

Comparaison des activités des isotopes de l'uranium et du radium dans quelques échantillons d'eau de puits et de sources thermales au Maroc

Comparison of uranium and radium isotopes activities in some well and thermal springs samples in Morocco

O.K. HAKAM^{*, 1, 3}, A. CHOUKRI^{1, *}, J.-L. REYSS², M. LFERDE³

Reçu le 21 janvier 1999, accepté le 26 juin 2000**.

SUMMARY

Activities and activity ratios of uranium and radium isotopes (^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) have been determined, for the first time in Morocco, for 15 well water samples and 12 spring water samples. The obtained results show that, unlike well waters, the thermal spring waters present relatively low ^{238}U activities and elevated ^{226}Ra activities and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios. Uranium and radium activities are similar to those published for other non polluting regions of the world, they are inferior to the Maximum Contaminant Levels and don't present any risk for public health in Morocco.

Key-words: *thermal springs, well waters, natural waters, drinking waters, uranium, radium, natural radioactivity.*

RESUMÉ

Les activités des isotopes de l'uranium et du radium (^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra) ainsi que les rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) ont été mesurés, pour la première fois au Maroc, dans 15 échantillons d'eau de puits et 12 échantillons d'eau de sources thermales. Les résultats obtenus montrent que, contrairement aux eaux de puits, les eaux des sources thermales présentent des activités de ^{238}U relativement faibles et des activités de ^{226}Ra et des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ élevés. Les activités de l'uranium et du radium mesurées

1. Laboratoire des faibles radioactivités et de l'environnement, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences, Département de physique, 14000, Kénitra, Maroc.
2. Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, Laboratoire mixte CNRS-CEA, 91198, Domaine du CNRS, avenue de la Terrasse, Gif-sur-Yvette cedex, France.
3. Laboratoire de physique nucléaire, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Département de physique, Avenue Ibn, Battouta BP 1014, Rabat, Maroc.

* Correspondance. E-mail : okhakam@yahoo.com ou choukrimajid@yahoo.com

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 mai 2001.

sont comparables à celles que l'on trouve habituellement dans d'autres régions non polluées du monde, elles sont inférieures aux limites maximales admissibles ce qui ne pose aucun risque pour la santé publique au Maroc.

Mots clés : sources thermales, eaux de puits, eaux naturelles, eaux potables, uranium, radium, radioactivité naturelle.

1 – INTRODUCTION

Les puits et les sources constituent actuellement deux sources principales d'eau potable au Maroc. Certaines eaux minérales de sources thermales sont commercialisées ou utilisées comme bains thérapeutiques pour guérir certaines maladies de peau. Les concentrations en éléments radioactifs naturels dans les eaux profondes peuvent être reliées aux conditions physicochimiques de l'eau et à son environnement géologique. Cette radioactivité est essentiellement due à l'uranium, au thorium ainsi qu'à leurs descendants, dont l'eau s'est chargée lors de son passage au travers des roches plutoniques ou métamorphiques profondes. Par exemple, les sources les plus radioactives sont fréquemment les sources carbo-gazeuses ou chlorurées dont les caractéristiques chimiques favorisent la solubilisation des éléments lourds comme l'uranium et le radium.

La radioactivité naturelle dans les eaux souterraines varie beaucoup, des concentrations élevées des radioéléments naturels ont été trouvées, d'après plusieurs travaux (ANDREWS et KAY (1983), ASIKAINEN et KAHOLS (1979), FRANZ (1989)), dans des eaux minérales et des puits. La connaissance des concentrations de l'uranium et du radium dans les eaux potables est importante parce qu'une fraction de l'uranium et du radium absorbés est déposée dans le corps humain introduisant ainsi une dose radioactive interne équivalente.

Le but de ce travail est de comparer les activités des isotopes de l'uranium (^{234}U , ^{238}U) et du radium (^{226}Ra , ^{228}Ra) ainsi que les rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans des échantillons d'eau de puits et de sources thermales et voir si la teneur en uranium ou en radium dans ces échantillons présente un risque pour l'hygiène publique. La *figure 1* illustre la carte du Maroc avec les sites d'échantillonnage.

2 – PARTIE EXPÉRIMENTALE

La procédure de mesure, de comptage et de calcul utilisée est identique à celle décrite par SCHMIDT and REYSS (1996) pour la spectrométrie gamma et à celle décrite par CHOUKRI *et al.* (1994) pour la spectrométrie alpha.

La technique utilisée consiste à prélever, dans des bidons en plastique, 5 litres d'eau pour une analyse unique de l'uranium, et 20 litres d'eau pour une analyse double de l'uranium et du radium. Après filtration sur des membranes

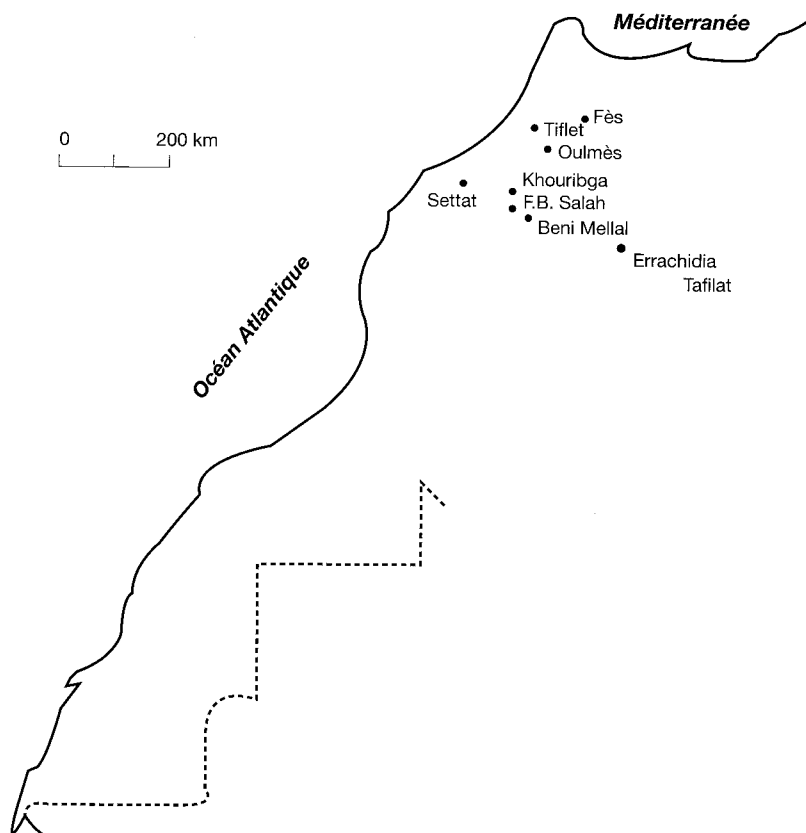


Figure 1 Carte du Maroc avec localisation des sites d'échantillonnage.
Morocco map with sampling localities.

de marque Millipore de porosité $0,4 \mu\text{m}$ et de diamètre 147 mm , l'échantillon d'eau est acidifié à pH 2 à 3 avec HNO_3 avant de rajouter une solution contenant des quantités connues des traceurs (^{232}U et ^{228}Th) et du fer (50 à 80 mg), et une solution contenant 1 gramme de chlorure de baryum (BaCl_2). Les isotopes de l'uranium et du thorium sont coprécipités avec les hydroxydes de fer formés par l'ajout de l'ammoniaque à pH = 7 dans le milieu avant de précipiter le radium avec BaSO_4 formé par l'ajout de H_2SO_4 . Le précipité de sulfate de baryum et des hydroxydes de fer sont récupérés ensemble par décantation et filtration. L'uranium et le thorium sont dissous avec les hydroxydes par l'ajout d'acide concentré, tandis que le radium est retenu dans le résidu de sulfate de baryum qui est insoluble dans le milieu acide. Ce résidu est lavé, séché et pesé avant d'être scellé dans un tube convenable pour le comptage dans le détecteur germanium puits à très bas bruit de fond. Le comptage est fait après 20 jours de scellage, temps nécessaire pour que l'équilibre soit établi entre les isotopes du radium et leurs descendants. Les activités des isotopes du radium sont mesurées à l'aide de ses descendants émetteurs gamma de courtes périodes (^{214}Pb et ^{214}Bi pour ^{226}Ra et ^{228}Ac pour ^{228}Ra). Elles sont corrigées du

rendement de précipitation du sulfate de baryum en tenant compte du facteur de correction du poids (1,16) due à la formation de BaSO_4 à partir de BaCl_2 . Les standards gamma utilisés pour l'intercalibration sont N.B.S (National Bureau of Standard USA) 4363 et 4350B, et AIEA 375.

La détermination des activités des isotopes de l'uranium (^{238}U et ^{234}U) est effectuée par spectrométrie alpha en utilisant, soit un détecteur à chambre de gaz, soit un détecteur à barrière de surface. Elle est précédée d'une séparation chimique poussée sur résine échangeuse d'ions selon la procédure chimique décrite par CHOUKRI *et al.* (1994).

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les activités des isotopes de l'uranium et du radium (^{238}U , ^{226}Ra) ainsi que les rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) obtenus pour 15 échantillons d'eau de puits et 12 échantillons d'eau de sources thermales, sont donnés dans le *tableau 1*.

L'activité de ^{238}U varie, dans l'eau de puits, entre 4,5 et 308,4 mBq/l avec une valeur moyenne de 66 mBq/l environ, et dans l'eau de sources, entre 0,6 et 17,9 mBq/l avec une valeur moyenne de 7,7 mBq/l. Les activités du radium mesurées dans 7 puits varient, de 1 à 25 mBq/l avec une valeur moyenne de 9,8 mBq/l, tandis que celles mesurées dans 9 sources thermales varient entre 9,1 et 3696 mBq/l avec une valeur moyenne supérieure à 590 mBq/l. L'activité du ^{226}Ra , la plus élevée, a été mesurée dans la source de My. Yacoub située dans la région de la ville de Fès connue par sa richesse en sources thermales. L'eau de cette source, non potable à cause de sa richesse en sels dissous, est utilisée comme bain thérapeutique pour guérir certaines maladies de peau. Une comparaison des activités de ^{238}U et du ^{226}Ra dans les eaux de puits et de sources montrent que l'eau de puits est relativement plus riche en uranium et celle des sources est relativement plus riche en radium et que les concentrations en radium ne sont pas nécessairement liées à celles de l'uranium. En effet, les concentrations de l'uranium et du radium sont affectées par la température et l'état rédox de l'eau. Les hautes températures tendent à décroître la concentration de l'uranium et à augmenter celle du radium. La diminution de la concentration de l'uranium résulte de la régression de la stabilité des complexes de carbonates d'uranyle alors que l'augmentation de celle du radium résulte de la réduction des coefficients d'adsorption des ions divalents du radium. Dans des conditions oxydantes, l'uranium est très soluble principalement sous la forme de complexes carbonatés U (VI). Dans des conditions réductrices, l'uranium est insoluble sous la forme d'oxydes-U (IV) (TOULHOAT *et al.*, 1988). La présence du radium qui a un comportement voisin de celui du baryum est limitée en solution par la présence de sulfates. En milieu réducteur tel que celui des eaux géothermiques, la disparition des sulfates permet des concentrations plus importantes en radium.

Le déséquilibre radioactif entre ^{238}U et son descendant ^{234}U dans les eaux naturelles a été bien étudié depuis sa découverte. Les rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, mesurés dans les eaux naturelles, sont souvent supérieurs à 1

Tableau 1 Activités et rapports d'activité des isotopes de l'uranium et du radium dans les échantillons analysés d'eau de puits et de sources thermales.**Table 1** Activities and activity ratios of uranium and radium radio-isotopes in analyzed well and thermal spring water samples.

n°	échantillon	région	^{238}U (mBq/l)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{226}Ra (mBq/l)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
Puits							
1	Settat	Settat	164,8 ± 26,8	1,01 ± 0,04	10,8 ± 0,5	1,59 ± 0,14	0,07 ± 0,01
2	Beni Yakhlef	Khouribga	4,5 ± 0,3	0,98 ± 0,12	5,1 ± 0,3	0,20 ± 0,04	1,14 ± 0,10
3	Ourghida	Khouribga	22,5 ± 1,8	1,08 ± 0,05	25,0 ± 1,0	0,20 ± 0,04	1,11 ± 0,10
4	Lahmina	Khouribga	26,2 ± 2,0	1,16 ± 0,04	15,1 ± 1,4	0,04 ± 0,03	0,58 ± 0,07
5	Ouled Sasi	Khouribga	63,9 ± 7,9	0,80 ± 0,06			
6	Ouled Azouz	Khouribga	62,8 ± 5,1	0,88 ± 0,04			
7	1km extr. Phos.	Khouribga	308,4 ± 27,5	0,79 ± 0,02			
8	Jorf Mellha	Tiflet	16,8 ± 1,6	1,45 ± 0,11			
9	Tiflet	Tiflet	56,7 ± 4,5	2,83 ± 0,12			
10	Beni Mellal	Beni Mellal	6,3 ± 0,5	2,11 ± 0,13	1,0 ± 0,2	1,20 ± 0,38	0,16 ± 0,03
11	Ouled Réguia	F.B. Salah	60,6 ± 4,1	1,01 ± 0,02	6,3 ± 0,3	0,76 ± 0,09	0,10 ± 0,01
12	Béni-Amir	F.B. Salah	45,5 ± 3,8	0,97 ± 0,03	5,4 ± 0,4	0,90 ± 0,13	0,12 ± 0,01
13	Zrigat	Errachidia	34,1 ± 3,0	2,08 ± 0,12			
14	Erfoud	Tafilalt	64,1 ± 7,5	2,64 ± 0,21			
15	Rissani	Tafilalt	54,7 ± 4,8	2,26 ± 0,11			
Sources thermales							
16	Sidi Harazem ¹ (s)	Fès	6,1 ± 0,7	6,45 ± 0,53	51,9 ± 1,3	0,175 ± 0,02	8,58 ± 1,04
17	Sidi Harazem ² (s)	Fès	5,2 ± 0,6	7,39 ± 0,62	60,4 ± 1,6	0,189 ± 0,02	11,59 ± 1,39
18	Sidi Harazem (c)	Fès	5,2 ± 0,5	6,94 ± 0,56	89,1 ± 1,2	0,182 ± 0,01	17,17 ± 1,73
19	Aïn Allah ¹	Fès	5,4 ± 0,6	4,76 ± 0,32	30,0 ± 0,0	0,103 ± 0,004	5,56 ± 0,61

Tableau 1 (suite) Activités et rapports d'activité des isotopes de l'uranium et du radium dans les échantillons analysés d'eau de puits et de sources thermales.

Table 1 (continued) Activities and activity ratios of uranium and radium radio-isotopes in analyzed well and thermal spring water samples.

n°	échantillon	région	^{238}U (mBq/l)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{226}Ra (mBq/l)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
Sources thermales							
20	Aïn Allah ²	Fès	8,5 ± 1,0	3,13 ± 0,26	26,8 ± 0,6	0,09 ± 0,01	3,15 ± 0,39
21	My Yacoub	Fès	6,5 ± 0,8	1,84 ± 0,25	3696,0 ± 12,0	0,168 ± 0,003	573 ± 66
22	Oulmès (c)	Oulmès	0,6 ± 0,1	4,13 ± 0,74	1248,0 ± 3,0	0,053 ± 0,001	2115 ± 321
23	Sidi Ali (c)	Oulmès	5,1 ± 0,8	0,97 ± 0,15	9,1 ± 0,6	0,06 ± 0,01	1,79 ± 0,29
24	Ouled Reguia	F.B. Salah	17,9 ± 1,2	2,30 ± 0,12	122,0 ± 2,1	0,08 ± 0,01	6,82 ± 0,46
25	My Hachem	Errachidia	13,7 ± 1,8	3,60 ± 0,48			
26	My Ali	Errachidia	3,0 ± 0,3	2,86 ± 0,31			
27	Bleu Meski	Errachidia	15,6 ± 1,9	3,03 ± 0,35			

(s) : prélevé de la source (c) : eau minérale commercialisée ¹ : 1^{er} échantillonnage ² : 2^e échantillonnage.

d'après plusieurs auteurs (CHERDYNSTEV (1971), IVANOVITCH et HARMON (1992)). De nombreux facteurs sont à l'origine de ce fractionnement isotopique et plusieurs théories concernant ce déséquilibre ont été élaborées (RHOSOLT *et al.* (1963), KIGOSHI (1971), FLEISCHER et RAABE (1978), FLEISCHER (1980), ANDREWS et KAY (1983)). Des processus de différenciation physiques et chimiques tels que l'effet de recul des atomes et l'effet d'oxydation peuvent produire ce déséquilibre.

Les rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés varient entre 0,79 et 2,83 avec une valeur moyenne de 1,47 dans l'eau de puits et entre 0,97 et 7,39 avec une valeur moyenne de 3,95 dans l'eau de sources. Cette tendance inverse a été, également, signalée par ASIKAINEN et KAHOLS (1979) et SZABO (1982) dans des milieux comparables.

Les activités et les rapports d'activité mesurés dans les échantillons d'eau de puits, d'eau minérale ou dans les échantillons d'eau de table, sont de même ordre de grandeur que ceux trouvés dans d'autres régions du monde (IVANOVITCH et HARMON (1992), REMY et LEMAITRE, (1990)). Les activités mesurées sont très inférieures aux limites maximales admissibles retenues pour l'eau de boisson qui sont, d'après REMY et LEMAITRE (1990) : 62,5 Bq/l pour ^{238}U , 50 Bq/l pour ^{234}U , 8,75 Bq/l pour ^{226}Ra et 11,25 Bq/l pour ^{228}Ra . Ces limites ont été calculées à partir des limites annuelles d'incorporation (LAI) recommandées par la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR) et reprises dans la réglementation française (Brochure JORF, 1990). Les activités du ^{226}Ra et du ^{228}Ra et le rapport $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ relativement très élevés pour l'échantillon d'eau de la source My. Yacoub par rapport aux autres échantillons analysés, sont comparables à ceux rapportés par DORETTI *et al.* (1992), où les activités en ^{226}Ra des eaux utilisées en thérapie thermales en Abano Terme (Italie) ont été trouvées comprises entre 300 et 6400 mBq/l.

Les résultats donnés par les échantillons d'eau de la source Sidi Harazem, qu'ils soient prélevés directement de la source, ou pris de bouteilles commercialisées après avoir subi un traitement, sont pratiquement identiques sauf pour le ^{226}Ra dont l'activité est légèrement plus élevée dans l'eau commercialisée.

5 – CONCLUSION

L'analyse radioactive de 15 échantillons d'eau de puits et de 12 échantillons d'eau de sources thermales, nous a permis d'avoir une idée générale de la répartition de l'activité des principaux isotopes de l'uranium et du radium dans ces 2 sources d'eau potable au Maroc. Les résultats obtenus permettront d'orienter les prochaines campagnes d'échantillonnage et contribueront à établir une carte de la répartition de la radioactivité naturelle dans les différentes sources d'eau naturelle au Maroc. Ils permettront également de combler le vide qui existe en ce qui concerne les données sur la radioactivité dans les eaux souterraines et les eaux de surface d'une manière générale en Afrique et dans le Monde Arabe. Les activités mesurées sont comparables à celles déjà trouvées dans d'autres régions du Monde.

À côté des eaux prélevées directement des sources, des eaux minérales commercialisées, dites de table et ayant subi un traitement avant l'embouteillage, présentent les mêmes caractéristiques de radioactivité que les premières.

Il ressort de cette étude que la radioactivité des eaux potables analysées est très faible et que les risques sanitaires liés à la consommation de ces eaux sont négligeables.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDREWS J.N., KAY R.L., 1983. The U content and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio of dissolved uranium in groundwater from some triassic sandstones in England. *Isot. Geosci.*, 1, 101-117.
- ASIKAINEN M., KAHOLS H., 1979. Anomalous high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1681-1686.
- Brochure JORF n° 1420, 1990. Décret du 18 avril 1988.
- CHERDYNTSEV V.V., 1971. Uranium-234. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- CHOUKRI A., REYSS J.-L., TURPIN L., BERADA M., 1994. Radiochemical separation of U and Th isotopes in phosphate rich samples for age determination. *Radiochim. Acta*, 65, 137-139.
- DORETTI L.D., GEBASI R.G., BATTISTON G., 1992. Natural radionuclides in the Muds and waters in thermal therapy in Abano Terme. *Italy. Radiat. Protect. Dosim.*, 45, 1/4, 175-178.
- FLEISCHER R.L., RAABE O.G., 1978. Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium series disequilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 973-978.
- FLEISCHER R.L., 1980. Isotope disequilibrium of uranium, alpha-recoil damage and preferential solutions effects. *Science*, 207, 979-981.
- FRANZ S., 1989. Determination of Radon-222 and Ra-226 in Mineral water and drinking water. A survey in Austria. *Analyst*, 144, 1345-1347.
- IVANOVICH M., HARMON R.S., 1992. Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences (2nd edition). Clarendon Press, Oxford, 910 p.
- KIGOSHI, K., 1971. Alpha-recoil thorium-234. Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, 173, 47-48.
- REMY M.L., LEMAITRE N., 1990. Eaux minérales et radioactivité. *Hydrogéologie*, 4, 267-278.
- RHOSOLT J.N., SHIELDS W.R., GARNER E.L., 1963. Isotopic fractionation of uranium in sandstone. *Science*, 139, 224-226.
- SCHMIDT S., REYSS J.-L., 1996. Radium as internal tracer of Mediterranean Outflow Water. *Journ. Geophys. Res.*, 101, 3589-3596.
- SZABO B.J., 1982. Extreme fractionation of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in spring waters, sediments, and fossils at Pomme de Terre Valley, southwestern Missouri. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1675-1679.
- TOULHOAT M., PHOLLIGER P., MÉNÈS J., 1988. Analyses of lead isotopes and U-series disequilibrium in groundwaters and possible source rocks in the west Morvan area (France). *Uranium*, 4, 307-325.