phénomène de convection ou d'advection, ont été initialement fixés en considérant à la fois les résultats des essais de pompage réalisés par ICF Environnement au droit des puits P1 et P2, mais également en considérant les résultats de l'étude MARTCRAU menée par le BRGM en 1995. Selon cette dernière, les perméabilités simulées sont comprises entre 4.10<sup>-5</sup> et 1,6.10<sup>-2</sup> m/s pour l'ensemble de la nappe de la Crau, et seraient comprises entre 2.10<sup>-5</sup> et 4.10<sup>-3</sup> m/s pour la zone concernée par cette étude (Annexe 8).

Les essais de pompage réalisés par ICF Environnement en 2009 sur site (ICF Environnement, 2009d) mettent en évidence une perméabilité comprise entre 5 et 6.10<sup>-4</sup> m/s, valeurs calculées à partir d'une épaisseur mouillée de 3 m.

Pour la couche des formations anté-cailloutis, la perméabilité verticale a été considérée dix fois plus faible que les perméabilités longitudinales et transversales, afin de tenir compte de l'alternance des couches limoneuses, sableuses et gréseuses.

Dans le rapport d'ICF Environnement (2012), la valeur de la porosité totale utilisée dans la modélisation est de 28%. Selon l'expertise réalisée par Höhener (2010a),

cette valeur serait trop élevée en raison de la nature cimentée du poudingue et par le fait que la cimentation serait plus importante en profondeur. Höhener propose une valeur de 20% issue du calage pour déterminer la masse de flottant. Afin de conserver une certaine homogénéité avec les études précédentes, nous considérons la porosité totale de la couche « Cailloutis » de 20%. La porosité totale de la couche « anté-cailloutis » a été fixée à 15%.

#### 5.3 SIMULATIONS HYDRODYNAMIQUES

#### 5.3.1 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE

La première étape d'une modélisation hydrodynamique (simulation des écoulements souterrains) repose sur le calage des niveaux piézométriques calculés par rapport à ceux mesurés en régime permanent. Ce régime est en réalité un régime pseudo-permanent, car le régime permanent *sensus stricto* n'existe pas en conditions naturelles. Cette étape permet de simuler la fonction transmissive du système et a pour objectifs :

a. de vérifier le comportement numérique du modèle (la convergence) ;

b. de valider le choix des conditions aux limites ;

- c. de préciser les choix des paramètres hydrodynamiques ;
- d. de procéder à un ajustement le cas échéant.

Dans un second temps, lorsque les données d'entrée disponibles sont suffisantes, le calage en régime transitoire est réalisé. Cette seconde étape permet de simuler la fonction capacitive du système. Si cela s'avère nécessaire, cette étape peut également conduire à modifier le calage réalisé en régime pseudo-permanent.

#### Choix du régime permanent de référence

Nous disposons de données piézométriques mensuelles depuis le 11 novembre 2009 comme présentées par la Figure 6. Cependant, dans le cadre de ce modèle, nous nous baserons essentiellement sur les données post-arrêt des systèmes de pompage et d'écrémage. En effet, le présent modèle se doit d'intégrer les conditions hydrodynamiques naturelles de la zone d'étude.

Dans le cas présent, l'utilisation des données piézométriques du 20 août 2014 a permis un calage en régime pseudo-permanent en basses eaux (situation stable et associée à une période d'étiage).

#### Choix du régime transitoire de référence

En considérant les données précédemment acquises depuis 2009, il est possible de corréler positivement la pluviométrie aux niveaux piézométriques enregistrés, comme illustrés par la Figure 6.

De plus, cette chronique obtenue dans le cadre du projet BIOdéPOL semble représentative des conditions pluviométriques annuelles observées lors de ces 20 dernières années. En effet, selon l'étude de Ginger pour le SYMCRAU (2009), le régime annuel des pluies sur la plaine de la Crau est marqué par trois périodes (observations entre 1992 et 2007) :

- Janvier à mai : période de pluviométrie moyenne ;

- Juin à août : période de pluviométrie faible ;
- Septembre à décembre : période de pluviométrie importante avec les plus forts cumuls durant l'automne.

Ces tendances généralisées sont observables sur les périodes 2009/2012 et 2014/2015, exception faite pour l'année 2013 qui est marquée par de très faibles précipitations.

Ainsi, pour le régime transitoire, nous utiliserons la chronique piézométrique annuelle enregistrée dans le cadre de ce projet, du 6 mai 2014 au 9 avril 2015, en raison de la représentativité des tendances pluviométriques mensuelles observées sur plus de 20 ans, mais considérant également que notre modèle doit tenir compte des conditions hydrodynamiques naturelles de la zone d'étude (postérieure à l'arrêt de la barrière hydraulique qui perturbait les écoulements naturels) (cf. Figure 22).

De plus, nous considérerons les variations mensuelles des niveaux piézométriques pour définir les conditions aux limites « Amont » et « Aval » en fonction du temps. Ce cycle est utilisé comme cycle de référence pour estimer l'évolution du panache sur plusieurs années.



Figure 22 : Chronique piézométrique utilisée comme référence dans le modèle transitoire (mai 2014 – avril 2015)

#### 5.3.2 PROCEDURE DE CALAGE ET SIMULATIONS

La phase de calage consiste à vérifier que le modèle créé à l'aide du jeu de données acquis restitue les champs piézométriques mesurés au droit du site (17 ouvrages de calage retenus en dehors de la zone source marquée par la présence éventuelle de flottant).

Le programme PEST (Parameter ESTimation), intégré à GMS, a été utilisé pour caler les perméabilités sur le domaine modélisé à l'aide d'une procédure

INERIS-DRC-15-140314-11194A

automatisée. Dans PEST, la fonction objective est la somme des carrés des différences pondérées entre les résultats observés et les résultats simulés (valeurs piézométriques). Le poids des observations est calculé d'ordinaire comme inversement proportionnel à l'écart-type des observations. Une approche multipoints (*pilot points*) a été utilisée (à l'aide de 197 points définis sur la zone d'étude).

En régime permanent, considéré comme stabilisé, le calage des charges observées par rapport aux charges simulées est obtenu en ajustant le paramètre de perméabilité horizontale  $K_{xy}$  de la couche 1, la perméabilité de la couche 2 étant fixée à 1 x 10<sup>-6</sup> (Castany et Margat, 1977). Initialement, le modèle a été calé sur les hauteurs piézométriques de la campagne du 20 août 2014, campagne présentant le régime de basses eaux. A cette date, le régime d'écoulement de la nappe est considéré comme pseudo-permanent.

L'anisotropie verticale (K<sub>horizontal</sub>/K<sub>vertical</sub>) a été fixée à 8 par considération des résultats des essais d'infiltration verticale sur des poudingues indurés (ICF Environnement, 2009c) et des perméabilités horizontales moyennes (cf. § 5.2.2).

En régime transitoire, plusieurs simulations ont été réalisées pour affiner les distributions des paramètres hydrodynamiques et tester la sensibilité du modèle. Ces simulations doivent normalement permettre de procéder au calage des valeurs de coefficient d'emmagasinement (S)<sup>2</sup>. Des valeurs de  $5.10^{-2}$  ont été retenues pour la couche 1 avant calage. Ces valeurs sont comprises entre  $10^{-2}$  et  $6,5.10^{-2}$  selon la littérature sur le secteur d'étude (Ginger, 2009). Pour la couche 2, une valeur de  $1.10^{-4}$  a été retenue avant calage.

Le calage des coefficients d'emmagasinement a également été effectué avec le programme PEST, par une approche multipoints. Le nombre de points a été affiné, et 19 points ont été considérés pour tenir compte de la durée des calculs (d'ores et déjà supérieure à 24h).

## 5.3.3 RESULTATS ET COMMENTAIRES

## 5.3.3.1 CALAGE EN REGIME PERMANENT

Le calage automatique des perméabilités, en utilisant les données piézométriques du 20 août 2014, a permis d'aboutir au champ de perméabilité final (à partir de 197 points), présenté en Figure 23.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ce paramètre indique la compressibilité du milieu qui peut stocker de l'eau temporairement. En nappe libre, comme c'est le cas ici, l'emmagasinement est équivalent à la porosité efficace.



Figure 23 : Champ des perméabilités retenues dans le modèle en régime pseudopermanent (perméabilités exprimées en m/j)

Tableau 3 : Statistique descriptive des 197	7 perméabilités calibrées (	(m/jour)
---	-----------------------------	----------

Minimum	0, 10
1er quartile	6,53
Médiane	34,00
3ième quartile	549,01
Maximum	2000,00
Moyenne géométrique	37,77
Moyenne harmonique	0,44

Les valeurs des perméabilités modélisées sont comprises entre 2,2.10<sup>-2</sup> et 1.10<sup>-6</sup> m/s (cf. Tableau 3). Les plus fortes valeurs sont principalement concentrées en bordure du modèle tandis que les plus faibles valeurs sont principalement localisées dans la zone d'étude (où les essais de nappe ont été réalisés). La moyenne géométrique est de 4.10<sup>-4</sup> m/s ce qui correspond aux valeurs retrouvées dans la zone de l'accident. Le premier quartile est de 7.10<sup>-5</sup> m/s, la médiane de 3,8.10<sup>-4</sup> m/s et le troisième quartile de 6.10<sup>-3</sup> m/s. Ces valeurs appartiennent au domaine de variation considéré dans l'étude Régionale MARTCRAU, réalisée par le BRGM en 1995. Elles sont également cohérentes au regard des valeurs obtenues à partir des essais de pompage longue durée réalisés par ICF Environnement en 2009 (4.10<sup>-5</sup> et 1,6.10<sup>-2</sup> m/s) (ICF Environnement, 2009c).

Les piézométries ou charges hydrauliques obtenues sont présentées comme suit :

- Carte piézométrique simulée (cf. Figure 24) ;
- Variations entre les charges calculées et mesurées ou observées sur les 17 points de calages (cf. Tableau 4 et Figure 24) ;

- Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées (cf. Figure 25).



Figure 24 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent Carte piézométrique simulée et écart entre le calcul et la mesure. Barre verte = différence entre la valeur calculée et mesurée <10 cm. Barre jaune = différence entre la valeur calculée et mesurée <20 cm

	•		
	Charge observée	Charge calculée	Ecart charge observée - calculée (m)
PZ4	7,71	7,732	-0,022
PZ5	7,18	7,145	0,035
PZ6	5,8	5,748	0,052
PZ7	6,19	6,236	-0,046
PZ8	8,24	8,208	0,032
PZ9	5,06	5,028	0,032
PZ10	4,61	4,642	-0,032
PZ11	4,64	4,693	-0,053
PZ12	5,51	5,482	0,028
PZ13	5,44	5,507	-0,067
PZ14	6,99	6,962	0,028
PZ17	7,53	7,532	-0,002
Pz100	3,36	3,329	0,031
Pz101	3,13	3,114	0,016
Pz102	3,03	3,068	-0,038
Pz103	4,28	4,271	0,009
Pz104	2,66	2,836	-0,176
		Moyenne	-0,010
		Ecart type	0,054

Tableau 4 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanentcharges calculées et observées



Figure 25 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées

On observe un écart moyen entre les charges mesurées et calculées de 10 cm. Les écarts sont compris entre 2 mm (Pz17) et 17,6 cm (Pz104) avec un écart-type de 5 cm.

#### Calcul du gradient hydraulique au droit de la zone d'étude

Les points de références pour calculer les gradients au droit de la zone d'étude sont présentés en Annexe 9. Les gradients hydrauliques calculés à partir de la simulation pour le 20 août 2014 sont relativement constants, ils varient entre 3,6 et 6,8 ‰. Ces valeurs relativement élevées du gradient hydraulique peuvent être liées, au regard des éléments disponibles concernant les épaisseurs des horizons présents, à la faible épaisseur de la nappe des cailloutis dans cette zone (< 4m en « basses eaux ») et/ou à une diminution de la perméabilité. En aval, l'épaisseur est plus importante et les gradients hydrauliques sont plus faibles.

#### Vitesse des écoulements au droit de la zone d'étude

Les vitesses d'écoulement calculées par le modèle sont la résultante d'un bilan de flux dans les trois directions multiplié par la porosité totale du système. La figure ci-après présente le champ des vitesses d'écoulement au pourtour de la zone accidentée. Les vitesses d'écoulement calculées varient de 0,3 m/j à 2 m/j (Figure 26), recoupant la valeur moyenne affichée par ICF Environnement lors des essais de traçage (1,4 m/j).



Figure 26 : Vitesses des écoulements simulées au droit de la zone d'étude (régime pseudo-permanent en basses eaux pour le 20 août 2014)

## 5.3.3.2 CALAGE EN REGIME TRANSITOIRE

Le calage en régime transitoire a permis de définir des valeurs de coefficients d'emmagasinement, à partir de ses chroniques piézométriques de l'année 2014/2015 (chronique piézométrique annuelle enregistrée dans le cadre de ce projet, du 6 mai 2014 au 9 avril 2015). Le champ des coefficients d'emmagasinement est présenté ci-après. En nappe libre, ce paramètre est équivalent à la porosité efficace.



Figure 27 : Champs des coefficients d'emmagasinement retenus dans le modèle en régime transitoire

Les valeurs obtenues par le modèle numérique sont très faibles, comprises entre 4.10<sup>-3</sup> et 3,4.10<sup>-5</sup>. Ces résultats traduisent une faible capacité à stocker l'eau, généralement associé à une nappe captive.

Ces valeurs sont plus faibles que celles proposées antérieurement dans MARTCRAU et dans le rapport de Ginger (2009) (1 à 18 %). Il est cependant important de rappeler que ces études ont été conduites à une échelle régionale.

Un essai de traçage réalisé par ICF sur la zone de l'accident donné une valeur de l'ordre de 15% (ICF Environnement, 2009d), l'expertise qui a suivi proposait une valeur de 10 %.

Dans le cadre du modèle réalisé, la procédure de calage en régime transitoire n'a pas permis de retenir une valeur de 10 à 15%. Les résultats des essais de calage en régime transitoire sont présentés ci-après de la manière suivante :

- Niveaux piézométriques calculés et mesurés en fonction du temps (Figure 28);
- Variations entre les charges calculées et mesurées en fonction des chroniques piézométriques (Annexe 10) ;
- Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées par piézomètres en fonction du temps (Figure 29).



Figure 28 : Niveaux piézométriques observés et calculés en régime transitoire. Les courbes représentent les valeurs calculées. Les points représentent les valeurs observées. Barre verte = différence entre la valeur calculée et mesurée <10 cm. Barre jaune = différence entre la valeur calculée et mesurée <20 cm. Barre rouge = différence entre la valeur calculée et mesurée >20 cm.



Figure 29 : Résultats du calage hydrodynamique en régime transitoire Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées

Le modèle simule très convenablement l'évolution de la piézométrie bien que des écarts importants soient à signaler entre les valeurs observées et les valeurs simulées aux mois de janvier et de février 2015 pour quelques ouvrages (Pz9, 11, 13, 101 et 104). Ces différences ponctuelles peuvent être attribuées à une augmentation rapide du niveau de la nappe difficile à simuler lorsque l'on s'intéresse à une période plus large que ce phénomène (plus de 2 m en un mois).

Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées sont principalement concentrées autour de la valeur quasi-nulle comme présentée dans la Figure 30, avec une moyenne de -0,022 m. La moyenne des écarts par piézomètre varie de 7 cm (Pz103) à 23 cm (Pz104).



Figure 30 : Histogramme des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs observées sur l'ensemble des ouvrages (17) sur 12 mois (220 données)

Au final, ces résultats indiquent une bonne corrélation entre charges observées et calculées. Cependant, cette simulation est liée à un paramètre emmagasinement (ou porosité efficace) sous estimé au regard des valeurs proposées dans la littérature (à l'échelle de la Crau et de la zone d'étude). Ce constat nous a amené comme indiqué par la suite à privilégier des simulations en régime permanent.

#### Calcul du gradient hydraulique au droit de la zone d'étude

Les gradients hydrauliques, minimums et maximums, calculés à partir du modèle numérique en régime transitoire sont présentés dans le Tableau 5.

	Valeurs minimales	Valeurs maximales	Moyenne
05/06/2014	0,0044	0,0058	0,0050
06/05/2014	0,0046	0,0057	0,0051
07/09/2014	0,0046	0,0056	0,0051
08/06/2014	0,0045	0,0055	0,0050
08/20/2014	0,0046	0,0056	0,0050
09/03/2014	0,0045	0,0055	0,0050
10/08/2014	0,0049	0,0056	0,0052
11/05/2014	0,0047	0,0056	0,0051
12/03/2014	0,0053	0,0065	0,0059
01/08/2015	0,0036	0,0050	0,0043
02/11/2015	0,0038	0,0063	0,0047
03/11/2015	0,0041	0,0054	0,0048
04/09/2015	0,0042	0,0055	0,0048

Tableau 5 : Gradients calculés en régime transitoire

Les gradients hydrauliques calculés à partir de plusieurs transects représentés en Annexe 9, sur la période simulée, varient entre 3,6 et 6,8‰. Les gradients observés en basses eaux (période août 2014) sont en moyenne légèrement plus élevés (5‰) par comparaison avec les gradients hydrauliques des hautes eaux (4,7‰). Ces valeurs restent similaires avec celles calculées dans le modèle en régime permanent, traduisant l'influence limitée de la fonction capacitive du réservoir sur le gradient hydraulique pour la période considérée.

# 6. MODELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANTS

Au regard des résultats qui précédent concernant la simulation en régime transitoire, la sous estimation des coefficients d'emmagasinement et l'influence limitée de la fonction capacitive du réservoir sur le gradient hydraulique, le choix a été fait de privilégier des simulations en régime permanent, négligeant ainsi la fonction capacitive du réservoir.

Toutefois, afin d'intégrer l'influence du battement de la nappe sur le système étudié et le transfert, les simulations de transport ont été réalisées en considérant deux conditions hydrodynamiques distinctes :

- un régime pseudo-permanent en basses eaux (20 août 2014) ;
- un régime pseudo-permanent en hautes eaux (11 février 2015).

Le calage des perméabilités en hautes eaux a été réalisé en suivant la même procédure que celle décrite pour le calage des perméabilités en basses eaux (cf. méthodologie présentée en 5.3.3.1). Les résultats de ce calage sont présentés en Annexe 11.

Les deux situations considérées à partir de ces deux dates conduisent à traiter les deux situations limites liées aux variations des conditions naturelles d'écoulement (conduisant à des évolutions au cours du temps ou dans l'espace du relarguage et de la convection ou advection qui est le principal moteur du transfert de polluants).

Le logiciel MODPATH (intégré à GMS) a été employé afin d'illustrer l'influence de ces deux situations sur la trajectoire de particules dissoutes (molécules d'eau issues de la zone source) (Figure 31).



Figure 31 : Simulations par MODPATH de la trajectoire de particules dissoutes créées en bordure du terme source selon deux modèles hydrodynamiques pour deux régimes pseudo-permanents en basses et en hautes eaux

Bien que le modèle « hautes eaux » admette des valeurs de perméabilités similaires (cf. Annexe 11) au modèle « basses eaux », les trajectoires des particules dissoutes, créées en bordure du terme source, sont différentes. Ce résultat illustre deux situations maximales et permet de borner l'étude. La situation réelle se trouverait entre ces deux modèles hydrodynamiques (alternance entre les modèles hydrodynamiques calés en basses et en hautes eaux).

Pour la suite du rapport, nous utiliserons les terminologies suivantes :

- <u>modèle « basses eaux »</u> pour modèle numérique simulant le transport de contaminants en considérant le modèle hydrodynamique calé sur les

données piézométriques du 20 août 2014 (régime pseudo-permanent en basses eaux) ;

 <u>modèle « hautes eaux »</u> pour modèle numérique simulant le transport de contaminants en considérant le modèle hydrodynamique calé sur les données piézométriques du 11 février 2015 (régime pseudo-permanent en hautes eaux).

De même, l'influence du battement de la nappe sur l'émission des contaminants sera intégrée en faisant varier les concentrations du terme source au cours du temps (source « **finie** »). La démarche et les méthodes de calcul pour estimer le terme source en régime transitoire sont précisées dans les sections qui suivent.

## 6.1 DONNEES D'ENTREE

## 6.1.1 CHOIX DU POLLUANT

La modélisation est basée essentiellement sur la simulation du transfert du benzène hors de la zone accidentée. En effet, l'arrêté préfectoral<sup>3</sup> du 7 avril 2014 encadrant la gestion post-accidentelle prévoit que les mesures mises en place, consistent à s'assurer que la concentration en benzène dans l'eau reste toujours inférieure à 1  $\mu$ g/L à une distance de 800 m à l'aval du point de rupture. Ce même arrêté définit des valeurs limites pour lesquelles tout dépassement entrainerait la mise en place d'actions correctives :

- Etape 1 : Démarrage d'une unité mobile d'injection de nutriments ou diffuseurs passifs installés dans les puits (bio-stimulation des lignes piézométriques impactées) ;
- Etape 2 : Remise en service de la barrière hydraulique dans un second temps si la bio-stimulation n'est pas suffisante.

Le tableau ci-après présente les valeurs de références et limites.

Piézomètres	Distance en aval (m)	Valeur de référence (µg/L de benzène)	Valeur limite (µg/L de benzène)
Pz 10 à Pz 13	200	500	
Pz 100 à Pz 103 (points de contrôle)	500	20	60
Pz 104 (point de conformité)	800	1	20

Tableau 6 : Valeurs de référence et valeurs	s limites définies par l'arrêté préfectoral
du 7 a	vril 2014

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Arrêté préfectoral complémentaire prescrivant à la Société du Pipeline Sud-Européen les mesures à mettre en œuvre suite à la rupture de son pipeline de 40 pouces sur la commune de Saint-Martin-de-Crau, faisant référence à la réalisation du projet BIOdéPOL.

### 6.1.2 EVOLUTION DE LA POLLUTION AU SEIN DE LA NAPPE

Les principaux mécanismes physiques et paramètres associés à la propagation des polluants dans un aquifère sont décrits ci-dessous.

	Mécanismes physiques	Paramètres associés
Terme source	Dissolution	Solubilité / Volume / Composition / Battement de la nappe
Ŧ	Convection	Coefficients de perméabilité K
acti	Convection	Porosité efficace $n_{\rm e}$ ou cinématique $\omega$
u 8		Coefficients de dispersivité
t nc	Dispersion	longitudinale $\alpha_L$
Dor	mécanique	Coefficient de dispersivité
lsu	dsu	transversale $\alpha_T$
Tra	Diffusion moléculaire	Coefficient de diffusion moléculaire D
iii	Volatilisation	Constante d'Henry, Pression de
act	Volatilisation	vapeur saturante
Ré	Sorption	Coefficient de partage sol-eau K <sub>d</sub>
ort		Constantes de biodégradation multi-
dst	Biodégradation	accepteurs d'électrons /
rar		Concentration en accepteurs
F		d'électrons

Tableau 7 : Mécanismes physiques et paramètres associés à la propagation des
polluants dans la nappe

#### 6.1.2.1 TERME SOURCE

Le dimensionnement du terme source et l'estimation du flux d'hydrocarbures en sortie ou relarguage à considérer sont des éléments essentiels pour assurer la représentativité du modèle. Le modèle doit donc intégrer au mieux les conditions actuelles après arrêt du pompage/écrémage (début du modèle : mai 2014) et doit prendre en compte :

- L'évolution du terme source depuis novembre 2009, période au cours de laquelle des premiers niveaux de flottant ont été mesurés – Evolution spatiale, mais également qualitative de la phase de flottant (appauvrissement du pétrole brut pour le cas des composés très solubles);
- L'influence du battement de la nappe sur l'émission en composés (cf. Figure 15).

Le terme source, à savoir le volume de pétrole contribuant à l'émission des hydrocarbures dans la nappe, à la date de 6 mai 2014 peut être envisagé comme la somme des composantes suivantes (plusieurs termes sources) :

**Volume du Terme source** = Volume de pétrole en phase flottante + Volume de pétrole sorbé en zone saturée + Volume de pétrole sorbé en zone de battement

## > Estimation actuelle du Volume de pétrole en phase flottante

Les calculs de volumes effectués dans le cadre du projet, suite aux relevés mensuels des hauteurs de flottant, nous donnent une valeur moyenne (moyenne sur 9 points) de l'ordre de 227 m<sup>3</sup> de phase flottante. Nous considérerons donc ce volume pour l'estimation du flux d'hydrocarbures.

Comme présenté en Figure 12 (surface de flottant) à la date du 6 mai 2014, la phase de flottant est divisée en deux zones. Le suivi des hauteurs de pétrole dans les ouvrages au cours de l'année a permis de montrer la présence de deux zones distinctes. Ceci conduit à intégrer la surface des lentilles de flottant au modèle numérique. Nous considérerons donc 2 lentilles de flottant. La surface de la phase flottante évolue dans l'année. Afin de nous placer dans un contexte majorant, nous intégrerons les surfaces maximales de flottant observées depuis l'arrêt du traitement dans la période 2014/2015 pour ces deux zones.

#### Estimation actuelle du Volume de Pétrole sorbé en zone saturée et en zone de battement

La surface initiale impactée par la phase de flottant en 2009 était de 5 hectares. 6 ans après, la phase de flottant est approximativement de 4 hectares. Autre élément, le volume estimé en 2010 était de 420 m<sup>3</sup> (Höhener et Atteia, 2010b). A ce volume, on doit retrancher 37 m<sup>3</sup> qui ont été extraits par pompage et écrémage (estimation réalisée par SERPOL). Ainsi, en 2014/2015, nous devrions retrouver de l'ordre de 380 m<sup>3</sup> de pétrole en phase flottante. Or, selon notre précédente estimation (cf. 4.3.3), en utilisant la même démarche de calcul que les auteurs précédemment cités, nous avons calculé un volume de 230 m<sup>3</sup> de pétrole (mobile + résiduel), soit une différence de 150 m<sup>3</sup> entre 2010 et 2015. En considérant ces valeurs, il est possible donc d'admettre qu'une grande partie du pétrole (150 m<sup>3</sup>) n'est plus visible aujourd'hui sous forme de flottant.

Bien que l'AN soit largement initiée, il est difficile de considérer la biodégradation, la dissolution et la volatilisation comme responsables d'une disparition de 150 m<sup>3</sup> de phase pure de pétrole. Ainsi l'hypothèse faite dans la présente étude est que ce volume de pétrole est toujours piégé dans les fissures/pores sur une surface égale à la zone initialement souillée en 2010 (cf. Figure 7).

En considérant les chroniques piézométriques depuis novembre 2009 et le comportement ductile et flottant de la phase pure de pétrole, il est possible qu'une partie du pétrole se trouve depuis décembre 2012 continuellement sous les eaux (cf. Figure 32). En effet, la diminution du niveau de la nappe observée de juin 2012 à décembre 2013 a pu entrainer une phase de produit pur vers des niveaux plus bas (0,5 m/niveau bas moyen) et piéger une partie lors de sa remontée en janvier 2014.

De même, une partie des hydrocarbures manquants peuvent être présent dans la zone de battement (« *smear zone* »). Cette zone, contrairement à la précédente, est en contact avec la nappe au gré de l'évolution saisonnière du niveau piézométrique. La zone de battement comprend un léchage du massif sur près de 3 m (écarts entre les niveaux bas et hauts de la nappe). Ceci pourrait ainsi expliquer les pics de concentration observés lors de l'élévation du niveau de la nappe.

Pour ce qui concerne ces 150 m<sup>3</sup>, en admettant l'hypothèse d'une imprégnation homogène du pétrole, nous obtenons donc pour une surface de 40 700 m<sup>2</sup> (surface recouverte par du flottant à la date du 28 juillet 2010 – cf. Figure 7).

Ce volume se répartit ainsi :

- Un volume de ≈ 22 m<sup>3</sup> de pétrole en zone saturée depuis janvier 2014 (de l'ordre de 14 % de 150 m<sup>34</sup>);
- Un volume de ≈130 m<sup>3</sup> de pétrole en zone de battement de nappe (de l'ordre de 86 % de 150 m<sup>3</sup>).



Figure 32 : Suivi piézométrique de la nappe entre 2009 et 2015. Niveaux piézométriques en hautes et basses eaux et niveau le plus bas enregistré pour le piézomètre Pz10

Estimations des flux de contaminants pour les différents termes sources au <u>6 mai 2014</u>

En fonction du terme source considéré (pétrole en phase flottante, sorbé en zone saturée ou en zone non saturée en période de basses eaux), plusieurs cas de figure se présentent que nous reprenons par la suite sous le terme de « niveau » :

- Niveau 0 = Pétrole dans la zone saturée (nappe). Ce pétrole est constamment en contact avec l'eau depuis avril/mai 2013 (Figure 32);
- Niveau 1 = Pétrole piégé dans la zone de battement. On admet en fonction du suivi piézométrique réalisé depuis 2009, que pour la période de référence (mai 2014 à avril 2015), le niveau de la nappe est supérieur à la moyenne des basses eaux pendant 5 mois de l'année (novembre à mars)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Calculé considérant le rapport entre :

<sup>-</sup> la différence entre « niveaux basses eaux » et « niveaux le plus bas enregistré », ce qui donne une épaisseur de 0,5 m ;

<sup>-</sup> la somme de ce niveau dénoyé (0,5 m) et le battement moyen (3 m), ce qui donne 3,5 m.

(Figure 32). Nous considérons donc une dissolution effective de ce terme source 5 mois sur 12 ;

- Niveau 2 = Pétrole en phase flottante - phase de pétrole constamment en contact avec le toit de la nappe, en basses comme en hautes eaux.

Les différentes configurations des termes sources sont présentées dans le schéma de principe de la méthodologie mise en œuvre (cf. Figure 33).



Figure 33 : Schéma de principe de la méthodologie mise en œuvre pour estimer l'émission en benzène en considérant plusieurs termes sources. Zone A : terme source ne présentant pas de flottant. Zone B : terme source présentant une phase de flottant Afin de prédire l'évolution des concentrations dans la nappe, le calcul de flux en hydrocarbures est essentiellement basé sur la solubilité des composés en fonction de la loi de Raoult (Höhener, 2010a) en admettant deux hypothèses majeures :

- Hypothèse 1 Conditions d'équilibre entre la phase de flottant et la nappe.
  La concentration dans la nappe est égale à la solubilité du produit à l'équilibre ;
- Hypothèse 2 Pétrole inclus principalement dans des fissures (« *fingering* »).

Pour valider l'hypothèse 1, une simulation de dissolution du benzène et du toluène a été réalisée à partir du logiciel Phreeqc (cf. Figure 34). Les coefficients de dissolutions utilisées sont ceux présentés par Njobuenwu et al. (2005).



Figure 34 : Cinétique de dissolution du benzène et du toluène. Benznapl et Tolunapl pour la simulation d'une phase flottante, respectivement pour le benzène et toluène. Modélisation réalisée sur Phreeqc 3.1.7

Le temps nécessaire pour une dissolution totale à l'équilibre selon le modèle est de 5 jours. En considérant une surface de terme source minimale de 80 m et une vitesse d'écoulement de 2 m/jour (valeur maximale observée dans la zone source), le temps de contact entre la phase de flottant et la nappe est de 40 jours, soit 8 fois la valeur minimale calculée. L'hypothèse 1 est donc vérifiée.

L'hypothèse 2 formulée initialement dans le rapport d'Höhener (2010a) est plus difficilement justifiable. En effet, les seuls éléments de réponse sont liés à la qualité des prévisions faites dans ce rapport sur l'évolution qualitative et quantitative de la phase de flottant qui pourrait attester de sa véracité.

Afin de considérer l'influence de la composition du pétrole de brut sur les flux d'hydrocarbures dans le modèle actuel, nous avons entrepris de calculer

INERIS-DRC-15-140314-11194A

l'évolution des fractions molaires en composés BTEX selon les différentes configurations des termes sources. La composition initiale du pétrole utilisée, est celle présentée dans le rapport ICF Environnement (2009a) et reprise dans l'expertise d'Höhener et Atteia (2010b). Le détail des calculs est présenté en Annexe 12.

La Figure 35 présente l'évolution des fractions molaires en benzène selon les conditions d'évolution depuis novembre 2009 jusqu'en mai 2014 (début du modèle) et en fonction des différents niveaux préétablis (0, 1 et 2) :

- Niveau 0 = évolution de la fraction molaire du benzène en zone saturée ;
- Niveau 1 = évolution de la fraction molaire du benzène en zone de battement ;



- Niveau 2 = évolution de la fraction molaire du benzène en phase flottante.

Figure 35 : Evolution de la fraction molaire en benzène au cours du temps pour les niveaux 0, 1 et 2 de novembre 2009 à mai 2014

Le modèle RT3D ne permet pas d'intégrer un terme source (phase pure de pétrole) et de réaliser une dissolution de celui-ci. Afin de simuler l'apport des différents niveaux au cours du temps, nous avons donc créé deux zones d'injection, reprises sous les termes de zone A et zone B déjà signalées sur la Figure 33.

 Zone A : combine les flux d'hydrocarbures des niveaux 0 et 1. En effet, en basses eaux, la concentration de la zone est considérée comme égale au niveau 0 et en hautes eaux à l'influence d'une dissolution d'un pétrole retenue dans la *smear zone*, reprit par le niveau 1 ; - Zone B : combine les flux d'hydrocarbures des niveaux 0, 1 et 2. En basses eaux, les flux d'hydrocarbures sont dominés par le niveau 1 et en hautes eaux, les flux d'hydrocarbures sont ceux du niveau 2.

A partir des fractions molaires à la date du 6 mai 2014 et en considérant un cycle annuel de référence (5 mois sur 12 mois en hautes eaux), nous avons calculé les concentrations à injecter dans les zones A et B en fonction du temps en intégrant à la fois l'influence du volume de pétrole et du flux d'eau (Figure 36).

La simulation de la dissolution des BTEX a été conduite jusqu'en mars 2023, date à laquelle la concentration en benzène dissous serait proche de 1  $\mu$ g/L en aval du terme source (Limites de qualité pour les substances chimiques dans les eaux destinées à la consommation humaine selon l'Annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007 et selon prescriptions de l'AP précité).



Figure 36 : Evolution des concentrations en fonction des zones sources (A et B) au cours de la simulation (mai 2014 – mars 2023) pour les BTEX

Les mécanismes et les paramètres utilisés pour simuler la dissolution des BTEX sont présentés dans l'Annexe 12.

#### 6.1.2.2 TRANSPORT NON ACTIF

#### **Convection**

Les coefficients de perméabilités ont été calés précédemment en régime permanent (cf. Figure 23) selon un modèle en « basses eaux » (cf. § 5.3.3.1) et un modèle en « hautes eaux » (Annexe 11). Les vitesses d'écoulement en basses et hautes eaux varient, respectivement de 0,1 à 1,8 m/jour et de 0,3 à 4,6 m/jour.

#### Dispersion mécanique

ICF Environnement utilise 10 m comme dispersivité longitudinale, et 1 m comme dispersivité transversale horizontale, se basant sur le BRGM (modèle MARTCRAU). Gelhar et al (1992) ont montré que la dispersivité longitudinale dépend de l'échelle du phénomène étudié, et se situe souvent à 1/10 de cette échelle et la dispersivité transversale se situe à environ 1/100 de la longueur du phénomène étudié. Sur un panache d'environs 500 m de longueur, distance entre la zone impactée et les piézomètres de contrôle (Pz 100 à Pz 103), on aurait donc une dispersivité longitudinale de 50 m et une dispersivité transversale de 5 m. Ces deux valeurs sont considérées dans le modèle numérique.

#### Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire devient significative dans les milieux très peu perméables  $(10^{-8} - 10^{-9} \text{m/s})$  et concerne plus particulièrement la zone non saturée (Saada et al., 2004). Au vu des champs de perméabilités constatées ( $\approx 10^{-4} \text{ m/s}$ ), l'influence de la diffusion reste minime en comparaison avec d'autres phénomènes tels que la dispersion et la convection. Nous ne considérerons donc pas la diffusion moléculaire dans cette étude.

#### 6.1.2.3 TRANSPORT REACTIF

#### **Volatilisation**

Bien qu'étant un mécanisme non destructif, la volatilisation permet, dans certains cas, de soustraire tout ou partie de substances polluantes d'un système triphasique (eau-phase pure-gaz). La volatilisation, dans le cadre de l'étude, peut avoir lieu entre les gouttelettes d'hydrocarbures maintenues dans la porosité du massif et la phase gazeuse, mais également entre la phase aqueuse (nappe) et la phase gazeuse. Principalement, deux constantes sont utilisées pour calculer les concentrations à l'équilibre entre les phases aqueuses/produit pur et la phase gazeuse : la constante d'Henry et la pression de vapeur saturante.

La constante d'Henry détermine la tendance d'un polluant à se volatiliser de l'eau de la nappe vers les gaz du sol, tandis que la pression de vapeur saturante (P<sub>sat</sub>)<sup>5</sup> représente la volatilité d'un produit pur. Estimer la volatilisation du système revient à connaître de nombreux paramètres tels que : la température dans le milieu aux différentes profondeurs, les données de concentrations issues d'une

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé

caractérisation verticale fine de la contamination, les coefficients de diffusion, l'indice des vides, la porosité, la masse volumique, la teneur eau et en air.

Bien que la volatilisation soit un mécanisme participant à l'AN, la prise en compte de la volatilisation dans le cadre de l'étude ne semble pas pertinente pour plusieurs raisons :

- La zone d'étude ne présente pas d'enjeux sanitaires reconnus en surface. En effet, le site se situe sur la plaine de la Crau et la zone est très peu fréquentée (très occasionnellement par des chasseurs, bergers : l'exposition reste limitée dans le temps et il n'y a pas de bâtiments);
- 2. La volatilisation peut être très efficace pour éliminer les polluants dans la zone non saturée, surtout dans les sols sableux (Höhener, 2010c). Dans le cas de la Crau, la présence du poudingue ne facilite pas la volatilisation ;
- 3. La prise en compte de la volatilisation nécessite la connaissance de nombreux paramètres non quantifiables sur le site ;
- 4. La volatilisation a certainement atténué le volume de pétrole. Ne pas la considérer, revient à opter pour une approche conservatoire.

## Sorption

Des phénomènes de sorption entraînant un retard dans le transport des polluants dissous peuvent être observés pour les substances type hydrocarbures. Ces phénomènes se traduisent dans l'équation de transport de masse dans les eaux souterraines par l'intégration d'un coefficient de retard, R.

La sorption étant apparentée, de manière générale, à un phénomène à cinétique rapide et linéaire, le coefficient de retard, considéré comme constant, peut être estimé selon la formule suivante :

$$R = 1 + [(d \times (1 - n))/n] \times K_d$$

avec d la densité (g/cm<sup>3</sup>), n la porosité totale et K<sub>d</sub> le coefficient de partage sol-eau (cm<sup>3</sup>/g).

Cette méthodologie a été utilisée par ICF Environnement pour prendre en compte une adsorption réversible. Le coefficient de partage sol-eau (K<sub>d</sub>) a été calculé à partir de la relation  $K_d=K_{oc}*f_{oc}$ , qui relie la teneur en carbone organique ( $f_{oc}$ ) et un coefficient de partage entre l'eau et le carbone organique ( $k_{oc}$ ). La fraction de carbone organique a été estimée à 0,01 et le  $K_{oc}$  est issu d'une étude bibliographique. L'estimation de ces deux paramètres est très largement soumise à incertitude. Comme démontré dans une étude bibliographique sur les coefficients de partage (Rollin et Quiot, 2005), il est possible de trouver des valeurs très différentes avec des domaines de variations (min/max) importants. Les variations constatées sont liées à la nature du protocole d'essais(batch, colonne, site atelier, ...), aux modèles mathématiques (Freundlich/Langmuir,...), au contexte lithologique ou encore à la teneur et à la nature de la matière organique.

Dans le cas du benzène, selon l'expertise de Höhener (Höhener, P., 2010a), un facteur de retard de 2 pour le benzène peut être cohérent en utilisant l'approche  $K_d$ . Mais des études de traçage avec benzène ou toluène dans des nappes réelles ont souvent conduit à évaluer des facteurs de retards moins importants, voire même une absence de retard, de sorption mesurable (Thierrin et al., 1995; Fischer et al., 2006; Godeke et al., 2006). Ceci est probablement dû au fait que la

matière organique se trouve dans des endroits ou il y a moins d'écoulement, et que l'écoulement principal a lieu dans des macropores sans matière organique. *In fine*, l'INERIS a modélisé ce phénomène avec un facteur de retard égal à 2.

## **Biodégradation**

L'apparition de différentes zones de potentiel redox dans le panache de contaminants peut être une preuve de l'activité microbienne et d'un processus de biodégradation (cf. ATTENA et faisceau de preuve). La biodégradation dans certains cas peut être responsable de plus de 20 % de l'AN<sup>6</sup> constaté pour les BTEX (Quiot, 2011).

D'une façon générale, le développement de zones rédox dans les panaches de contamination au sein de la zone saturée est dû aux activités des microorganismes qui utilisent l'oxygène dissous et une succession d'autres accepteurs d'électrons pour leur croissance. Les processus mettant en jeu les différents accepteurs d'électrons sont dans l'ordre :

- la respiration : RH +  $xO_2 \rightarrow yCO_2 + zH_2O$
- la dénitrification : RH +  $xNO_3$  +  $yH_2$  + zH +  $\rightarrow N_2$  +  $aCO_2$  +  $bH_2O$
- la réduction des nitrates :  $RH + xNO_3 + yH_2 + zH^+ \rightarrow NH_4^+ + aCO_2 + bH_2O_3$
- la réduction du manganèse : RH + aMnO<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub> $\rightarrow$ yCO<sub>2</sub>+ bMn(OH)<sub>2</sub> + zH<sub>2</sub>O
- la réduction du fer : RH + aFe(OH)<sub>3</sub> + xH<sub>2</sub>→yCO<sub>2</sub>+ bFe(OH)<sub>2</sub> + zH<sub>2</sub>O
- la réduction des sulfates :  $RH + xSO_4^{2-} + yH_2 + zH^+ \rightarrow aCO_2 + xHS^- + bH_2O$
- la méthanogénèse : RH + xHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + yH<sub>2</sub>+ zH<sup>+</sup> $\rightarrow$ aCO<sub>2</sub> + bCH<sub>4</sub> + cH<sub>2</sub>O

Les réactions se déroulent généralement selon les lois de la thermodynamique, de la réaction la plus productrice d'énergie (respiration) à la moins productrice (méthanogène) (Figure 37).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Le terme « atténuation naturelle » regroupe tous les processus faisant intervenir des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet de réduire la masse, le volume, la concentration, la disponibilité ou la toxicité d'une pollution.


Figure 37 : Potentiel redox des demi-couples impliqués lors de la biodégradation de BTEX et de solvants chlorés, extrait de Atteia (2011). La hauteur de la flèche pleine indique l'énergie nécessaire à la formation d'une mole d'ATP. Les flèches doubles indiquent que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens alors qu'une flèche vers la droite indique une réduction et vers la gauche une oxydation. Pour que la réaction ait lieu, il faut que l'oxydant soit placé plus haut que le réducteur



Figure 38 : Représentation schématique (profil vertical) des zones de réactions en aval d'une zone contaminée par du flottant selon 6 réactions. Illustration extraite de Blum et al. (2006)

Bien que la biodégradation par voie aérobie soit la plus efficace, les conditions aérobies seraient limitées à la périphérie du panache. Les conditions anaérobies sont majoritairement présentes au sein du panache avec des cinétiques plus faibles. Ceci conduit souvent à des demi-vies « globales » de l'ordre d'une centaine ou de plusieurs centaines de jours selon l'extension du panache (Wiedemeier et al., 1999). Les différences énergétiques de ces réactions (Figure

INERIS-DRC-15-140314-11194A

37) ont pour conséquence que dans un panache émanant d'une zone de source avec du pétrole flottant, il y aura un zonage selon présence ou absence des oxydants (Figure 38). Chaque zone contiendra une flore microbienne spécifique, adaptée.

Une fonction dans le logiciel RT3D permet de simuler l'intervention en cascades de différents accepteurs d'électrons. 5 mécanismes sont considérés via cet outil :

- Respiration (AR) (condition aérobie) ;
- Dénitrification (DN) (condition anaérobie) ;
- Réduction de Fer III (RF) (condition anaérobie) ;
- Réduction des Sulfates (RS) (condition anaérobie) ;
- Méthanogénèse (MG) (condition anaérobie).

Les réactions biochimiques se déroulent dans l'ordre suivant :

## $\mathsf{AR} \to \mathsf{DN} \to \mathsf{RF} \to \mathsf{RS} \to \mathsf{MG}$

Les équations de biodégradation sont décrites en Annexe 13. Le modèle a été réalisé en considérant seulement le benzène comme polluant et comme source de carbone. L'utilisation de cette fonction est basée sur plusieurs hypothèses :

- Une provision d'accepteurs d'électrons homogène sur l'ensemble du domaine modélisé ;
- La non-prise en compte de certains phénomènes géochimiques comme la reprécipitation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> par exemple. Ce phénomène est significatif au niveau du front du panache où la nappe rencontre une eau plus oxygénée. Ceci limite donc le processus de réduction du fer et favorise le passage à la réduction des sulfates ou la méthanogénèse ;
- La croissance et la mortalité des populations microbiennes en fonction de la nature de l'aquifère et des polluants sont considérées comme négligeables ;
- La biodégradation du benzène est approchée par une réaction de premier ordre.

Les paramètres prépondérants dans la prise en compte de la biodégradation dans un modèle sont les constantes de biodégradation pour chaque famille d'accepteurs d'électrons et l'hydrogéochimie.

#### Coefficients de biodégradation

Les essais pour la détermination des coefficients de biodégradation selon chaque famille d'accepteurs d'électrons restent très difficiles à mettre en place. Une étude bibliographique a été réalisée et les résultats sont présentés dans le tableau ciaprès.

		Respiration (condition aérobie) (kO <sub>2</sub> )	Dénitrification (kNO3 <sup>-</sup> )	Réduction de Fer III (kFe <sup>3+</sup> )	Réduction des Sulfates (kSO4 <sup>2-</sup> )	Méthanogénèse (kMe)		
	Cozzarelli et al. (1990)			0,017				
	Morgan et al. (1993)		0,0045 - 0,022					
	Rifai et al. (1995)			0,004				
	Weidemeier et al. (1996)				0,028-0,038			
ur site	Wilson et al. (1996)			0,0065		0,0074		
S	Borden et al. (1997)		0,006 - 0,0014					
	Burland et Edwards (1999)		0,0032 - 0,018					
	Lu et al. (1999)*	0,051	0,031	0,005	0,004	0,002		
	Suarez et Rifai, 1999	0,34	0,010 ± 0,020					
osmes	Major et al. (1988)		0,045					
microc	Davis et al. (1994)				0,047	0,052		
ais en	Kazumi et al. (1997)			0,0022 - 0,0048		0,0039		
Essé	Ponsin (2014)**	0,01	0,0037		0,0187			
	Valeur par défaut - RT3D*	0,1	0,008	0,0005	0,00025	0,0001		

Tableau 8 : Constantes de biodégradation par familles d'accepteurs d'électronspour le Benzène (Jour<sup>-1</sup>)

\*constante de biodégradation pour la famille des BTEX

\*\*constantes de biodégradation pour l'ensemble des hydrocarbures présents dans la phase dissoute (dissolution de produit pur) (non spécifique au benzène)

Les temps de demi-vie du benzène (In  $(2)/\lambda$ ) varient de 2 jours (respiration) à plus de 6931 jours (méthanogenèse). De même, les protocoles utilisés pour déterminer ces valeurs sont différents et influencent largement la valeur numérique obtenue. Les valeurs obtenues par Ponsin en 2014 sont issues de travaux en microcosmes, sur des échantillons liquides et solides prélevés récemment sur le site de la Crau. Cependant, ces constantes ne sont pas spécifiques au benzène mais intègrent la biodégradation de l'ensemble des hydrocarbures présents dans la phase dissoute. L'étude de Suarez et Rifai (1999) compile des constantes de biodégradation sur prés de 130 études (déterminées sur site et en laboratoire) pour chaque BTEX. Les constantes de biodégradation présentées dans le tableau sont des valeurs moyennes déterminées sur site selon une biodégradation en condition aérobie et

anaérobie. En première approche, la constante de dégradation pour la respiration  $(k_{O2})$  utilisée est celle issue des travaux de synthèse de Suarez et Rifai (1999). Les constantes de biodégradation pour les accepteurs d'électrons en condition anaérobie considérés sont celles issues des travaux de Lu et al. (1999) au vu des similitudes entre les sites étudiés.

# Chronique des teneurs en oxygène, en nitrates, en fer solubles et en sulfates de la nappe en amont de la zone accidentée

L'évolution des teneurs en accepteurs d'électrons ; en oxygène, en nitrates, en fer soluble et en sulfates mesurés entre mai 2014 et avril 2015 est présentée dans les Figure 39 et Figure 40.



Figure 39 : Chronique de la teneur en oxygène dissous sur les piézomètres Pz4, Pz8 et Pz14 entre mai 2014 et avril 2015. La pluviométrie est représentée par les barres en bleu ciel



Figure 40 : Chronique des concentrations en nitrates, sulfates et fer solubles entre mai 2014 et avril 2015 sur le Pz8

Les concentrations en oxygènes varient entre 5 et 10 mg/L, avec une valeur moyenne de 7,6 mg/L au droit du Pz8. Une diminution des teneurs en oxygène dissous est observée entre septembre 2014 et avril 2015. Les concentrations en sulfates et en nitrates sont comprises, entre 58 et 66 mg/L et entre 10 et 15 mg/L respectivement. Les teneurs en fer soluble varient entre 0,089 mg/L et la limite de quantification (< 0,005 mg/L). Les concentrations moyennes en fer soluble, nitrates et sulfates sont respectivement de 0,04, 12,8 et 62,3 mg/L.

Les concentrations moyennes annuelles enregistrées au droit du Pz8 pour les différents accepteurs d'électrons ( $O_2$  dissous,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+} SO_4^{2-}$ ) sont utilisées comme valeurs représentant la composition hydrogéochimique de la nappe. En effet, ce piézomètre se situe à quelques mètres en amont de la zone contaminée et constitue donc une référence hors zone d'influence de la zone impactée.

#### Synthèse des paramètres de transport utilisés dans le modèle

Les différents paramètres associés à la propagation des polluants de la nappe sont repris dans le tableau récapitulatif présenté ci-après.

·	• •	·	
Paramètres	Unité	Valeurs	Source
Concentration des termes sources et localisation	µg/L	Transitoire	Calage / modélisation
Porosité	-	0,2	ICF Environnement, 2010; Calage ICF
Dispersivité longitudinale	m	50	Environnement, 2010; Höhener, P., 2010
Dispersivité transversale	m	5	Gelhar et al., 1992
Facteur de retard	-	2	Gelhar et al., 1992
Masse volumique du sol	g/cm <sup>3</sup>	1,72	Höhener, P., 2010
Respiration (condition aérobie) (kO <sub>2</sub> )	1/jour	0,34	Suarez et Rifai, 1999
Dénitrification (kNO3 <sup>-</sup> )	1/jour	0,031	
Réduction de Fer III (kFe <sup>3+</sup> )	1/jour	0,005	Luotal 1000
Réduction des Sulfates (kSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1/jour	0,004	Lu et al., 1999
Méthanogénèse (kMe)	1/jour	0,002	

Tableau 9 : Paramètres de transport du modèle de transfert du benzène (Avant calage)

## 6.2 SIMULATIONS HYDRODISPERSIVES ET REACTIVES

### 6.2.1 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE

Suite à la réalisation de deux modèles hydrodynamiques (MODFLOW) permettant de considérer les deux régimes se succédant sur la zone d'étude, modèles « basses eaux » et modèle « hautes eaux », en régime pseudo-permanent, la simulation du transport réactif du benzène a été réalisée avec les logiciels MT3DMS (prise en compte de la sorption) et RT3D (prise en compte de la biodégradation).

De nouveau, le calage du modèle hydrodispersif et réactif a été réalisé selon les deux modèles hydrodynamiques :

- <u>modèle « basses eaux »</u> pour modèle numérique simulant le transport de contaminants en considérant le modèle hydrodynamique calé sur les données piézométriques du 20 août 2014 (régime pseudo-permanent en basses eaux);
- <u>modèle « hautes eaux »</u> pour modèle numérique simulant le transport de contaminants en considérant le modèle hydrodynamique calé sur les données piézométriques du 11 février 2015 (régime pseudo-permanent en hautes eaux).

Le calage des modèles a été effectué en considérant les teneurs en benzène mesurées aux droits des points d'observation (17 ouvrages) et des concentrations en accepteurs d'électrons. Les concentrations mesurées au droit des ouvrages (points d'observation) intègrent l'influence d'un ensemble de mécanismes ; physique, chimique et biologique. Le calage a ici été réalisé manuellement.

### 6.2.2 PROCEDURE DE CALAGE ET SIMULATIONS

Il existe dans ces modèles plusieurs paramètres et combinaisons qui permettraient d'influencer directement les concentrations en benzène calculées, comme le suggère le Tableau 9. Il convient de choisir les valeurs au regard des informations acquises et de le justifier.

Les valeurs choisies, comme précédemment explicitées, sont soit issues de données précédemment calées, soit de données mesurées sur site ou en laboratoire (privilégiées), soit de données bibliographiques. En fonction des résultats des simulations, les valeurs de certains paramètres sont affinées.

Le calage a été réalisé en considérant les deux dernières campagnes de prélèvement conduites par l'INERIS, respectivement aux mois de juin et de septembre 2015 (nombreux prélèvements dont des prélèvements multiniveaux). Le choix de ces dates offre la possibilité de confirmer les tendances et les valeurs simulées avec les dernières campagnes de prélèvement réalisées (comparaison mesures/modèle).

Les concentrations observées dans les différents ouvrages aux différents temps sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Concentration en benzène dans plusieurs ouvrages lors des
campagnes de prélèvements de juin et de septembre 2015 pour les 2
modèles

	Unité	Méthode	LQ	Pz5	Pz6	Pz7	Pz8	Pz9	Pz10	Pz11	Pz43	Pz44	Pz47	Pz50
juin-15	ua/l	EN-ISO	-0 F	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	17
sept-15	µg/∟	11423-1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,25	<0,5	<0,5	4,6

En juin, le benzène a uniquement été retrouvé sur le Pz50. En septembre, seuls les piézomètres Pz43 et 50, situés en bordure de la zone excavée présentent des teneurs en benzène supérieures à la limite de quantification du laboratoire. Le calage doit donc prendre en compte ces valeurs quantifiables tout comme l'information liée à l'existence de teneurs inférieures à la limite de quantification du laboratoire du laboratoire au niveau des autres points de suivi.

## 6.2.3 RESULTATS ET COMMENTAIRES

Calage des concentrations sur les campagnes de juin et septembre 2015

Les essais de calage ont été réalisés en régime pseudo-permanent, à partir des modèles « basses eaux » et « hautes eaux ».

Ouvrage	Concentratio sur	ns observées site	Concentratio "Basse	ons simulées / es eaux"	Concentrations simulées / "Hautes eaux"		
	juin-15	sept-15	juin-15	sept-15	juin-15	sept-15	
Pz5	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz6	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz7	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz8	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz9	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz10	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz11	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz12	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz43	<0,5	0,25	56	20	94	46	
Pz44	<0,5	<0,5	38	7,3	86	30	
Pz47	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz50	17	4,6	88	57	10	3	
Pz 100	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz 101	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz 102	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz 103	<0,5	<0,5	<	<	<	<	
Pz 104	<0,5	<0,5	<	<	<	<	

Tableau 11 : Résultats du calage – Concentrations observées et calculées en benzène en juin 2015 et septembre 2015 (μg/L)

Tableau 12 : Résultats du calage – Concentrations observées et calculées en oxygène dissous, en sulfate et en nitrate en juin 2015 et septembre 2015

	Concentrations en Oxygène dissous (mg/L)			Concent	rations en (mg/L)	Sulfate	Concentrations en Nitrate dissous (mg/L)			
	Concentrat ions observées sur site (juin 2015)	Concentr ations simulées / "Basses eaux"	Concentratio ns simulées / "Hautes eaux"	Concentrat ions observées sur site (juin 2015)	Concentr ations simulées / "Basses eaux"	Concentr ations simulées / "Hautes eaux"	Concentr ations observée s sur site (juin 2015)	Concentr ations simulées / "Basses eaux"	Concentr ations simulées / "Hautes eaux"	
Pz8	7,8	7,5	7,6	53,9	62	62	10,2	13	13	
Pz4	8,5	7,6	7,72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz5	8,9	8,17	8,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz6	n.d.	8	6,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz7	n.d.	1,27	5,52	15,2	13,2	46	7,18	2,65	12	
Pz17	10,1	7,4	7,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
P47	n.d.	1,71	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
P48	0,1	4,26	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
P51	0,1	4,84	5,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz9	8,0	7,7	7,7	<0,5	62	49	8,20	13	10	
Pz10	7,6	7	6,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz11	0,4	7,71	1,1	<0,5	62	10	<0,7	13	2	
Pz12	6,8	8	7,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz13	7,5	7,5	7,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz14	7,5	7,4	7,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz100	6,5	7,5	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz101	3,4	7,5	7,6	23,2	61	60	4,74	12,9	13	
Pz102	9,5	7,5	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz103	8,6	7,5	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pz104	5,8	7,5	7,6	38,8	62	60	7,22	12,9	13	
P43	n.d.	0,02	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
P44	n.d.	0,04	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
P50	n.d.	0,002	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

n.d. pour non déterminé

Les concentrations calculées en benzène à partir du modèle « basses eaux » sont largement supérieures aux valeurs mesurées sur le terrain (ce qui traduit une approche conservatoire, intégrant des hypothèses majorantes) pour juin et septembre 2015. Pareillement, les concentrations calculées par le modèle « hautes eaux » sont largement supérieures aux valeurs mesurées au droit des Pz43 et Pz44 à ces deux dates. Toutefois, les concentrations calculées au droit du Pz50 sont du même ordre de grandeur, admettant des valeurs légèrement plus faibles.

Par ailleurs, les résultats des simulations menées à partir des deux modèles développés sont en adéquation avec les observations faites sur les autres piézomètres (Pz5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 47, 100, 101, 102, 103 et 104), présentant des concentrations inférieures à la limite de quantification du laboratoire (<0,5  $\mu$ g/L).

Les concentrations en oxygène dissous, mis à part aux droits des Pz11, 48 et 51, sont « similaires » aux valeurs mesurées durant la campagne de juin 2015 pour le modèle « basses eaux ». La simulation pour le modèle « hautes eaux » montre de meilleurs résultats. En effet, seul un écart important entre les deux valeurs (observées et calculées) est à souligner pour le Pz51. Ces remarques sont également valables pour les concentrations en sulfates et en nitrates. Des écarts moins élevés sont à noter pour le modèle en « hautes eaux ».

Ainsi, le panache de polluant simulé à partir des deux situations modélisées puis simulées reste très proche du terme source (< 30m), que se soit pour le modèle « basses eaux » ou pour le modèle « hautes eaux », comme présenté dans la Figure 41. Les panaches des accepteurs d'électrons pour les deux modèles sont également présentés en Annexe 14. *In fine*, les résultats des simulations concordent aux deux dates retenues pour mener à bien la procédure de calage des concentrations. L'étape suivante consiste à réaliser des simulations prédictives.



Figure 41 : Résultats des simulations (modèles « basses eaux» et « hautes eaux ») pour juin 2015. Les concentrations en benzène sont exprimées en mg/L

Comme souligné par les résultats des intercomparaisons menées par l'INERIS entre les modèles BIOCHLOR et NAS (cf. site http://www.ineris.fr/transpol/, Modélisation/cas réel n°1 et 3), dans le cadre d'une modélisation, différentes combinaisons de plusieurs paramètres peuvent conduire à obtenir le même résultat en terme de concentrations attendues.

Ainsi, des variations sur les paramètres associés au terme source, phénomènes de sorption et de biodégradation en particulier peuvent conduire à obtenir des résultats similaires (Quiot, 2008).

Ceci montre que le modèle de transfert reste un outil d'aide à la décision, basé sur les meilleures données et informations disponibles au moment de sa réalisation. En ce qui concerne la présente étude, l'INERIS s'est basé sur son retour d'expérience, les nombreuses études précédentes et les résultats acquis en cours de projet afin de développer un outil intégrant l'ensemble des éléments disponibles. Les hypothèses majorantes ou conservatoires considérées assurent une certaine robustesse aux conclusions présentées par la suite et ceci est complété par une dernière étape dédiée à des tests de sensibilité comme présenté dans le paragraphe 6.3. Des repères chronologiques de la simulation sont présentés en Annexe 15.

Dans la suite du document, plusieurs résultats de simulations prédictives seront présentés :

- Simulation prédictive n°1 : résultats des simulations sur l'année 2015/2016 (pour laquelle des données de concentrations sont déjà disponibles);
- **Simulation prédictive n°1 suite** : représentation du panache de benzène de 2015 à 2023.

Afin de rester dans une approche conservatoire, différents scénarii dits majorants ont été testés pour les deux modèles hydrodynamiques (modèle « basses eaux » et modèle « hautes eaux ») pour considérer :

- L'influence de la configuration du terme source : terme source « infini<sup>7</sup> » au lieu de « fini ». Cette configuration impose donc une concentration fixe tout au long de la simulation et ne considère plus l'influence du battement de nappe et de l'appauvrissement du terme source sur l'émission du benzène au cours du temps = Simulation prédictive n°2;
- L'influence d'une forte augmentation du niveau de la nappe qui pourrait être associée à un « effet du réchauffement climatique ». Plusieurs simulations ont été réalisées afin d'évaluer l'influence d'une augmentation de la piézométrie sur l'émission de benzène selon 3 cas de figure = Simulation prédictive n°3 - a,b et c.

A noter que les simulations 2 et 3 portent sur des hypothèses peu vraisemblables. Elles ont été considérées et sont présentées pour valider et illustrer *in fine* la robustesse des conclusions de la présente étude.

6.2.3.1 **Simulation predictive N°1** : Simulation du panache de mai 2015 a avril 2016

Les Figure 42 et Figure 43 illustrent les panaches de benzène simulés de mai 2015 à avril 2016 selon les deux modèles hydrodynamiques « basses eaux » et « hautes eaux ».

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Source « infinie » = les concentrations du terme source sont constantes et les valeurs sont maximales



Figure 42 : Simulations prédictives du panache de benzène de mai 2015 à avril 2016 selon le modèle « basses eaux ». Les concentrations en benzène sont exprimées en mg/L



Figure 43 : Simulations prédictives du panache de benzène de mai 2015 à avril 2016 selon le modèle « hautes eaux ». Les concentrations en benzène sont exprimées en mg/L

Ces simulations illustrent les évolutions du panache en benzène de mai 2015 à avril 2016. Ces résultats présentent l'influence de l'augmentation du niveau piézométrique sur la dissolution du benzène (période de novembre à mars). L'augmentation du niveau de la nappe (simulé à partir des termes sources transitoires considérés en zones A et B) induit un relarguage important en particulier entre novembre à février, suivi par un transfert en aval hydraulique. Les concentrations en benzène bien qu'initialement élevées (au droit des termes sources) s'estompent rapidement dans les mois qui suivent (cf. avril 2016). Le panache de benzène demeure confiné dans les 150 m en aval hydraulique du terme source.

Ces simulations confirment encore une fois l'efficacité de l'AN au droit de la zone d'étude et recoupent les observations faites depuis 2009. En effet, la concentration en benzène évolue très significativement au cours de l'année avec un pic de concentrations lors de la montée de la nappe puis diminue par la suite (tendance à la décroissance).

6.2.3.2 Simulation predictive  $n^{\circ}1$  - suite : Representation du panache de benzene de 2015 a 2023

La Figure 44 présente des courbes d'isoconcentration du benzène (1  $\mu$ g/L) de décembre 2015 à 2020 selon les modèles «basses eaux » et « hautes eaux ». La Figure 45 présente les concentrations en benzène au droit du Pz48 pour ces deux modèles jusqu'en mars 2023.



Figure 44 : Courbes d'isoconcentration ([benzène] = 1  $\mu$ g/L) déc. 2015 à déc. 2020 selon les modèles «hautes eaux » et « basses eaux »



Figure 45 : Simulations prédictives de la concentration en benzène au droit du Pz48 pour les modèles « hautes eaux » et « basses eaux »

Ces deux figures mettent en évidence une diminution de l'expansion du panache en benzène au cours du temps. Ce phénomène peut être attribué à la diminution des concentrations des termes sources (zones A et B) et à l'AN (principalement dilution et biodégradation).

6.2.3.3 **Simulation predictive N°2**: Prise en compte de l'influence de la configuration du terme source – Source « finie » et source « infinie »

Afin de se placer dans une approche conservatoire, des modélisations ont été réalisées en considérant le terme source comme « infini » (concentration fixe au cours du temps) selon les deux conditions hydrodynamiques. Ceci permet d'illustrer l'influence des autres paramètres et notamment de la biodégradation sur le panache de benzène. Les résultats sont présentés dans la Figure 46.



Figure 46 : Simulations prédictives n°2 du panache de benzène selon les modèles « basses eaux » et « hautes eaux » en considérant les sources comme « infinies » et « finies » – situation à mars 2023. Concentrations exprimées en mg/L

Considérant un terme source « infini », contrairement à l'hypothèse plus vraisemblable d'une source « finie », le panache de benzène reste encore confiné dans les 150 m en aval hydraulique du terme source en mars 2023. Le choix d'utiliser un terme source, « fini » ou « infini », influence très légèrement l'expansion du panache de benzène au regard de ces résultats. En effet, les concentrations en benzène sont plus élevées, mais le panache ne franchit que très légèrement la limite représentée par les piézomètres Pz9, 10, 11, 12 et 13 (fin de simulation – mars 2023).

6.2.3.4 **Simulation predictive N°3** : Augmentation anormale du niveau de la NAPPE en LIEN AVEC LE RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE

L'augmentation du niveau de la nappe (au-dessus des niveaux piézométriques observés en janvier 2015) aurait comme influence une augmentation des concentrations en benzène en aval hydraulique. En effet, l'infiltration verticale du pétrole brut depuis 2009 a imprégné les matériaux traversés par une fine couche d'hydrocarbures. La composition des hydrocarbures piégés dans la zone non saturée n'ayant jamais été en contact avec la nappe, elle devrait s'approcher du pétrole brut déversé en 2009. Cette hypothèse très majorante ne prend pas en compte l'effet d'une atténuation par volatilisation et/ou par biodégradation. Dans cette approche conservatoire, la concentration des zones A et B (terme source)

INERIS-DRC-15-140314-11194A

est égale à la concentration maximale observée depuis l'accident de 2009 sur l'ensemble des piézomètres. La concentration maximale en benzène observée est de 1200 µg/L, valeur mesurée au droit du piézomètre Pz7 le 12 février 2010 (cf. Annexe 16). Nous avons choisi d'appliquer un terme source « infini » lors de la remontée de la nappe pour des raisons conservatoires, mais également compte tenu du fait que nous ne connaissons pas la quantité de pétrole sorbée dans la zone non saturée.

L'influence d'une augmentation du niveau de la nappe en lien avec un dérèglement climatique a conduit à plusieurs simulations selon les deux modèles hydrodynamiques (modèle « basses eaux » et modèle « hautes eaux ») pour 3 scénarii :

- **Simulation prédictive n°3 a** : l'élévation du niveau de la nappe a lieu pendant 1 mois (février à mars 2016) ;
- **Simulation prédictive n°3 b** : l'élévation du niveau de la nappe a lieu pendant 6 mois (février 2016 à août 2016) ;
- **Simulation prédictive n°3 c** : l'élévation du niveau de la nappe à lieu de février 2016 à mars 2023 (soit 7 ans et 1 mois).

Afin de présenter l'évolution du panache de benzène pour ces différents scénarii, nous avons opté pour une illustration décrivant l'extension maximale du panache selon les différents scénarii et permettant de comparer avec les résultats des **simulations prédictives n°1** aux différentes dates (dates de l'extension maximale du panache) pour chacun des modèles (modèle « basses eaux » et modèle « hautes eaux »).



Figure 47 : A gauche - Résultats des simulations prédictives n°3 selon les scénarii a, b, c pour une extension maximale du panache en benzène considérant le modèle hydrodynamique « basses eaux ». A droite – Résultats des simulations prédictives n°1 aux temps déc. 2016, mai 2017 et mars 2023 -Concentrations exprimées en mg/L



Figure 48 : A gauche - Résultats des simulations prédictives n°3 selon les scénarii a, b, c pour une extension maximale du panache en benzène considérant le modèle hydrodynamique « hautes eaux ». A droite – Résultats des simulations prédictives n°1 aux temps déc. 2016, mai 2017 et mars 2023 -Concentrations exprimées en mg/L

Comme indiqué, les dates retenues correspondent à l'extension maximale du panache dans le cadre des simulations prédictives n°1. Les résultats des simulations n°3 concordent et l'extension maximale du panache en benzène selon les scénarii « 3-a » (augmentation du niveau de la nappe pendant 1 mois), « 3-b » (augmentation de la nappe pendant 6 mois) et « 3-c » (augmentation du niveau de la nappe pendant 7 ans et 1 mois) a bien lieu en décembre 2016, mai 2017 et mars 2023 respectivement.

D'une façon générale, en considérant les deux modèles hydrodynamiques, une augmentation du niveau de la nappe sur des courtes durées (1 et 6 mois) ou sur une période prolongée (7 ans et 1 mois) engendrerait une plus grande extension

du panache de benzène. Les concentrations en benzène seraient plus élevées au droit des piézomètres suivis.

Cependant, ces simulations et en particulier la simulation prédictive n°3-c (concentrations max.) supposent un terme source « infini » et ne considère donc pas une diminution de la fraction de benzène dans les phases de produit pur. Bien que cette approche soit très conservatoire, le panache de benzène reste limité aux ouvrages Pz10, 11, 12 pour le modèle « basses eaux » et dépasserait le Pz11 de 150 m pour le modèle « hautes eaux », mais n'atteindrait pas les points de contrôle suivants (Pz100 à 104) et le point de conformité (Pz104) définit par l'AP du 7 avril 2014 en mars 2023 (fin de simulation).

# 6.3 TESTS DE SENSIBILITE

L'analyse de la sensibilité du modèle par rapport à un paramètre peut être effectuée en majorant ou en minorant fortement la valeur de ce dernier. Dans le cadre de cette étude, 9 paramètres ont été choisis afin de tester la sensibilité du modèle à une variation. Les variations appliquées à ces paramètres sont de 20 (a/5), 50 (a/2), 200 (2a) et 500 (5a) % par rapport à la valeur de calage retenue (a). Les tests de sensibilité ont été réalisés sur le modèle en « basses eaux ».

Les tests de sensibilité mis en œuvre portent sur les paramètres suivants :

- le coefficient de perméabilité ;
- la porosité ;
- les coefficients de dispersivité transversale  $\alpha_T$  et longitudinal  $\alpha_L$ ;
- le facteur de retard ;
- les constantes de biodégradation pour chaque famille d'accepteurs d'électrons.

L'INERIS considère que les différentes simulations prédictives menées ci-avant intègrent d'ores et déjà un test de sensibilité sur le terme source.

Un coefficient de sensibilité pour chaque paramètre et chaque variation a été calculé à partir de la formule suivante (Lu et al., 1999) :

$$X_{\rm k} = \frac{\delta y/y}{\delta a_{\rm k}/a_{\rm k}} \approx \frac{[y(a_{\rm k} + \Delta a_{\rm k}) - y(a_{\rm k})]/y(a_{\rm k})}{\Delta a_{\rm k}/a_{\rm k}}$$

Avec X<sub>k</sub> le coefficient de sensibilité fonction du paramètre testé, y(a<sub>k</sub>) et y(a<sub>k</sub>+ $\Delta$ a<sub>k</sub>) sont les valeurs obtenues lors du modèle calé et avec la variation induite à un point fixe «  $\alpha$  » pour septembre 2015 ;  $\Delta$ a<sub>k</sub> la variation induite sur le paramètre et a<sub>k</sub> la valeur du paramètre dans le modèle calé.

L'étude de la sensibilité a été effectuée sur deux points, nommés A (situé entre le Pz7 et Pz50) et B (situé entre le Pz43 et 44). La localisation des deux points de références A et B pour évaluer la sensibilité du modèle est présentée en Annexe 17.

La diminution ou l'augmentation de la valeur d'un paramètre  $(a_k)$  va engendrer suivant le paramètre, une augmentation ou une diminution de la concentration en benzène. Le tableau ci-après résume l'influence d'une telle modification par rapport à un point fixe (un piézomètre de suivi par exemple).

INERIS-DRC-15-140314-11194A

Paramètres	Diminution de la valeur du paramètre	Augmentation de la valeur du paramètre
Perméabilité	-	+
Porosité	+	-
Dispersivité longitudinale	+	-
Facteur de retard	+	-
Respiration (condition aérobie) (kO <sub>2</sub> )	+	-
Dénitrification (kNO <sub>3</sub> )	+	-
Réduction de Fer III (kFe <sup>3+)</sup>	+	-
Réduction des Sulfates (kSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	+	-
Méthanogénèse (kMe)	+	-

Tableau 13 : Influence de la modification de la valeur du paramètre sur laconcentration en benzène pour un point fixe

(-) indique une diminution de la concentration en benzène et (+) une augmentation

Sur l'ensemble des paramètres testés, seule une diminution de la perméabilité entraine une diminution du transfert du benzène et ainsi une diminution de la concentration en un point donné. Les résultats des tests de sensibilité pour les variations a/5, a/2, 2a, 5a sont présentés dans la Figure 49 pour les points A et B.

Les valeurs négatives des coefficients de sensibilité indiquent une diminution de la concentration en benzène au droit des points A et B et inversement pour les valeurs positives des coefficients de sensibilité.

Sur les deux points (A et B), les  $X_k$  sont compris entre -1,8 (perméabilité = a/5) et 0,5 (porosité = a/2). L'influence des paramètres de transport non réactif semble être supérieure à celle des paramètres liés à la biodégradation. En outre, la modification de la constante de biodégradation de la méthanogenèse ne semble pas influencer le modèle. Ceci peut s'expliquer par le fait que la zone de méthanogenèse est très réduite dans le modèle en septembre 2015 et de par l'utilisation d'une constante de biodégradation faible. Il en est de même pour la réduction du Fer III. Les constantes de biodégradation par voie aérobie (respiration), par dénitrification. Comme présenté dans le Tableau 13, une diminution des valeurs de porosité, de dispersivité, des constantes de biodégradation (respiration, dénitrification, réduction des sulfates) induisent une augmentation de la concentration aux droits des deux points de référence. Une diminution du facteur de retard ne semble pas influencer le modèle bien qu'une augmentation de celui-ci tend à augmenter l'extension du panache en benzène.



Figure 49 : Résultats de l'étude de sensibilité aux points A et B (t=540 j)

Le Tableau 14 présente le rapport entre la concentration maximale observée pour chaque paramètre sur la concentration en benzène dans le modèle calé. Le rapport le plus élevé est de 1,31 (porosité) sur les deux points de référence.

Paramètres	Point A	Point B
Perméabilité	1,29	1,30
Porosité	1,31	1,31
Dispersivité longitudinale	1,19	1,22
Facteur de retard	1,05	1,06
Respiration (condition aérobie) (kO <sub>2</sub> )	1,19	1,29
Dénitrification (kNO3)	1,10	1,22
Réduction de Fer III (kFe <sup>3+</sup> )	1,05	1,10
Réduction des Sulfates (kSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1,10	1,30
Méthanogénèse (kMe)	1,00	1,11

Tableau 14 : Rapport entre [calée] et [max observée en modifiant les valeurs de paramètres]

Afin d'évaluer l'influence maximale de chaque paramètre sur le transfert du benzène, l'INERIS a réalisé une dernière simulation en considérant les valeurs des paramètres entrainant la plus grande hausse en benzène aux droits des points A et B pour le modèle « basses eaux » et le modèle « hautes eaux » (simulation prédictive n°4). Les valeurs des paramètres utilisées pour ces modélisations sont présentées dans le tableau ci-après.

Paramètres	Unité	Valeurs "Pire cas"			
Perméabilité	m/j	5 fois les valeurs de la grille de perméabilité calée			
Porosité	/	0,04			
Dispersivité longitudinale	m/m	10			
Facteur de retard	/	pas de retard			
Respiration (condition aérobie) (kO <sub>2</sub> )		0,068			
Dénitrification (kNO <sub>3</sub> -)		0,0062			
Réduction de Fer III (kFe <sup>3+</sup> )	mmoi électron / L	0,001			
Réduction des Sulfates (kSO4 <sup>2-</sup> )	election /J.L	0,0008			
Méthanogénèse (kMe)		0,0004			

Tableau 15 : Paramètres hydrodispersifs et de transport réactif utilisés pour les simulations prédictives n°4

La Figure 50 et la Figure 51 présentent les résultats des **simulations prédictives n°4**, à mai 2015, 2016, 2017 et 2018.

Ces résultats sont liés à une situation fortement éloignée de la tendance observée actuellement et depuis l'arrêt des mesures d'urgence. Leur seul intérêt dans le cas présent est de montrer à nouveau une régression du panache entre 2015 et 2018.



Figure 50 : Simulations prédictives n°4 dites pour le modèle « basses eaux » -Concentrations exprimées en mg/L



Figure 51 : Simulations prédictives n°4 dites pour le modèle « hautes eaux » -Concentrations exprimées en mg/L

## 6.4 SYNTHESE DES SIMULATIONS CONDUITES PAR L'INERIS

Pour rappel, le modèle réalisé par l'INERIS pour prédire l'évolution des concentrations en benzène et celle du panache de pollution a conduit à simuler différentes situations. Celles-ci concernent aussi bien la prise en compte du terme source que le changement climatique annoncé :

- Simulation prédictive n°1 : résultats des simulations sur l'année 2015/2016 (pour laquelle des données de concentrations sont déjà disponibles) ;
- **Simulation prédictive n°1 suite** : représentation du panache de benzène de 2015 à 2023.

Afin de rester dans une approche conservatoire, différents scénarii dits majorants ont été testés pour les deux modèles hydrodynamiques (modèle « basses eaux » et modèle « hautes eaux ») pour considérer :

- L'influence de la configuration du terme source : terme source « infini » au lieu de « fini ». Cette configuration impose donc une concentration fixe tout au long de la simulation et ne considère plus l'influence du battement de nappe et de l'appauvrissement du terme source sur l'émission du benzène au cours du temps = Simulation prédictive n°2;
- L'influence d'une forte élévation du niveau de la nappe qui pourrait être associée à un « effet du réchauffement climatique ». Plusieurs simulations ont été réalisées afin d'évaluer l'influence d'une augmentation de la

piézométrie sur l'émission de benzène selon 3 cas de figure = **Simulation prédictive n°3 - a,b et c**.

- **Simulation prédictive n°3 a** : l'élévation du niveau de la nappe a lieu pendant 1 mois (février à mars 2016) ;
- **Simulation prédictive n°3 b** : l'élévation du niveau de la nappe a lieu pendant 6 mois (février 2016 à août 2016) ;
- **Simulation prédictive n°3 c** : l'élévation du niveau de la nappe à lieu de février 2016 à mars 2023 (soit 7 ans et 1 mois).
- Afin d'évaluer l'influence maximale de chaque paramètre sur le transfert du benzène, l'INERIS a réalisé une dernière simulation en considérant les valeurs des paramètres entrainant la plus grande hausse en benzène aux droits des points A et B pour le modèle « basses eaux » et le modèle « hautes eaux » (simulation prédictive n°4). Les valeurs des paramètres utilisées pour ces modélisations sont présentées dans le Tableau 16.

L'illustration qui suit rend compte des simulations effectuées par l'INERIS et des hypothèses retenues.



Figure 52: Logigramme des simulations réalisées

Le tableau qui suit donne, en fonction de la simulation prédictive, l'extension du panache de benzène et les concentrations associées au niveau de certains points de suivi.

Au regard de l'ensemble des données et informations disponibles, la simulation n°1 est la plus pertinente. Les autres simulations sont liées à la prise en compte d'hypothèses très majorantes (simulation prédictive n°2,3,4) et, peu vraisemblables.

Tableau 16 : Concentrations maximales en benzène (μg/L) observées au niveau des ouvrages Pz7, 11, 100 et 104 pour les simulations prédictives n°1, 2, 3 et 4

N° Simulations prédictives	Date à laquelle les	Concentrations simulées / "Basses eaux"					Concentrations simulées / "Hautes eaux"				
	sont maximales en aval pour la période simulée*	Pz7	Pz48	Pz11	Pz100	Pz104	Pz7	Pz48	Pz11	Pz100	Pz104
Simulation prédictive n°1	mai-16	15	-	-	-	-	-	26	-	-	-
Simulation prédictive n°2	mars-23	124	3	-	-	-	-	156	2,7	-	-
Simulation prédictive n3-a	déc-16	49	-	-	-	-	-	1,8	1	-	-
Simulation prédictive n°3-b	mai-17	176	7,4	-	-	-	-	11	21	-	-
Simulation prédictive n°3-c	mars-23	507	49	-	-	-	34	578	104	-	-
Simulation prédictive n°4	janv-16	164	138	24	HP**	HP**	244	185	229	57	HP

\*Date à partir de septembre 2015. Dernière campagne réalisée pour comparer mesure/modèle (cf. 6.2.2) \*\*HP pour Hors Panache pour une concentration <1 µg/L

La simulation n°1 montre que le panache devrait atteindre son extension maximale au printemps 2016 (mai 2016). Selon le modèle employé, l'ouvrage Pz48 devrait être le dernier ouvrage impacté. Le panache ne devrait donc pas migrer au-delà du transect constitué des piézomètres Pz10 à Pz13. Comme l'indique la démarche générale recommandée par l'INERIS, ces résultats de calculs sont à comparer à des mesures de suivi dans le cadre d'une validation de la prédiction du modèle (cf. Figure 1).

Les résultats des autres simulations montrent que le panache pourrait toutefois continuer à s'étendre vers l'aval, considérant en particulier une source « infinie » (n°2) ou un niveau d'eau beaucoup plus élevé sur plusieurs années (n°3-c). Ces résultats, liées à des hypothèses très majorantes, indiquent un phénomène lent, observable à partir du réseau piézométrique en place, et de l'intégration d'une partie de celui-ci dans une démarche de surveillance sur le long terme. En effet, la surveillance est indissociable du recours à l'AN comme mesure de gestion.

# 7. CONCLUSION

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet BIOdéPOL ; elle concerne spécifiquement la modélisation prédictive de l'évolution de la pollution des eaux souterraines sur le site atelier associé à ce projet. Il s'agit d'une zone au sein de la plaine de la Crau (13) s'étendant sur 5 ha, impactée par la rupture à l'été 2009, d'un pipeline de pétrole brut appartenant à la Société du Pipeline Sud-Européen (SPSE).

L'INERIS a réalisé une modélisation numérique du transfert de la pollution en intégrant les principaux mécanismes liés à l'atténuation naturelle (biodégradation, dilution, etc.). Les objectifs étaient les suivants :

- ✓ quantifier les écoulements ;
- ✓ évaluer les conditions de réalimentation ;
- ✓ suivre l'évolution de la pollution ;
- ✓ simuler cette évolution sur les prochaines années.

Le recours à la modélisation en tant qu'outil d'aide à la décision a conduit à synthétiser les données disponibles sur le site atelier, à vérifier certaines hypothèses déjà formulées et à identifier les nouvelles zones à investiguer ou à surveiller plus spécifiquement, en particulier dans le cadre d'une gestion par Atténuation Naturelle (AN). Son principal intérêt est de pouvoir disposer d'informations complémentaires (hydrogéologiques, biogéochimiques et géophysiques), mais surtout de considérer une situation « naturelle » (antérieure à l'accident), faisant suite à la mise à l'arrêt des mesures d'urgence (pompage à l'aide d'une barrière hydraulique en aval et écrémage au sein de la phase flottante).

L'INERIS s'est conformé à la démarche qu'il recommande depuis plusieurs années pour réaliser et utiliser un modèle de transfert.

Au regard des polluants concernés et des données disponibles, le modèle est basé sur l'évolution des concentrations en benzène, au plus tard jusqu'à l'épuisement de la source de pollution. A partir de 2023, la concentration en benzène dissous émis au niveau du terme source, selon les calculs réalisés, serait proche de 1  $\mu$ g/L (Figure 36).

Une attention particulière a été portée à la simulation du terme source, liée à l'émission de polluants dans la nappe. Il s'agit en effet d'un point crucial au regard du retour d'expérience de l'INERIS dans ce type de problématique. Les précédentes études et expertises ont été analysées afin de recourir à la meilleure démarche pour affiner l'estimation de ce terme source et son évolution au cours du temps.

Ce rapport décrit l'ensemble des étapes intervenant dans une modélisation, il présente donc la conception du modèle, les hypothèses retenues, les procédures de calage, etc.

L'outil numérique développé, une fois calé, est employé afin de simuler différentes situations, et en premier lieu, celle qui paraît la plus pertinente compte tenu des informations acquises à ce jour. Cependant, des situations comme par exemple une très nette augmentation du niveau d'eau sur plusieurs années sont également

considérées dans le cadre d'une démarche prédictive intégrant des scénarios majorants.

Un test de sensibilité a été réalisé afin de vérifier la robustesse des prédictions. Ce test a donné lieu à la prise en compte de valeurs de paramètres majorants dans le cadre d'une dernière simulation prédictive.

Au regard des résultats de calculs, la simulation qui paraît être la plus pertinente à ce jour indique que le panache devrait atteindre son extension maximale au printemps 2016 (mai 2016). Le panache ne devrait pas migrer au-delà du transect constitué des piézomètres Pz10 à Pz13.

Les résultats d'autres simulations considérant une source « infinie » ou un niveau d'eau beaucoup plus élevé sur plusieurs années conduisent à observer un dépassement de ce transect, en 2023 voire au-delà, le temps que le panache soit totalement dégradé, mais ce phénomène est lent et sera facilement observable à partir du réseau piézométrique en place.

Ces résultats de calculs sont à comparer à des mesures dans le cadre d'une validation de la prédiction du modèle. Toutefois, ils tendent à indiquer l'absence de migration du panache de pollution au-delà de la zone d'ores et déjà suivie à l'aide du réseau de piézomètres en place.

Lors du recours à l'atténuation naturelle comme mesure de gestion, une surveillance sur le long terme devra être mise en place. Elle conduira à optimiser et à rationaliser dans le temps le suivi ; elle devra intégrer, outre des substances chimiques et paramètres globaux (traceurs de la pollution : benzène, naphtalène, pH, etc.), le suivi d'indicateurs d'efficacité et de pérennité de la biodégradation (accepteurs et donneurs d'électron tels que les nitrates, les sulfates, etc.).

# 8. <u>REFERENCES</u>

API, 2001. Evaluating hydrocarbon removal from source zones: tools to assess concentration reduction, Huntley, D. and Beckett, G.D., American Petroleum Institute, Washington.

API, 2007a. LNAPL Distribution and Recovery Model (LDRM). Volume 1: Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media, Amercian Petroleum Institute, API PUBLICATION 4760, Washington.

API, 2007b. LNAPL Distribution and Recovery Model (LDRM). Volume 2: User and parameter selection guide, Amercian Petroleum Institute, API PUBLICATION 4760, Washington.

Atteia, 2011. Modélisation du devenir des composés organiques dans les aquifères. Edition Lavoisier

Blondel, 2014. Manuscrit de doctorat. Développement des méthodes géophysiques électriques pour la caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures

Blum, P.; Oeste, F. D.; Martus, P.; Melzer, R., 2006. Detailed Vertical and Lateral Delineation of Redox Zones in Contaminant Plumes Using Redox-Sensitive Tapes (RST). Eos Transsactions American Geophysical Union. 87, B53B-0345

Borden, RC et al. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasolinecontaminated aquifer. Water Resources Res 33: 1105-1115 (1997)

Burland, S.M., Edwards, E.A., 1999. Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction. Applied and Environmental Microbiology 65 (2): 529-533

Castany, G., Margat, J., 1977. Dictionnaire français d'hydrogéologie. BRGM

Cozzarelli, IM et al. Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic ground water environment. Environ Geol Water Sci 16: 135-141 (1990)

Davis, JW et al. Natural Biological Attenuation of Benzene in Ground Water Beneath a Manufacturing Facility. Ground Water 32: 215-226 (1994)

Fischer, A., Bauer, J., Meckenstock, R.U., Stichler, W., Griebler, C., Maloszewski, P. Kastner, M., Richnow, H.H., 2006. A multitracer test proving the reliability of Rayleigh equation-based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer. Environmental Science & Technology 40: 4245-4252.

Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. Water Resources Research 28: 1955-1974.

Godeke, S., Richnow, H.H., Weiss, H., Fischer, A., Vogt, C., Borsdorf, H., Schirmer, M., 2006. Multi tracer test for the implementation of enhanced in-situ bioremediation at a BTEX-contaminated megasite. Journal of Contaminant Hydrology 87: 211-236.

Kazumi, J et al. Anaerobic degradation of benzene in diverse anoxic environments. Environ Sci Technol 31: 813-18 (1997) Lu, G., Prabhakar, T.C., Zheng, C., Wiedemeier, T.H., 1999. Natural Attenuation of BTEX Compounds : Model Development and Field-Scale Application. Ground Water. 37, 5: 707-717

Major,DW et al. Biotransformation of benzene by denitrification in aquifer sand. Ground Water 26: 8-14 (1988)

McDonald, M.G., Harbaugh, A.W., 1988. A modular three-dimensional finitedifference ground-water flow model, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 6, Chapter A1, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.

Morgan,P et al. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas-condensatecontaminated ground-water. Environ Pollut 82: 181-190 (1993)

Njobuenwu, D.O., Amadi, S.A., Ukpaka, P.C., 2005. Dissolution Rate of BTEX Contaminants in Water. The Canadian journal of chemical engineering. 83 : 985-989

Ponsin, 2014. Manuscrit de doctorat. Natural attenuation of crude oil in the la Crau aquifer

Quiot, 2008. Rapport INERIS. Guide méthodologique Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines. N°DRC-08-86031-00620A

Quiot, 2011. Rapport INERIS. Protocole ATTENA : campagne complémentaire de prélèvements et d'analyses des eaux souterraines sur le site d'étude COHV (1bis) Rapport final - RAPPORT D'ÉTUDE 25/11/2011 N° INERIS-DRC-11-91447-10836A

Rifai,HS et al. Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. In: Intrinsic Bioremediation. Hinchee,RE et al. (eds.). Battelle Press: Columbus, OH (1995)

Rollin, C., Quiot, F., 2005. Rapport INERIS. HAP : Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines : Synthèse bibliographiques relative aux paramètres  $K_d$  (sorption) et T1/2 (biodégradation). N°66244-DESP-C2

Saada, A.,Nowak, C, Coquereau, N., 2004. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – Rapport intermédiaire : résultat de la phase 1. Rapport BRGM/RP-53739-FR, 107 pages, 13 fig., 2 ann.

Schwille, 1984, Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone. In Pollutants in Porous Media: The Unsaturated Zone between Soil Surface and Groundwater, ed. B. Yaron, G. Dagan, and J. Goldshmid, chap. 3, 27–48. Berlin, Germany: Springer-Verlag.

Suarez, M.P., Rifai, H.S., 1999. Biodegradation Rates for Fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in Groundwater. Bioremediation Journal. 3, 4 : 337-362.

Thierrin, J., Davis, G.B., Barber, C., 1995. A ground-water tracer test with deuterated compounds for monitoring in situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons. Ground Water 33: 469-475.

Wiedemeier, TH et al. Patterns of intrinsic bioremediation at two US Air Force Bases. In: Intrinsic Bioremediation. Hinchee, RE et al. (eds.). Battelle Press: Columbus, OH. pp. 31-51 (1995) Wiedemeier, T.H.; Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface; Wiley, New York.

Wilson,BH et al. Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated compounds. In: Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water. Hyatt Regency Dallas. Dallas, TX, September 11-13. USEPA. EPA/540/R-96/509 pp. 21-28 (1996)

# 9. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Chronologie des événements – de l'accident au projet BIOdéPOL	1 A4
Annexe 2	Carte des isohypses de la base des cailloutis de la Crau (m NGF) et piézométrie moyenne (BRGM, 1996c)	1 A4
Annexe 3	Fractions massiques des composés et classes de composés dans le pétrole « Russian express » déversé lors de l'accident en 2009 extrait de Höhener, P. et Atteia, O., 2010b	1 A4
Annexe 4	Méthode de calcul pour estimer le volume de flottant	4 A4
Annexe 5	Estimation des courbes de saturations dans la formation	1 A4
Annexe 6	Evolution de la concentration en naphtalène entre octobre 2009 et juin 2015	1 A4
Annexe 7	Cartes des isohypses de la surface du sol, du mur de la couche « Cailloutis » et « Anté-cailloutis »	1 A4
Annexe 8	Perméabilités simulées extraites du rapport MARTCRAU 1995 (BRGM, 1995)	1 A4
Annexe 9	Transects utilisés pour calculer les gradients en régime permanent et en régime transitoire (A, B, C, D, E) et également pour visualiser le résultat du calage du modèle en régime transitoire (A, B, C)	1 A4
Annexe 10	Résultats du calage hydrodynamique en régime transitoire	1 A3
Annexe 11	Calage en régime permanent - Hautes Eaux	5 A4
Annexe 12	Méthode de calcul pour estimer les concentrations transitoires des termes sources (niveaux 0, 1 et 2)	2 A4
Annexe 13	Equations de biodégradation du benzène et du modèle RT3D	3 A4
Annexe 14	Représentations des panaches en accepteurs d'électrons (mg/L) issus des simulations pour juin 2015 selon les deux modèles « basses eaux » et « hautes eaux »	2 A4
Annexe 15	Repères chronologiques de la simulation	1 A4
Annexe 16	Evolution de la concentration en benzène observée entre octobre 2009 et juin 2015	1 A4
Annexe 17	Localisation des points de références (A et B) utilisés dans l'étude de sensibilité	1 A4

# **ANNEXE 1**

Chronologie des événements – de l'accident au projet BIOdéPOL

INERIS-DRC-15-140314-11194A


Source : Ponsin (2014) / http://marseille.latribune.fr/

Carte des isohypses de la base des cailloutis de la Crau (m NGF) et piézométrie moyenne (BRGM, 1996c)



Fractions massiques des composés et classes de composés dans le pétrole « Russian express » déversé lors de l'accident en 2009 extrait de Höhener, P. et Atteia, O., 2010b

	Fraction massique	Masse Molaire	Conc. molaire	Fraction molaire	Solubilité max	Raoult's solubilité
	% massique	g/mol	C mol/kg	x (mol/mol)	mg/L	mg/L w
Benzène	0,06	78	7,69E-03	1,21E-02	1780	21592
Toluène	0,17	92	1,85E-02	2,91E-02	515	15006
Ethylbenzène	0,08	104	7,69E-03	1,21E-02	150	1820
Xylènes	0,24	104	2,31E-02	3,64E-02	180	6550
1,2,4-TMB	0,09	118	7,63E-03	1,20E-02	57	686
n-Propylbenzene	0,05	120	4,17E-03	6,57E-03	52,2	343
n-Butylbenzene	0,03	134,2	2,24E-03	3,53E-03	11,8	42
Isopropylbenzene	0,03	120,2	2,50E-03	3,94E-03	61,3	241
Naphtalène	0,03	130	2,31E-03	3,64E-03	31	113
AroC9C10	0,63	124	5,08E-02	8,01E-02	57	4567
AroC11C12	0,94	150	6,27E-02	9,88E-02	10	988
AroC13C16	1,55	189	8,20E-02	1,29E-01	1	129
AroC17C21	2,38	247	9,64E-02	1,52E-01	0,1	15
AroC22-35	5,19	364	1,43E-01	2,25E-01	0,01	2
AliC5C6	2,3	77	2,99E-01	4,71E-01	9,5	4475
AliC7C8	9,7	105	9,24E-01	1,46E+00	0,7	1020
AliC9C10	10	133	7,52E-01	1,19E+00	0,02	24
AliC11C12	9,3	161	5,78E-01	9,11E-01	0,001	1
AliC13C16	13	205	6,34E-01	1,00E+00	0,0001	0
AliC17C21	21	270	7,78E-01	1,23E+00	0,00001	0
AliC22C35	23	396	5,81E-01	9,16E-01	0,000001	0

Méthode de calcul pour estimer le volume de flottant

Pour estimer le volume initial de flottant, nous sommes partis des travaux réalisés dans l'expertise d'Höhener et Atteia (Höhener et Atteia, 2010b) qui estimait le flux d'hydrocarbures en relation avec la phase de flottant, en se basant sur la Loi de Raoult pour la dissolution du pétrole et sur un ratio du flux d'eau par rapport à la masse de flottant. Ainsi, après un certain nombre d'années, la composition du pétrole en contact avec l'eau évolue (via l'appauvrissement en composés). En connaissant la composition du pétrole au temps de l'accident et au temps t et en considérant la dissolution comme mécanisme essentiel de la disparition du composé dans la phase flottante, il est possible d'estimer le volume initial de flottant.



Figure 1A : Exemple de calcul de décroissance de concentration en fonction du temps pour quelques hydrocarbures sélectionnés, effectué à partir de la loi de Raoult.

#### Méthode de calcul

La diminution de la masse d'un composé i du flottant, en fonction du temps,  $C_i$  (t), dépend non seulement de la solubilité du composé, mais également du ratio du flux d'eau par rapport à la masse du flottant. Cette diminution est exprimée par une décroissance exponentielle (Eq. A1) :

$$C_{eau,i} (t) = C_{eau,i} (t=0) * exp(-\beta*t)$$
 (Eq. A1)

où l'exposant  $\beta$  est (Eq. A2) :

$$\beta = (C_{eau,i}/C_{pétrole,i}) (Q_{eau}/V_{pétrole})$$
 (Eq. A2)

Ici, Q<sub>eau</sub> est le débit d'eau sous le flottant (m<sup>3</sup>/jour), et V<sub>pétrole</sub> est le volume du pétrole flottant (en m<sup>3</sup>). C<sub>pétrole,i</sub> est la concentration de i dans le pétrole (en mg/L). Cette concentration est obtenue à partir de la fraction massique et de la densité du pétrole. C<sub>eau,i</sub> est calculé à partir de l'équation de Raoult qui estime la solubilité maximale d'un composé i (Eq. A3), en considérant la fraction molaire de celui-ci (Eq. A4) :

$$C_i = C_{eau,max,i} * x_i * y_i$$
 (Eq. A3)

$$x_i = n_i / n_{tot}$$
 (Eq. A4)

 $C_{eau,i}$  est la concentration du composé i dans l'eau du site à l'équilibre avec le flottant,  $C_{eau,max,i}$  est la concentration théorique du composé dans une eau qui est en contact avec la phase pure du composé i (en absence des autres composés du pétrole),  $x_i$  est la fraction molaire du composé i dans le pétrole, et  $\gamma_i$  est un coefficient d'activité. Ces coefficients d'activité égalent 1 dans un mélange de composés similaires, ce qui est le cas pour le pétrole, où tous les hydrocarbures ont des comportements physicochimiques relativement similaires.  $n_i$  est le nombre de moles du composé i dans 1 kg de pétrole, et  $n_{tot}$  est le nombre de moles de tous les composés dans 1 kg de pétrole.

ICF Environnement, en 2009, a caractérisé la composition du pétrole de même qu'ECOGEOSAFE en juillet 2015.

Ainsi, à partir de ces analyses et en considérant un débit d'eau journalier de 100 m<sup>3</sup> (estimation de la zone mouillée moyenne dans la zone de flottant), il a été possible de comparer les fractions molaires calculées et observées pour les BTEX, en utilisant le benzène comme traceur. Les résultats sont présentés ciaprès.



Figure A2 : Fractions molaires calculées et observées pour les BTEX en juillet 2015

Dans ces conditions de dissolution, les fractions molaires calculées pour le toluène, le xylène, l'éthylbenzène sont supérieures aux valeurs calculées. Ces écarts observés entre la teneur molaire en composés dans la phase flottante en juillet 2015 et les fractions molaires calculées pour cette date sont potentiellement liés :

- à la non-prise en compte de la fraction de brut biodégradée ;
- à l'hétérogénéité de la composition de la phase flottante ;
- aux incertitudes associées à l'analyse du pétrole brut.

La prise en compte du benzène comme traceur est donc justifiée (valeur majorante). Les essais de calage ont permis d'estimer le volume initial de la phase de flottant à 390 m<sup>3</sup>. En considérant l'écart type des mesures réalisées sur les 3 ouvrages (Pz1, Pz41 et Pz60), le volume de flottant en contact avec la nappe à la fin de l'année 2009 aurait été compris entre 330 et 450 m<sup>3</sup>. La Figure A3 ci-après présente l'évolution de la fraction molaire en benzène au cours du temps.



Figure A3 : Courbe bleue : évolution de la fraction molaire du benzène, estimée à partir de la composition du pétrole brut en 2009 et en considérant la Loi de Raoult pour la dissolution - Point en rouge : fraction molaire du benzène en juillet 2015.

Ce calcul est basé sur l'hypothèse qu'il s'agit d'une dissolution purement physique du flottant. La biologie n'est pas prise en compte dans ce calcul. La dégradation biologique retire du benzène dans l'eau, ce qui crée un déséquilibre et accélère la dissolution.

Estimation des courbes de saturations dans la formation

Les calculs ont été réalisés à l'aide du modèle LDRM de l'American Petroleum Institute (API, 2007a, b). Ce modèle exploite des équations analytiques qui ont été établies par Farr et al en 1990.

#### Hypothèses et paramètres retenus:

Les hypothèses de base sont qu'un équilibre hydrostatique s'établit. Le milieu poreux est considéré comme étant composé de nombreux capillaires linéaires, et chaque fluide a tendance à remonter ces capillaires. La capillarité est décrite par les paramètres de Van Genuchten (1980). Les densités de chaque fluide et les tensions des interfaces des fluides règlent les montées capillaires. Les paramètres utilisés pour estimer les volumes de flottant résiduels et mobiles sont compilés dans le tableau ci-après.

Paramètre Unité Valeur Source	Unité	Valeur	Source	
Densité du pétrole	kg/L	0,86	ICF Environnement, 2009a	
Viscosité du pétrole	ср	15*	ICF Environnement, 2009a	
Tension Air-Eau	dyne/cm	65	API, 2007b	
Tension Air-Pétrole	dyne/cm	25	API, 2007b	
Tension Pétrole-Eau	dyne/cm	25	API, 2007b	
Porosité	(-)	0,2	Höhener, P. et Atteia, O., 2010b	
Conductivité hydraulique	m/s	5E-04	ICF Environnement, 2009d	
	m/jour	40		
Van Genuchten alpha	m <sup>-1</sup>	10	Höhener, P. et Atteia, O., 2010b	
Van Genuchten n	(-)	2,5	Höhener, P. et Atteia, O., 2010b	
Saturation en eau irréductible	(-)	0,04	API, 2001.	
Saturation en pétrole irréductible	(-)	0,1	Höhener, P. et Atteia, O., 2010b	
Distance Nappe-Mur	m	10 ou 5	ICF Environnement, 2009b	

Tableau A1 : Compilation de paramètres utilisés en modèle LDRM

Evolution de la concentration en naphtalène entre octobre 2009 et juin 2015



Cartes des isohypses de la surface du sol, du mur de la couche « Cailloutis » et « Anté-cailloutis »



Perméabilités simulées extraites du rapport MARTCRAU 1995 (BRGM, 1995)





Transects utilisés pour calculer les gradients en régimes permanents et en régime transitoire (A, B, C, D, E) et également pour visualiser le résultat du calage du modèle en régime transitoire (A, B, C)



Illustration pour la carte piézométrique obtenue pour le modèle « basses eaux » en régime permanent.
Résultats du calage hydrodynamique en régime transitoire

2	PZ4	PZ5		PZ6		PZ7		PZ8		PZ9	
05/06/2014	8,405 8,639	8,05	8,09	6,71	6,663	7,28	7,143	9,19	9,152	6,13	5,838
06/05/2014	8,12 8,325	7,51	7,766	6,348	6,33	6,84	6,822	8,873	8,829	5,69	5,525
07/09/2014	<b>7,87</b> 8,013	7,496	7,443	6,1	6,029	6,44	6,519	8,54	8,501	5,32	5,266
08/06/2014	7,74 7,727	7,28	7,15	5,86	5,766	6,21	6,25	8,31	8,195	5,13	5,051
08/20/2014	7,71 7,732	7,18	7,146	5,8	5,751	6,19	6,239	8,24	8,208	5,06	5,033
09/03/2014	7,69 7,706	7,1	7,12	5,76	5,729	6,14	6,215	8,22	8,179	5,03	5,014
10/08/2014	7,67 7,638	7,03	7,045	5,69	5,644	6,06	6,14	8,19	8,109	4,97	4,944
11/05/2014	7,66 7,609	6,99	7,013	5,66	5,612	6,06	6,109	8,15	8,079	4,96	4,916
12/03/2014	8,63 8,754	8,1	8,107	6,58	6,47	7,26	7,055	9,32	9,317	5,57	5,568
01/08/2015	9,63 9,734	9	9,19	7,83	7,933	8,5	8,365	10,36	10,177	7,66	7,223
02/11/2015	9,56 9,71	8,9	9,169	7,76	7,907	8,43	8,347	10,27	10,136	7,5	7,196
03/11/2015	9,06 9,405	8,47	8,871	7,31	7,508	7,95	7,972	9,85	9,881	6,99	6,711
04/09/2015	<b>9,28</b> 9,613	8,71	9,106	7,53	7,696	8,17	8,164	10,05	10,152	7,16	6,847
	PZ10	PZ	<u> </u>	PZ	12	PZ	13	PZ		PZ	17
05/06/2014	5,72 5,465	6,22	5,568	6,26	6,405	6,34	6,433	7,94	7,828	8,33	8,484
06/05/2014	5,23 5,136	5,415	5,221	6,01	6,063	6,045	6,091	7,55	7,526	8,074	8,16
07/09/2014	4,87 4,878	4,95	4,946	5,74	5,763	5,72	5,789	7,2	7,232	7,793	7,833
08/06/2014	4,67 4,666	4,73	4,714	5,6	5,502	5,5	5,526	7,04	6,97	7,59	7,532
08/20/2014	4,61 4,647	4,64	4,697	5,51	5,486	5,44	5,509	6,99	6,963	7,53	7,533
09/03/2014	4,57 4,629	4,58	4,678	5,46	5,463	5,38	5,487	6,96	6,94	7,48	7,506
10/08/2014	4,51 4,55	4,52	4,587	5,39	5,375	5,3	5,397	6,96	6,874	7,45	7,432
11/05/2014	4,5 4,522	4,49	4,556	5,36	5,342	5,23	5,364	6,94	6,846	7,42	7,401
12/03/2014	<b>5,18</b> 5,116	5,43	5,205	6,03	6,16	6	6,176	8,04	7,839	8,37	8,555
01/08/2015	<b>7,1</b> 6,923	7,46	7,021	7,16	7,711	7,17	7,707	9,3	8,98	9,29	9,55
02/11/2015	<b>7,01</b> 6,881	7,37	6,969	7,06	7,682	7,26	7,683	9,19	8,977	9,2	9,523
03/11/2015	<b>6,54</b> 6,361	6,76	6,463	6,73	7,266	6,9	7,287	8,69	8,628	8,82	9,246
04/09/2015	6,72 6,498	7,17	6,618	6,9	7,448	7,08	7,466	8,92	8,788	9	9,498
	Pz100	Pz	101	Pz1	02	Pz1	03	Pz	104		
05/06/2014	4,49 4,366	4,32	4,205	4,14	4,176	5,26	5,205	3,77	4,008		
06/05/2014	<b>4,07</b> 3,901	3,885	3,709	3,73	3,669	4,92	4,825	3,37	3,463		
07/09/2014	<b>3,66</b> 3,599	3,46	3,394	3,34	3,35	4,59	4,536	2,97	3,131		
08/06/2014	<b>3,44</b> 3,34	3,22	3,119	3,12	3,068	4,36	4,289	2,74	2,83		
08/20/2014	<b>3,36</b> 3,331	3,13	3,115	3,03	3,068	4,28	4,274	2,66	2,835		
09/03/2014	3,29 3,309	3,05	3,092	2,96	3,044	4,21	4,253	2,59	2,809		
10/08/2014	<b>3,18</b> 3,153	2,95	2,913	2,85	2,859	4,12	4,142	2,5	2,59		
11/05/2014	<b>3,18</b> 3,112	2,93	2,873	2,84	2,82	4,07	4,12	2,48	2,542		
12/03/2014	3,65 3,658	3,53	3,413	3,4	3,366	4,64	4,699	3,04	3,124		
01/08/2015	<b>5,9</b> 6,195	5,85	5,975	5,65	5,935	6,45	6,46	5,16	5,923		
02/11/2015	<b>5,86</b> 6,056	5,79	5,822	5,6	5,772	6,33	6,386	5,15	5,733		
03/11/2015	<b>5,45</b> 5,389	5,35	5,205	5,16	5,17	5,93	6,061	4,78	5,049		
04/09/2015	5,61 5,563	5,56	5,369	5,39	5,334	6,18	6,188	4,96	5,235		

Charges observées (valeurs en noir) et calculées (valeurs en gris)

Calage en régime permanent - Hautes Eaux

Afin de considérer les conditions hydrodynamiques en hautes eaux, un calage des perméabilités a également été réalisé pour ce régime. Nous avons considéré les relevés piézométriques du 11 février 2015 comme représentatifs d'un régime pseudo-permanent en période de hautes eaux sur la zone étudiée. La méthode utilisée est identique à celle utilisée pour le calage des perméabilités en basses eaux.

Le calage automatique des perméabilités, en utilisant les données du 11 février 2015, a permis d'aboutir au champ de perméabilité final (à partir de 197 points), présenté par l'Annexe A4.



Figure A4 : Champs des perméabilités retenues dans le modèle en régime pseudo-permanent « hautes eaux » (perméabilités exprimées en m/j)

Tableau A2 : Statistique descriptive des perméabilités calibrées (m/j) pour	le
modèle hydrodynamique en hautes eaux.	

Minimum	0,012
1er quartile	3,003
Médiane	22,501
3ième quartile	549,007
Maximum	2000
Moyenne géométrique	20,555
Moyenne harmonique	0,053

Les valeurs des perméabilités modélisées sont comprises entre 2,3.10<sup>-2</sup> et 1,4.10<sup>-7</sup> m/s (cf. Tableau A2). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues en basses eaux (cf. paragraphe 5.3.3.1). Les valeurs hautes de perméabilités sont principalement concentrées en bordure du modèle tandis que les plus faibles valeurs principalement localisées dans la zone d'étude. La moyenne géométrique est de 4,3.10<sup>-4</sup> m/s ce qui correspond aux valeurs retrouvées dans la zone de l'accident. Le premier quartile est de 3,5.10<sup>-5</sup> m/s, la médiane de 2,6.10<sup>-4</sup> m/s et le troisième quartile de 6,3.10<sup>-3</sup> m/s. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus pour le calage des perméabilités en régime « basses eaux ». Ces valeurs sont également cohérentes au regard des valeurs de l'étude MARTCRAU réalisée par le BRGM en 1995 et par les essais de pompage longue durée réalisés par ICF Environnement en 2009 (4.10<sup>-5</sup> et 1,6.10<sup>-2</sup> m/s) (ICF Environnement, 2009c).

Les piézométries ou charges hydrauliques obtenues sont présentées comme suit :

- Carte piézométrique simulée (cf. Annexe A5) ;
- Variations entre les charges calculées et mesurées sur les 17 points de calages (cf. Tableau A3) ;
- Droite de corrélation entre les charges calculées et mesurées (cf. Annexe A6).



Figure A5 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent « hautes eaux » - Carte piézométrique simulée et écart entre le calcul et la mesure. Barre verte = différence entre la valeur calculée et mesurée <10 cm. Barre jaune = différence entre la valeur calculée et mesurée <20 cm

	Charge	Charge	Ecart charge Observée -	
	Observee	Calculee	calculée	
D74	0.50	0.04	(11)	
PZ4	9,56	9,64	-0,079	
PZ5	8,9	8,98	-0,082	
PZ6	7,76	7,84	-0,081	
PZ7	8,43	8,51	-0,078	
PZ8	10,27	10,3	-0,033	
PZ9	7,5	7,66	-0,157	
PZ10	7,01	7,14	-0,125	
PZ11	7,37	7,3	0,071	
PZ12	7,06	7,28	-0,216	
PZ13	7,26	7,17	0,09	
PZ14	9,19	9,29	-0,102	
PZ17	9,2	9,3	-0,101	
Pz100	5,86	5,9	-0,042	
Pz101	5,79	5,83	-0,041	
Pz102	5,6	5,65	-0,054	
Pz103	6,33	6,45	-0,116	
Pz104	5,15	5,23	-0,077	
		Moyenne	-0,072	
		Ecart type	0,073	

Tableau A3 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent « hautes eaux » - Charges observées et calculées



Figure A6 : Résultats du calage hydrodynamique en régime pseudo-permanent « hautes eaux » - Droite de corrélation

On observe un écart moyen entre les charges mesurées et calculées de -7 cm. Les écarts sont compris entre 3 mm (Pz8) et 15,7 cm (Pz9) avec un écart type de 7 cm.

## Calcul du gradient hydraulique au droit de la zone d'étude

Les points de références ou transects utilisés pour calculer les gradients sont présentés en Annexe 8. Les gradients hydrauliques calculés à partir du modèle numérique à proximité du site sont relativement constants et varient entre 0,38 et 0,49%. Ces valeurs relativement élevées du gradient peuvent être liées, au regard des éléments disponibles concernant les épaisseurs des horizons présents, à la faible épaisseur de la nappe des cailloutis (< 6m en « hautes eaux »). En aval, l'épaisseur est plus importante et les gradients sont plus faibles.

## Vitesse des écoulements au droit de la zone d'étude

Les vitesses d'écoulement calculées par le modèle sont la résultante d'un bilan de flux dans les trois directions multiplié par la porosité du système. La Figure A7 ciaprès présente le champ des vitesses d'écoulement au pourtour de la zone accidentée pour le modèle hydrodynamique en « hautes eaux ». Les vitesses d'écoulement calculées varient de 0,3 m/j à 4,6 m/j, recoupant la valeur moyenne affichée par ICF Environnement lors des essais de traçage (1,4 m/j).



Figure A7 : Vitesses des écoulements simulées au droit de la zone d'étude obtenu pour un régime pseudo-permanent en « hautes eaux »

Méthode de calcul pour estimer les concentrations transitoires des termes sources (niveaux 0, 1 et 2)

Trois niveaux de contamination ont été simulés dans le cadre de cette étude. Ces niveaux représentent :

- Niveau 0 = Pétrole piégé dans la zone saturée ;
- Niveau 1 = Pétrole piégé dans la zone de battement ;
- Niveau 2 = Pétrole en phase flottante.

La diminution de la masse de benzène du flottant en fonction du temps dépend non seulement de sa solubilité, mais aussi du ratio du flux d'eau par rapport à la masse du flottant comme exprimée par les Eq. A1 et Eq.A2. dans l'Annexe 3. Nous avons donc en fonction des niveaux (0, 1, 2) estimé les débits d'eau (Q<sub>eau</sub>) et les volumes de pétroles associés. Le tableau ci-après présente les différentes hypothèses de calcul pour les 3 niveaux.

Tableau A4 : Débits et volumes de pétrole selon les différents niveaux (0, 1, 2)

	Unité	Niveau 0	Niveau 1	Niveau 2
Débit d'aqu	m³/jour	90	130	100
Debit d'eau	m³/an	32850	47450	36500
V <sub>pétrole</sub>	m <sup>3</sup>	22	130	420
Q/V <sub>pétrole</sub>	jours	4,09	1,00	0,24

Pour chaque niveau, nous avons pu calculer les courbes de dissolution en considérant l'appauvrissement en benzène dans le pétrole selon les différents niveaux (temps de contact entre le pétrole et la nappe) :

- Niveau 0 = pétrole constamment en contact avec l'eau depuis mars 2013 ;
- Niveau 1 = on admet en fonction du suivi piézométrique réalisé depuis 2009, que pour la période de référence (mai 2014 – avril 2015), le niveau de la nappe est supérieur à la moyenne des basses eaux pendant 5 mois de l'année (novembre à mars). Nous considérons donc une dissolution effective de ce terme source 5 mois sur 12 ;
- Niveau 2 = pétrole constamment en contact avec le toit de la nappe depuis 2009.

Quelles que soient les différentes configurations présentées (niveaux 0, 1, 2), la composition du pétrole initiale utilisée est celle décrite dans le rapport ICF Environnement (2009a) et reprise dans l'expertise d'Höhener et Atteia (2010b).

Les courbes de dissolution selon les niveaux pour la période de décembre 2009 à mai 2014 sont présentées dans la Figure A8.



Figure A8 : Courbes de dissolution du benzène selon les niveaux 0, 1 et 2, de nov. 2009 à avril 2014

Les courbes de dissolution ont été combinées en fonction des considérations suivantes :

- Zone A : combine les flux d'hydrocarbures des niveaux 0 et 1. En effet, en basses eaux, la concentration de la zone est considérée comme égale au niveau 0 et en hautes eaux à l'influence d'une dissolution d'un pétrole retenue dans la *smear zone*, reprit par le niveau 1.
- Zone B : combine les flux d'hydrocarbures des niveaux 1 et 2. En basses eaux, les flux d'hydrocarbures sont dominés par le niveau 1 et en hautes eaux, les flux d'hydrocarbures sont ceux du niveau 2.

Equations de biodégradation du benzène et du modèle RTD3

## Equation de biodégradation du Benzène et quantités mises en jeu

## Biodégradation aérobie

Réaction :  $C_6H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$ Calcul du rapport O<sub>2</sub>/benzène : Masse molaire du benzène = 78 g/mol Masse molaire de l'O<sub>2</sub> mis en jeu = 240 g/mol Rapport : 240/78 = 3,08 Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 3,08 mg/O<sub>2</sub>

## **Biodégradation anaérobie**

<u>Dénitrification</u> Réaction :  $6 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ H}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ N}_2$ Masse molaire de nitrate mise en jeu = 372 g/mol Rapport : 372/78 = 4,77Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 4,77 mg de nitrate

Réduction du manganèse IV

Réaction : 30 H<sup>+</sup> + 15 MnO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> → 6 CO<sub>2</sub> + 15 Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> + 18 H<sub>2</sub>O Masse molaire du MnO<sub>2</sub>: 1303,5 g/mol Rapport : 1305,5/78=16,7 Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 16,7 mg de MnO<sub>2</sub> (Mn4+) et génère la production de 10,5 mg de Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> (masse molaire de Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> = 15\*54,93 = 823,9 g/mol soit un rapport de 823,9/78 = 10,5).

<u>Réduction du Fer III</u> Réaction : 60 H<sup>+</sup> + 30 Fe(OH)<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> → 6 CO<sub>2</sub> + 30 Fe<sup>2+</sup> + 78 H<sub>2</sub>O Masse molaire du Fe(OH)<sub>3</sub> : 30\*106,85 = 3205,41 g/mol Rapport : 3205,41/78 = 41,1 Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 41,1 mg de Fe(OH)<sub>3</sub> (Fe<sup>3+</sup>) et génère la production de 21,5 mg de Fe<sup>2+</sup> (masse molaire Fe<sup>2+</sup> = 30\*55,85=1675,5 g/mol soit un rapport de 1675,5/78=21,5

<u>Réduction du Sulfate</u>

Réaction :  $15/2 \text{ H}^+$  +  $15/4 \text{ SO}_4^{2^-}$  + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> → 6 CO<sub>2</sub> +  $15/2 \text{ H}_2\text{S}$  + 3 H<sub>2</sub>O Masse molaire du sulfate mise en jeu : 360 g/mol

Rapport : 360/78=4,6

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 4,6 mg de sulfate

## <u>Méthanogenèse</u> Réaction : $C_6H_6 + 9/2 H_2O \rightarrow 9/4 CO_2 + 15/2 H_2$ Masse molaire de CH<sub>4</sub> produit = 60 g/mol Rapport : 60/78=0,77 Interprétation : production de 0,77 mg de méthane pour 1 g de benzène minéralisé

## Production d'alcalinité

Réaction :  $C_6H_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 \rightarrow 6 \text{ CaCO}_3$ Masse molaire de CaCO<sub>3</sub> produit = 600 g/mol Rapport = 600/78 = 7,69 Interprétation : 7,69 mg d'alcalinité sont produits lors du métabolisme de 1 g de benzène

En résumé, les quantités de BTEX susceptibles d'être dégradées par les différents accepteurs d'électrons sont reportées ci-après.

¥		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Paramètres	Valeur	Dégradation
		0,325 mg/L
Dioxygène dissous	[O <sub>2</sub> ] = - 1 mg/L	BTEX
lons nitrates	$[NO_3] = -1 mg/L$	0,21 mg/L BTEX
	[Mn II] = 10,5	
Ions Mn II	mg/L	1 mg/L BTEX
	[Fe II] = 21,8	
ions Fer II	mg/L	1 mg/L BTEX
lons sulfates	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = - 1mg/L	0,21 mg/L BTEX
	$[CH_4^+] = 0,78$	
Méthane	mg/L	1 mg/L BTEX
Potentiel d'oxydoréduction		
(exprimé à l'électrode de	-400 < Eh (mV) <	
référence)	800	
	[alcalinité] = + 1	
Alcalinité	mg/L	0,13 mg/L BTEX

Tableau A5 : Rendements de dégradation par les différents accepteurs d'électrons

#### Equation de biodégradation du modèle RT3D

Les cinétiques de dégradation selon les accepteurs d'électron du modèle RT3D sont décrites ci-après.

$$\begin{split} r_{HC,O_{2}} &= -k_{HC,O_{2}} [HC] \frac{[O_{2}]}{K_{O_{2}} + [O_{2}]} \\ r_{HC,NO_{3}} &= -k_{HC,NO_{3}} [HC] \frac{[NO_{3}]}{K_{NO_{3}} + [NO_{3}]} \bullet \frac{K_{i,O_{2}}}{K_{i,O_{2}} + [O_{2}]} \\ r_{HC,FE^{3*}} &= -k_{HC,Fe^{3*}} [HC] \frac{[Fe^{3+}]}{K_{Fe^{3*}} + [Fe^{3+}]} \bullet \frac{K_{i,O_{2}}}{K_{i,O_{2}} + [O_{2}]} \\ \bullet \frac{K_{i,NO_{3}}}{K_{i,NO_{3}} + [NO_{3}]} \\ r_{HC,SO_{4}} &= -k_{HC,SO_{4}} [HC] \frac{[SO_{4}]}{K_{SO_{4}} + [SO_{4}]} \bullet \frac{K_{i,O_{2}}}{K_{i,O_{2}} + [O_{2}]} \\ \bullet \frac{K_{i,NO_{3}}}{K_{i,NO_{3}} + [NO_{3}]} \bullet \frac{K_{i,Fe^{3*}}}{K_{i,Fe^{3*}} + [Fe^{3+}]} \\ r_{HC,CH_{4}} &= -k_{HC,CH_{4}} [HC] \frac{[CO_{2}]}{K_{CH_{4}} + [CO_{2}]} \bullet \frac{K_{i,O_{2}}}{K_{i,O_{2}} + [O_{2}]} \\ \bullet \frac{K_{i,NO_{3}}}{K_{i,NO_{3}} + [NO_{3}]} \bullet \frac{K_{i,Fe^{3*}}}{K_{i,Fe^{3*}} + [Fe^{3+}]} \bullet \frac{K_{i,SO_{4}}}{K_{i,O_{2}} + [O_{2}]} \\ \end{split}$$

Equations extraites du tutoriel « RT3D tutorial for GMS users » d'après Clement et Jones (1998)

Avec  $r_{HC,O2}$ ,  $r_{HC,NO3-}$ ,  $r_{HC,Fe2+}$ ,  $r_{HC,SO42-}$ ,  $r_{HC,CH4}$ , les taux de dégradation des hydrocarbures, respectivement par voie aérobie, par dénitrification, par production du Fe (II), par sulfatoréduction ou par production de méthane.  $K_{O2}$  est une constante de Monod de demi-saturation.  $K_{i,x}$  sont les constantes d'inhibition pour chaque famille d'accepteurs d'électrons.

Les rendements de dégradation (présentés dans le tableau précédent) sont également utilisés pour déterminer le taux de dégradation total en benzène.

Pour plus d'informations concernant le modèle utilisé, nous renvoyons le lecteur au guide « *RT3D tutorial for GMS users* » d'après Clement et Jones (1998).

Représentations des panaches en accepteurs d'électrons (mg/L) issus des simulations pour juin 2015 selon les deux modèles « basses eaux » et « hautes eaux »

#### Modèle «basses eaux »



Méthane dissous

## Modèle « hautes eaux »



Méthane dissous

Repères chronologiques de la simulation



Evolution de la concentration en benzène observée entre d'octobre 2009 et juin 2015



Localisation des points de références (A et B) utilisés dans l'étude de sensibilité






Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : http://www.ineris.fr