

Chimie des actinides.

Pierre Vitorge.pierre.vitorge(at)cea.fr.

Présentation

Le comportement des radionucléides dans l'environnement, en situation de stockage ou d'entreposage, dépend de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent (**spéciation**) : état d'oxydation ou de complexation par les ligands majeurs. Les échelles de temps envisagées justifient souvent de supposer l'équilibre chimique atteint localement pour les calculs prédictifs de migration de radioéléments dans ces eaux. On déduit alors la spéciation de constantes d'équilibres, K , et potentiels normaux de couples d'oxydoréduction, E° , correspondants aux enthalpies libres de réactions ($\Delta_r G = -R T \ln K$ et respectivement $\Delta_r G = -n F E^\circ$). D'autres données thermodynamiques permettent de prendre en compte les effets de la température ou de la force ionique par exemple. Depuis le milieu des années 1980, nous contribuons à **sélectionner et au besoin mesurer les grandeurs thermodynamiques ainsi que les stœchiométries des complexes solubles et phases solides** pouvant contrôler la solubilité de radioéléments.

La constitution d'une telle banque de données thermodynamiques est l'occasion d'une collaboration internationale organisée par la **TDB (Thermodynamic Data Base) de l'AEN (Agence pour l'Energie Nucléaire OCDE)**. La TDB trie critique et valide les données existantes, met en évidence les lacunes ou insuffisances. Ce travail nous permet de vérifier la pertinence de notre choix d'expérimentations, de dimensionner les études expérimentales et ainsi d'évaluer leurs chances de succès. Nous participons à la TDB depuis sa création qui a coïncidé avec le démarrage, au CEA, d'études de base sur la chimie des actinides pour le stockage ou l'entreposage éventuel de déchets radioactifs. Nous avons d'abord mis au point des **techniques expérimentales en les validant sur des résultats expérimentaux** publiés ou sélectionnés par la TDB, avant d'en mesurer de nouveaux ou de chercher à lever des ambiguïtés de la littérature. Ainsi la plupart de **nos mesures publiées sont cohérentes avec celles sélectionnées par la TDB**, certaines ont servi de base à cette sélection, du fait de l'attention particulière aux problèmes méthodologiques soulevés par la TDB, notamment : prise en compte des coefficients d'activité et potentiels de jonction, analyse de sensibilité et comparaison aux autres résultats publiés avant de proposer la stœchiométrie d'un nouveau complexe. Au-delà de la publication d'ouvrages de référence sur la chimie de radioéléments, ce travail de la TDB fera date par la mise au point de méthodologies concernant notamment la définition pratique de la façon d'atteindre l'état standard pour des solutés (extrapolation à force ionique nulle selon la TIS : voir le transparent 6) et l'explicitation de réinterprétations de publications.

La première étape de la TDB lancée il y a une quinzaine d'année avec notamment la participation active de scientifiques du CEA, s'achève avec la publication d'ouvrages de référence sur le neptunium et le plutonium, après notamment l'uranium et l'américium. Les agences de programme dont l'ANDRA pour la France, soutiennent une deuxième étape plus brève, incluant la mise à jour de ces critiques bibliographiques. Comme la sélection de nouvelles données sera certainement limitée par le nombre de nouvelles publications sur le sujet, l'ANDRA et d'autres agences ont prévu de faire mesurer parallèlement des données. Encore faut-il que les laboratoires sollicités assimilent éventuellement les standard et méthodologies mis au point par la TDB, et aussi que ces études expérimentales s'achèvent à temps ou qu'elles soient soutenues le temps nécessaire. Pendant cette période de trois ans (octobre 1998 à 2001), l'ANDRA, finance un programme dans trois laboratoires (CNRS à l'IPN d'Orsay, notre équipe et un laboratoire allemand) : après une première phase de bilan bibliographique, nous commençons des mesures électrochimiques pour déterminer la stabilité de complexes d'actinides(IV) en accord avec le responsable technique ANDRA, qui nous demande également d'impulser la prise en compte effective des méthodologies de la TDB chez nos concurrents.

Les données thermodynamiques sélectionnées résument des connaissances quantitatives et donc qualitatives sur la chimie des actinides : Les données thermodynamiques accumulées confirment que les ions actinides se comportent comme des cations durs, souvent très réactifs en raison de la valeur relativement élevée de leur rapport charge/rayon. C'est la raison fondamentale de leur immobilisation par les anions inorganiques durs présents dans l'environnement : hydroxyde, phosphate, voire carbonate. Au besoin à l'aide d'estimations basées sur des analogies chimiques, nous disposons maintenant des connaissances nécessaires pour la plupart des calculs de spéciation dans les situations qui nous intéressent. Un gros travail de validation reste à mener, ainsi que l'acquisition d'autres données pour envisager des situations très spécifiques, de nouveaux scénarios ou toute comparaison que peut nous demander par exemple l'ANDRA.

Nous fournissons la **copie des transparents** de l'exposé prévu, **accompagnée d'une explication pour chacun d'entre eux** ; ces transparents montrent,

- après un exemple d'**application**,
- quelques-unes de nos **activités expérimentales** de détermination de constantes de complexation, produits de solubilité, potentiel d'oxydoréduction, enthalpies de réaction et leur extrapolation à force ionique nulle.
- évoquant au passage quelques **développements méthodologiques**, ils se terminent par les perspectives :
 - stabilité et stœchiométrie de **complexe hydroxyde ou carbonate de Pu(IV)** et autres actinides(IV),
 - apport de l'**EXAFS**,
 - démarrage d'une activité de chimie théorique basée sur des **calculs ab initio et de la modélisation moléculaire** pour étudier des cations durs hydrolysables en présence d' OH^- et OH_2 .

Les transparents

Nous articulons l'exposé autour de quelques exemples de problèmes chimiques que nous avons résolus, en évoquant certains outils méthodologiques et théoriques que nous avons contribué à développer. Les données thermodynamiques présentées sont compatibles avec celles sélectionnées par l'AEN-TDB, quand nous le précisons sur le transparent, c'est généralement que nos travaux ont même servi de base à cette sélection.

Transparent 1. Chimie des actinides

Titre et liste des transparents.

Transparent 2. Chromatographie avec sorption sur un sable argileux (échange d'ions $\text{NpO}_2^+/\text{H}^+$) et complexation par CO_3^{2-}

Exemple d'application de données thermodynamiques : une colonne de chromatographie est remplie de sable argileux (l'argile utilisée est FoCa non purifiée, celle étudiée par ailleurs comme matériaux de site éventuel de stockage ou entreposage). Les chromatogrammes (non montrés ici) dont sont déduits les coefficients de partage, K_d , sont interprétés à l'aide d'un code de calcul de migration prenant en compte sorption, complexation et précipitation éventuelle. Les variations de K_d s'expliquent par les spéciations déterminées indépendamment sur le support chromatographique et en phase mobile qu'on traduit par α , le coefficient de complexation de Np(V) en solution aqueuse. α est calculé à partir de données thermodynamiques mesurées au laboratoire (voir le transparent 3).

Le coefficient de partage, K_d° , de NpO_2^+ , déduit de K_d et α , varie linéairement en fonction de $[\text{H}^+]$ en échelle log-log : c'est caractéristique de l'équilibre d'échange d'ions entre H^+ et NpO_2^+ (voir l'exposé de Jacques Ly).

Ce type d'expérience permet de vérifier expérimentalement les prédictions d'un code de calcul de migration.

Transparent 3. Solubilité de Np(V) en solution 3M Na^+ (ClO_4^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-)

Ce transparent et les suivants montrent des **exemples de détermination de constantes d'équilibre**. Ici la solubilité de Np(V) en solution aqueuse de bicarbonate et carbonate de sodium a permis de mesurer les constantes de complexation utilisées dans le transparent précédent (pour calculer α).

Comme pour toute interprétation thermodynamique de déplacement d'équilibre, il faut maîtriser coefficient d'activité, potentiel de jonction ainsi que l'établissement de l'équilibre. On utilise une concentration élevée et constante de Na^+ à la fois pour précipiter Np(V) et imposer une force ionique, I , élevée en solution aqueuse. L'utilisation d'un électrolyte indifférent pour imposer **I élevée**, augmente la précision des mesures et surtout rend la solution idéale pour les solutés en plus faible concentration, ce qui **permet de déterminer la stœchiométrie de l'équilibre étudié** en lui appliquant la loi d'action de masse. Il faut ensuite extrapoler à force ionique nulle pour atteindre l'état standard (transparent 6).

La dispersion de certains points expérimentaux est due à la lente transformation de la phase solide, ce que confirment leurs spectres de diffraction de rayons X (non montrés ici). Il a été proposé la formation d'un composé sous stœchiométrique, voire de l'échange d'ions dans le solide ; mais nos résultats expérimentaux montrent que ces phases éventuelles ne sont pas stables au contact de solutions aqueuses, nous avons revisité, à cette occasion, la stabilité thermodynamique de solutions solides idéales (transparent 4).

Transparent 4. $\text{Na}_{2-y}(\text{NpO}_2)_y\text{CO}_3$: solution solide idéale ?

Nous avons (grâce notamment à une remarque de Serge Maillard) établi la **loi d'action de masse pour une solution solide idéale**, retrouvant deux formules souvent proposées dans la littérature ; mais montrant qu'elles doivent être vérifiées simultanément. Elles lient les constantes thermodynamiques qu'elles introduisent, aux produits de solubilité des pôles purs.

Au contact de solides stœchiométriques $\text{Na}_{2-i}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_i$, les variations de $\lg[\text{NpO}_2^+]$ en fonction de $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$, sont linéaires de pentes $-i$. Les solides mis en évidence correspondent à $i=1$ et 2 (pointillés roses et jaunes). La solution solide serait stable pour $-2,2 < \lg[\text{CO}_3^{2-}] < -2,6$ correspondant au petit bout de courbe (blanche) tangente aux deux droites précédentes. Son domaine de stabilité serait donc relativement restreint ; mais l'interprétation de ce calcul reste à confirmer.

Ce calcul permet de traiter la spéciation (non complètement montrée ici) en présence d'une solution solide idéale, sans équation empirique ou postulée (contrairement aux approches classiques).

Transparent 5. Stabilité de solides CO_3^{2-} - OH^- - Am(III)

Comme pour Np(V), cette étude de solubilité met en jeu un actinide à son degré d'oxydation le plus stable en solution : ici Am(III). Ce diagramme de prédominance montre que la pression partielle de gaz carbonique, P_{CO_2} , est le paramètre essentiel gouvernant les **stabilités thermodynamiques relatives de solides d'américium(III)**.

Il explique les confusions et interprétations contradictoires anciennes publiées sur la spéciation en solution aqueuse déduite de mesures de solubilité. Il a été reproduit dans le livre de l'AEN-TDB, Chemical Thermodynamics of Americium.

Transparent 6 . Influence de la force ionique sur $E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$

Les propriétés d'oxydoréduction des actinides, déterminent, pour une part importante, leur comportement. Par souci d'homogénéité et pour comprendre l'imbrication de ces différentes études, nous nous limiterons presque exclusivement au plutonium.

Les points noirs sont nos mesures du potentiel normal du couple $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ à différentes forces ioniques, I . Certaines données de la littérature s'en écartent un peu plus que l'incertitude, nous avons montré que cela pouvait provenir de la dismutation de Pu(V). Ce n'est pas gênant lorsqu'on utilise la voltampérométrie cyclique (technique que nous avons choisie), car le temps de mesure est suffisamment bref pour éviter cette réaction parasite relativement lente.

La courbe (d'extrapolation à $I=0$) pour obtenir le potentiel standard, $E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$, est tracée avec l'équation de la TIS (SIT en anglais) qui est une formule de Debye-Hückel avec un terme du développement du viriel comportant un paramètre (ϵ ou $\Delta\epsilon$) ajusté. Cette formule définit donc pratiquement la façon d'atteindre l'état standard pour les solutés. Elle a été adoptée par l'AEN-TDB, nous avons contribué à son développement et mesuré de nombreux paramètres ϵ , pour des couples d'ions faisant intervenir un actinide.

Transparent 7. Influence de la force ionique et de la température sur $E(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+)$

Analogue au précédent; mais pour le couple $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$, et en ayant soustrait le terme Debye-Hückel pour bien montrer la **vérification expérimentale de la TIS**, ce transparent montre l'influence de la température. Il correspond à la mise en route d'expériences en actif dans les nouvelles installations de Cadarache. La technique de voltampérométrie cyclique nous a permis de mesurer ainsi les potentiels normaux d'autres couples réversibles d'actinides en milieux acide ou carbonate concentré.

Ce type d'étude permet de prendre en compte l'influence de la température et donc de déterminer entropie et enthalpie de réaction (transparents 8 et 9).

Transparents 8. Influence de la température et de la force ionique sur $E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$: estimation de Δ_rS

La pente des courbes représentatives de $F E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$ mesuré en fonction de la température est l'**entropie de la réaction qui dépend de la force ionique**, Δ_rS , comme le montre la figure. Nous avons appliqué un calcul thermodynamique pour en rendre compte par la formule de la TIS .

Transparents 9. Influence de la température et de la force ionique sur $E(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$: estimation de Δ_rH

Démarche analogue au transparent précédent, pour l'enthalpie de réaction, Δ_rH . La correction de force ionique sur Δ_rH ne dépend que de la dérivée, γ' , de coefficients d'activité en fonction de la température, T ; alors que cette correction sur Δ_rS (transparent précédent) dépend de γ et γ' . Négliger l'influence de T sur γ ($\gamma'=0$) est donc équivalent à négliger la correction de force ionique sur Δ_rH , mais pas sur Δ_rS ; ce qui explique l'approximation usuelle assimilant Δ_rH° à Δ_rH .

Cette étude et la précédente permettent d'extrapoler Δ_rH et Δ_rS à force ionique nulle, ou au moins d'évaluer l'erreur commise quand, comme dans la plupart des banques de données thermodynamiques, on néglige ces corrections de force ionique.

Transparents 10. Spectres d'absorption pour doser Pu^{3+} , Pu^{4+} et PuO_2^{2+} , ou Pu^{3+} , PuO_2^+ et PuO_2^{2+} en solution HClO_4 1 ou 0,1 M

La dismutation de Pu^{4+} , ou, suivant la concentration en acide, de PuO_2^+ , peut gêner les études de spéciation (transparent 6). Nous avons mis à profit la **dismutation de PuO_2^+ pour mesurer simultanément les potentiels normaux de couples irréversibles du plutonium et le produit de solubilité de $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$** . La technique est basée sur le dosage spectrophotométrique de chaque ion aquo du plutonium coexistant à plusieurs degrés d'oxydation .

Transparents 11 Mesure simultanée du produit de solubilité, $K_{s,0}$, de $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ et de la constante de dismutation, K_V , de PuO_2^+

L'évolution des concentrations dosées de Pu^{3+} , PuO_2^+ et PuO_2^{2+} , permet de vérifier que l'équilibre de dismutation de PuO_2^+ est atteint et de mesurer K_V . La connaissance des potentiels normaux des couples réversibles (mesurés indépendamment par voltampérométrie cyclique : voir transparent 6) permet, avec K_V , de déduire les potentiels normaux des couples irréversibles .

Les potentiels normaux des couples réversibles et les dosages spectrophotométriques permettent également de calculer la concentration de Pu^{4+} (trop faible pour être un dosage spectrophotométrique) : cette **détermination de Pu^{4+} est équivalente à une électrode spécifique**, elle est indépendante de l'hydrolyse et de la dismutation en solution. Elle permet, alliée à la mesure de l'acidité, de déduire le produit de solubilité de $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$. C'est la seule mesure publiée utilisant cette méthodologie qui gère sans ambiguïté la dismutation de Pu^{4+} dès qu'on cherche à étudier son hydrolyse.

Transparents 12. $\text{PuO}_2(\text{am,hyd}) + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$:

Les mesures de produit de solubilité de $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ (transparent précédent) ont été répétées à plusieurs forces ioniques puis extrapolées à $I=0$ avec la formule de la TIS. Le paramètre ajusté à cet effet, $\Delta\epsilon$, permet de calculer $\epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ dont la valeur est bien celle attendue.

Transparents 13. Solubilité de Pu(IV) en solution aqueuse de KHCO_3 :

L'augmentation importante de la solubilité de Pu(IV) que montre cette figure, s'explique par la formation de complexes solubles.

Cette étude a été menée aux USA (PNNL), la collaboration s'est amorcée à travers nos publications : nous avons notamment proposé la stœchiométrie et un mode de préparation de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ pour le complexe limite de Pu(IV), puis dans le cadre de notre contribution à la TDB, nous avons réinterprété un travail analogue de Rai et col. sur Np(IV), à la suite de quoi, il nous a demandé de tester cette interprétation sur ses résultats de solubilité de Pu(IV) .

On a toutefois du mal à déterminer les stœchiométries et celles proposées restent à prouver. Celle pour le complexe limite ($\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$) est compatible avec le spectre EXAFS de la solution (transparent suivant). Des études complémentaires basées sur des méthodes électrochimiques sont prévues à Cadarache, avec la participation financière de l'ANDRA.

Transparents 14. Transformée de Fourier du spectre EXAFS de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

Mesuré à Stanford, (USA) ce spectre est interprété avec une stœchiométrie du complexe limite de Pu(IV) cohérente avec celle utilisée pour rendre compte de résultats de solubilité (transparent 13) dans la même publication, confirmant, comme le souligne les auteurs, celle que nous avons proposée en raisonnant par analogie.

Transparents 15. Détermination de grandeur thermodynamique en phase aqueuse. Combinaison chimie quantique/modélisation :

Une activité de modélisation moléculaire basée sur des calculs ab initio, démarre à Saclay. Le transparent montre un exemple de cycle thermodynamique, permettant une comparaison avec des résultats expérimentaux. Une des difficultés est la modélisation de l'eau, pour cela Michel Masella, en stage post-doctoral, est en train d'adapter à des cations, le modèle qu'il a développé pendant sa thèse. Les premiers cations calculés et modélisés (notamment Be^{2+}) sont, comme les actinides, des cations durs pouvant éventuellement former des hydroxydes polynucléaires, mais pour lesquels des calculs ab initio nous sont facilement accessibles et bien compris.

Transparents 16. Molécules $\text{Be}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$:

Exemples de molécules pouvant servir, par exemple, à paramétrer le modèle. Le niveau de calcul MP2/631+G(d,p) devrait suffire pour notamment prendre en compte la polarisation. La géométrie peut s'expliquer par la coordination autour du cation, ou la formation de liaisons hydrogène suivant la molécule. Le modèle est en cours de développement pour le cation et sa première sphère de coordination, ensuite nous souhaitons augmenter le nombre de molécules d'eau.

Transparents 17. Structures d'ions hydratés et hydrolysés :

L'espèce polynucléaire la plus grosse que nous ayons calculée. Elle est stable ce que confirment les calculs ab initio et la modélisation. Les premiers résultats sont encourageants, nous envisageons, avec l'aide de Philippe Millié, d'étudier des cations plus lourds, par la suite nous souhaitons étudier d'autres ligands.

Publications principales ou récentes

1. I. Grenthe, Ch. Riglet, P. Vitorge.
Studies of Metal Carbonate Complexes. 14. Composition and Equilibria of Trinuclear Neptunium(VI) -and Plutonium(VI)-Carbonate Complexes.
Inorg. Chem., 25, 10, 1679-1684 (1986).
2. Ch. Riglet, P. Vitorge, I. Grenthe.
Standard Potential of the (MO_2^{2+}/MO_2^+) Systems for Uranium and Other Actinides.
Inorg. Chim. Acta. 133, 2, 323-329 (1987).
3. P. Robouch, P. Vitorge.
Solubility of PuO_2CO_3 .
Inorg. Chim. Acta. 140, 1/2, 239-242 (1987).
4. Ch. Riglet, P. Robouch, P. Vitorge.
Standard Potentials of the (MO_2^{2+}/MO_2^+) and (M^{4+}/M^{3+}) Redox Systems for Neptunium and Plutonium.
Radiochim. Acta. 46, 2, 85-94 (1989).
5. H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut.
Stability of Pentavalent Plutonium. Spectrophotometric study of PuO_2^+ and Pu^{4+} disproportionation in perchloric media.
Radiochim. Acta 58/59, 1, 45-52 (1992).
6. P. Vitorge.
 $Am(OH)_3(s)$, $AmOHCO_3(s)$, $Am_2(CO_3)_3(s)$ Stabilities in Environmental Conditions.
Radiochim. Acta 58/59, 1, 105-107 (1992).
7. E. Giffaut, P. Vitorge, H. Capdevila.
Adjustment of Activity Coefficients as a Function of Changes in Temperature, using the Specific Interaction Theory.
J. Alloys Compounds 213/214, 278-285 (1994).
8. H. Capdevila, P. Vitorge.
Redox Potentials of PuO_2^{2+}/PuO_2^+ and Pu^{4+}/Pu^{3+} at Different Ionic Strengths and Temperatures. Entropy and Heat Capacity.
Radiochim. Acta 68, 1, 51-62 (1995).
9. H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut, L. H. Delmau.
Spectrophotometric Study of the Dissociation of the Pu(IV) Carbonate Limiting Complex.
Radiochim. Acta 74, 93-98 (1996).
10. L. Trotignon, M. -H. Fauré, A. Stietel, Ch. Riglet-Martial, M. Sardin, P. Vitorge, F. Lefèvre.
Intercomparison between TRIO-EF and IMPACT codes with reference to experimental Strontium Migration Data.
J. Contaminant Hydrol. 26 279-289 (1997).
11. H. Capdevila, P. Vitorge
Solubility Product of $Pu(OH)_4(am)$.
Radiochim. Acta 82, 11-16 (1998)
12. C. Riglet-Martial, P. Vitorge, V. Calmon
Electrochemical Characterisation of the Ce(IV) limiting carbonate complex.
Radiochim. Acta 82, 69-76 (1998)
13. H. Capdevila, P. Vitorge
Redox potentials of $M(VI)/M(V)$ limiting carbonate complexes ($M = U, Np$ or Pu) at different ionic strengths and temperatures. Entropy and heat capacity.
Czech. J. Phys. 49/S1 (1999) 603-609
14. Rai D., Hess N., Felmy A., Moore D., Yui M., Vitorge P.
A thermodynamic Model for the Solubility of $PuO_2(am)$ in the Aqueous $K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O$ System.
Radiochim. Acta 429, 1-11 (1999)

Livre ou article de livre

15. R. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, M. Rand, K. Spahiu, J. Sullivan W. Ullman, P. Vitorge.
Chemical Thermodynamics. 3 Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium.
Paris OCDE AEN (En cours d'édition, soumission à des experts externes prévue en septembre 1999, parution prévue en 2000, voir CEA-BIB-246 et CEA-R-5793 pour une partie de la contribution de Pierre Vitorge).
16. P. Vitorge
Chimie des actinides
Techniques de l'ingénieur, Article B 3520 (Juillet 1999)
et formulaire (prévu en octobre 1999).

Conférences invitées

17. H. Capdevila, P. Vitorge.

Stability of Pentavalent Plutonium.

International Symposium on Radiochemistry & Radiation Chemistry. Invited talk, IT-12.1-19 Bombay 4-7 février **1991**.

18. E. Giffaut, P. Vitorge, H. Capdevila.

Adjustment of Activity Coefficients as a Function of Changes in Temperature, using the Specific Interaction Theory.

Actinides-93, Santa Fe, September 19-24 **1993**.

19. P. Vitorge, C. Beaucaire, M.-H. Fauré, S Maillard, H. Capdevila.

Solubilities of actinides in complex solutions. What are the solubility controlling phases in complex media?

Workshop on Solubility of actinides in relation with nuclear waste matrices. Mol (Belgium) 19-20/05/**1999**

Conférences

15 Présentation orale de 1984 à 1998

15 Présentation par affiche de 1981 à 1997

Rapports

EUR 8843 (**1983**)

EUR 9543 (**1985**)

EUR 10023 (**1985**)

EUR 10446 (**1986**)

EUR 12761 (**1989**)

EUR 12077 (**1989**)

EUR 13673 (**1991**)

EUR 13664 (**1991**)

CEA-R-5270 (**1984**)

CEA-N-2737 (**1993**)

CEA-N-2762 (**1994**)

CEA-N-2785 (**1995**)

CEA-BIB-246 (**1995**)

CEA-N-2807 (**1996**)

CEA-R-5793 (**1998**)