CHOIX ET MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DOSAGE DU FER FERREUX APPLICABLE AUX SOLS HYDROMORPHES MINERAUX

Novembre 1968

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE O.R.S.T.O.M. DE FORT-LAMY



CHOIX ET MISE AU POINT D'UNE METHODE

DE DOSAGE DU FER FERREUX

APPLICABLE AUX SOLS HYDROMORPHES MINERAUX

J.F. VIZIER

Collaboration technique
C. BLANCH

CHOIX ET

MISE AU POINT D'UNE METHODE DU DOSAGE DU FER FERREUX APPLICABLE AUX SOLS HYDROMORPHES MINERAUX.*

par -

J.F. VIZIER**

Collaboration technique : C. BLANCH. **

Résumé

Les problèmes concernant le mode de prélèvement et la représentativité des échantillons sont discutés avant le choix et la mise au point d'une méthode de dosage du fer ferreux dans les Sols Hydromorphes minéraux. Le chlorure d'aluminium à 0,5 % est utilisé comme réactif d'extraction. Le temps d'extraction assez long permet de prélever des échantillons sur le sol en place et de finir le dosage, avec le 2 - 2' dipyridyl par spectrophotomètrie, au laboratoire. La méthode est sensible et la dispersion des résultats met en évidence l'hétérogénéité des horizons des Sols Hydromorphes minéraux.

PLAN

Introduction

I Les principes de la méthode de dosage du fer ferreux.

- Iº) Mode de prélèvement. Représentativité de l'échantillon.
- 2º) Principe du dosage du fer ferreux. Choix d'une méthode.

II Mise au point de la méthode au laboratoire.

- Iº) Le matériel d'étude
- 2º) Extraction du fer ferreux
- 3º) Dosage du fer ferreux
- 4º) Sensibilité de la méthode

III Conclusion -

- Iº) Conclusion sur la méthode de dosage.
- 2º) Critique et utilisation des résultats.

^{*}Cette mise au point se situe dans la phase méthodologique préalable à un programme destiné à l'étude des manifestations des phénomènes d'hydromorphie et de leur déterminisme dans quelques types de sols du Tchad.

Chargé de Recherches - Centre O.R.S.T.O.M. de Fort-Lamy (Tchad)
"*** Ingénieur chimiste - Chef du Laboratoire du Centre ORSTOM de Fort-Lamy (Tchad)

INTRODUCTION

L'excès d'eau dans les Sols Hydromorphes crée des conditions anaérobies qui provoquent des réductions : celle du <u>fer</u> en particulier. L'intensité de ces phénomènes dans le sol dépend de la persistance de l'anaérobiose, mais aussi des caractères des horizons dans lesquels se produisent ces phénomènes (richesse en matière organique, pH ...).

La réduction du fer est un processus pédogénétique important; elle favorise son déplacement, la rédistribution de cet élément dans le sol et permet par voie de conséquence la formation de <u>ségrégations</u>. Par ailleurs, le maintien des formes réduites ou la réoxydation du fer se signalent par la juxtaposition de zones de couleurs différentes (grises, brunes, jaunes, rouges...). La présence de ces <u>caractères morphologiques</u> semble étroitement liée aux conditions de formation des sols et à ce titre elle intervient à un niveau élévé de la classification actuelle des Sols Hydromorphes minéraux.

La connaissance des quantités de fer ferreux présentes dans le sol à un moment donné peut donc être un des éléments essentiels à la compréhension de la pédogénèse des Sols Hydromorphes minéraux.

I - Les principes de la méthode de dosage du fer ferreux

Iº) Mode de prélèvement - Représentativité de l'échantillon -

Les analyses de sol courantes s'effectuent sur des quantités de terre de l'ordre de quelques grammes, provenant d'un échantillon plus important prélevé dans un horizon, en général, et qui a été sèché, homogéneisé, tamisé et parfois même broyé. La prise de quelques grammes de terre utilisée pour l'analyse est représentative de l'ensemble de l'échantillon et par conséquent de l'horizon.

La représentativité de l'échantillon pris pour le dosage du fer ferreux est toute différente par suite des conditions spéciales dans lesquelles doit s'effectuer le prélèvement. Le mode particulier de prélèvement est dû au fait que le fer réduit se réoxyde très rapidement quand l'échantillon reste à l'air libre $\begin{bmatrix} 7 \end{bmatrix}$ et que de grosses erreurs peuvent avoir lieu lorsqu'on laisse des solutions contenant à la fois du fer ferreux et du fer ferrique exposées à la lumière, les rayons lumineux favorisant la réduction du fer $\begin{bmatrix} 6 - 7 \end{bmatrix}$. Il est par conséquent essentiel de mettre immédiatement l'échantillon prélevé en contact avec le réactif utilisé pour l'extraction du fer ferreux et de placer le tout à l'abri de la lumière.

Du fait de l'impossibilité d'obtenir comme pour les analyses courantes un petit échantillon représentatif (après sèchage, homogénéisation, tamisage etc...) de l'ensemble d'un horizon per exemple, il semble qu'une prise plus importante - 20 grammes au moins \[\frac{7}{7} - réduirait l'inconvénient que constitue le manque de représentativité de l'échantillon pour l'horizon dans lequel il est prélevé. Mais, la présence de caractères morphologiques telles que les ségrégations, les zones grises, brunes ou rouges, indique une juxtaposition de petites zones de caractères très différents. Il est donc indispensable, si on veut mettre en évidence les différences qui peuvent exister au sein d'un même horizon par exemple, de faire des prélèvements aussi petits que possible, donc de se placer à l'échelle des phénomènes.

Le mode de prélèvement est le suivant : La quantité de terre prélevée est de l'ordre du gramme. On prend plusieurs échantillons par horizon.

22) Principe du dosage du fer ferreux - Choix d'une méthode.

Le fer ferreux est extrait par un <u>réactif acide</u> puis dosé par colorimétrie. Le 2-2' dipyridyl convient bien à cette détermination, il forme un complexe rouge avec toutes les formes du fer réduit exceptées celles où le fer est lié à un atome d'azote (produit ayant un noyau pyrrol, très rare dans les sols) (I).

La méthode doit présenter deux avantages essentiels :

- être <u>adaptée</u> à des prélèvements faits sur le sol en place, qui permettent l'étude du sol dans ses <u>conditions naturelles</u>
- être suffisamment <u>sensible</u>, ce qui exclut la possibilité de déterminer l'intensité de la coloration autrement qu'en laboratoire avec un spectrophotomètre.

La détermination du fer ferreux comprend donc trois phases :

- sur le terrain : prélèvement et début de l'extraction
- pendant le transport des prélèvements du terrain au laboratoire : suite de l'extraction
 - au laboratoire : fin de l'extraction et dosage par colorimétrie.

Ceci nécessite l'utilisation d'un réactif acide permettant un temps d'extraction assez long (transport des prélèvements du terrain au laboratoire), temps durant lequel tout le fer ferreux existant dans l'échantillon au moment du prélèvement est extrait en l'absence de toute possibilité d'oxydation ou de réduction supplémentaire.

⁽I) Le dosage peut se faire également par titrage avec un oxydant (pouvoir réducteur de Fe²+) - permanganate ou iodate de potassium / I8/, mais le dosage est erroné si l'échantillon contient de la matière organique. Cette méthode est donc inapplicable aux prélèvements d'horizons humifères.

Les réactifs déjà utilisés pour l'extraction du fer ferreux du sol, sont très nombreux : acide chlorhydrique dilué (MORISSON et DOYNE 1914), acide chlorhydrique - chlorure d'ammonium (JEFFERY 1961), acide sulfurique-sulfate d'ammonium en solution normale pendant I2 à 24 heures (ZAVALISHIN - VERIGINA - MAKSYMIUK 1940 - 1953) acétate de sodium de pH 2,8 (KUMADA et ASAMI 1958) ou de pH 3 (TAKAI et coll 1958), sulfate d'aluminium en solution décimoléculaire de pH 2,5 (LIU et YU 1962), chlorure d'aluminium à 3 % (IGNATIEFF 1941). Pour les minéraux peu altérés et les silicates WALKER et SHERMAN (1962) préconisent un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, solution reprise par MITSUCHI et OYAMA (1963) et VAN LOON et TALANTA (1965).

Tous ces réactifs acides provoquent la réduction du fer en présence de matière organique [13], sauf si le temps d'extraction est suffisamment court [7] auquel cas on n'est pas certain d'extraire la totalité du fer ferreux. Un réactif neutre tel que oblorure de baryum 2N tamponné par l'acétate de baryum à 3% jusqu'à l'obtention d'un pH de 7, a également été employé (BAO - LIU - YU 1964) mais il n'extrait pas tout le fer ferreux. [2].

Le chlorure d'aluminium, bien que présentant les inconvenients des réactifs acides, est choisi parcequ'il a été démontré expérimentalement 27 qu'il est un des meilleurs réactifs d'extraction du fer ferreux. La mise au point suivante, a pour but de remédier à ces inconvenients tout en adaptant la méthode de dosage aux impératifs de l'étude des sols en place.

II Mise au point de la méthode au laboratoire

Iº) Le matériel d'étude

Les expériences suivantes reproduisent des conditions d'hydromorphie en laboratoire. Elles sont effectuées sur des volumes de terre non perturbés qui conservent le caractère d'hétérogénéité du sol (cylindres métalliques enfoncés verticalement dans le sol). Les prélèvements faits dans deux horizons d'un Sol Hydromorphe, ont été mis dans les bacs en matière plastique A et B et soumis à un engorgement total par addition d'eau permutée jusqu'à l'obtention de la submersion de la surface de la terre dans les bacs (2).

2º) Extraction du fer ferreux -

La réduction du fer étant due directement ou indirectement à <u>l'activité</u> des microorganismes / I - 3 - 4 - 9 - I6 /et favorisée par <u>l'acidité du milieu</u>, on a essayé d'intervenir sur ces deux facteurs pendant la durée de l'extraction afin d'éviter toute réduction supplémentaire.

a) Etude de l'influence de l'acidité du milieu d'extraction.

On a utilisé dans un premier essai (après 48 heures de submersion pour les deux bacs), le chlorure d'aluminium à 3 % [7]— solution ayant un pH de 2,9—avec les temps d'extraction suivants : 20 minutes, 24 heures, 48 heures. Les prélèvements sont faits en deux exemplaires. (3)

⁽²⁾ Bac A: horizon O - IO cm. 4,9 % de matière organique, pH: 5,5
Bac B: horizon I5 - 25 cm. I.6 % de matière organique. pH: 4,4

⁽³⁾ Ig de terre environ dans 50 ml de chlorure d'aluminium.

	A				Ð	
20 mm	24 h	48 h	durée de l'extraction	20 mm	24 h	48 h
345	5II	516	Ϋ́Fe ²⁺	87	242	470
234	486	673	par g de sol sec	110	296	320

On constate, d'une part une forte dispersion des résultats, d'autre part une augmentation sensible des quantités de fer ferreux extraites en fonction du temps d'extraction : figure I , courbes IA et IB.

Dans un deuxième essai (durée de submersion différente pour les deux bacs) on a utilisé le chlorure d'aluminium à 0,5% - solution ayant un pH de 3,6 - avec les temps d'extraction suivants : I heure, 3 heures, 24 heures, 48 heures. Les prélèvements sont faits en 4 exemplaires au moins.

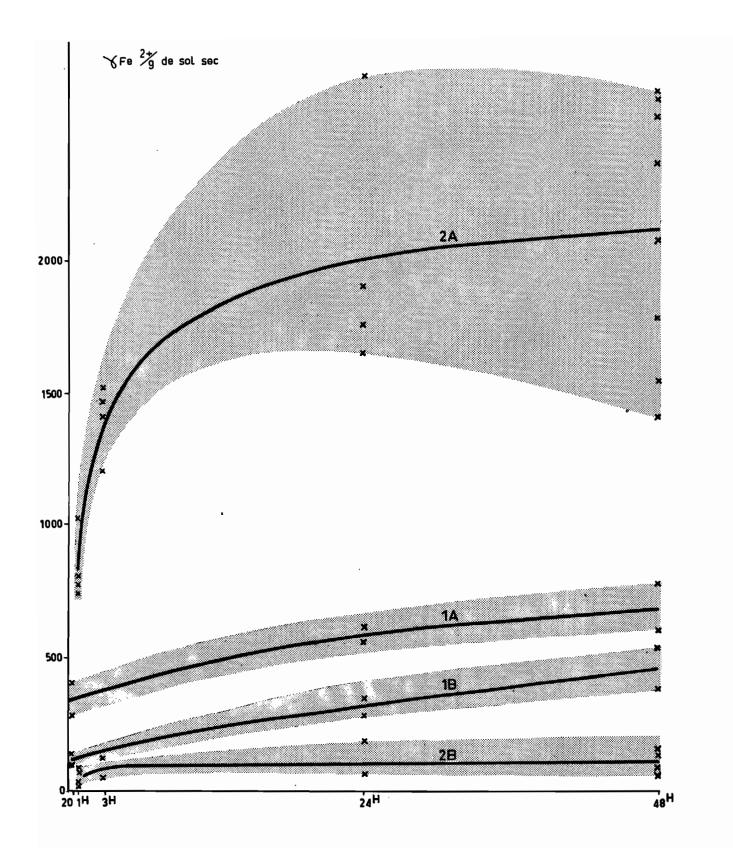
A			70
A			D

I h	3 h	24 h	48 h	durée de l'extraction	Ιh	3 h	24 h	48 h
878 640 648 688	1300 1040 1200 1250	1410 1510 1620 2300	1515 2240 2160 2250 2010 1195 1760 1320	% Fe ²⁺ par g de sol sec	72 9 30 63	80 39 103 -	50 50 78 163	122 115 107 106 85 88

On constate toujours la même dispersion dans les résultats, mais les courbes 2A et 2B de la figure I, représentatives de la variation des quantités de fer ferreux extraites en fonction de la durée de l'extraction, accusent un palier à partir de 3 heures d'extraction pour l'échantillon le moins riche en fer et à partir de 24 heures pour le plus riche. Il n'y a donc pas de réduction supplémentaire mais simplement extraction complète du fer ferreux existant dans l'échantillon au moment du prélèvement.

b) Essai de réduction de l'activité des microorganismes.

Dans une expérience effectuée sur une extraction d'une durée de 48 heures avec du chlorure d'aluminium à 0,5%, on a ajouté I ml de chloroforme dans la moitié des erlenneyers, produit susceptible de ralentir ou d'inhiber l'activité des microorganismes. On n'a pas constaté de différences dans les quantités de fer extraites par le chlorure d'aluminium avec ou sans chloroforme. Il ne semble donc pas y avoir, dans ces conditions de milieu, d'activité des microorganismes susceptible de modifier la quantité de fer ferreux pendant la durée de l'extraction.



Variations des quantités de fer ferreux extraites en fonction du temps d'extraction

Fig. 1

3º) - Dosage du fer ferreux.

L'extraction terminée, le contenu de l'erlenmeyer est centrifugé, la terre recueillie est sèchée à l'étuve et pesée; le liquide surnageant est filtré (4). Après dilution convenable, on ajoute à une aliquote (IO ml contenant entre I et IO y de Fe²⁺), un volume égal de solution tampon standard d'acétate (pH 4,62) à 0,2% de 2 - 2' dipyridyl. La colorimétrie est effectuée à 5200 Å (5). Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une gamme étalon (0 à IO y de Fe²⁺ pour IO ml).

SCHNITZER et DELONG (1954) émettent une objection quant à l'emploi du 2 - 2' dipyridyl pour la détermination du fer ferreux dans des échantillons contenant de la matière organique. D'après ces auteurs, la séquestration des ions ferreux par le dipyridyl a pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydation du couple fer ferreux - fer ferrique et, dans un système contenant des composés organiques oxydables, la diminution de l'activité du fer ferreux provoque une oxydation des substances organiques et par conséquent, une réduction du fer ferrique / 14 / . En conséquence, des essais ont été effectués pour déterminer les variations de la coloration en fonction du temps.

A plusieurs aliquotes (IO ml) prélevés dans chaque échantillon on ajoute IO ml de solution tampon à 0,2% de 2 - 2' dipyridyl et on effectue la mesure : 5 minutes - 20 minutes - I heure - 2 heures, après l'addition du réactif (6) - Tous ces essais sont faits en double exemplaires, les uns sont conservés à l'abri de la lumière, les autres exposés aux rayons lumineux.

On constate d'une part, que l'action des rayons lumineux est négligeable, d'autre part qu'il existe un palier pour la gamme des concentrations allant de 2 à 5 \(\frac{7}{10} \) ml entre 20 minutes et I heure (Voir fig. 2).

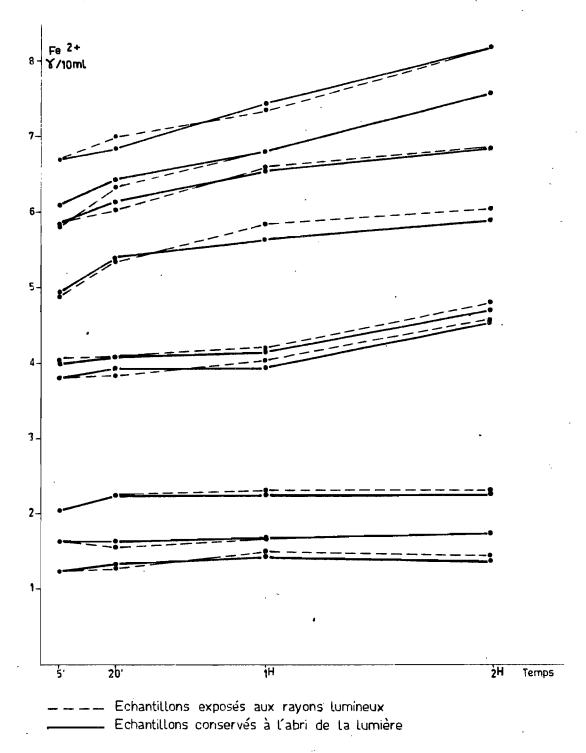
Dans une autre expérience, deux séries semblables étant réalisées, on ajoute aux échantillons d'une des séries 0,5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (réducteur aux pH acides) / 15 / avant l'addition de la solution tampon contenant le 2 - 2' dipyridyl. La mesure est effectuée au bout d'une heure. On n'observe aucun effet dû au chlorhydrate d'hydroxylamine.

Les résultats précédents permettent de conclure qu'il n'y a pas de fer ferrique (effets nuls des rayons lumineux et chlorhydrate d'hydroxylamine) dans les solutions sur lesquelles s'effectue la colorimétrie.

^{(4) :} Opération effectuée à l'abri des rayons lumineux.

^{(5):} Spectrophotomètre à prismes JEAN et CONSTANT - cuves 5 cm.

⁽⁶⁾ opérations effectuées sur I4 échantillons, sur 2 échantillons on a fait des mesures 3 heures et 4 heures après l'addition de 2 - 2' dipyridyl.



Evolution de l'absorption de la lumière ($\lambda = 5200 \text{ Å}$) par la solution colorée exprimée en concentration en fer ferreux, en fonction du temps

4º) Sensibilité de la méthode.

On a par ailleurs dosé des quantités de fer ferreux de l'ordre de 2 à 3 par gramme de sol sec dans des échantillons provenant d'un horizon sableux engorgé présentant peu de caractères favorables à la réduction : 0,06% de matière organique et un pH de 6,5. Ce résultat indique d'une part que la méthode est sensible (détermination de très faibles quantités de Fe²⁺) et que d'autre part le chlorure d'aluminium ne provoque pas, pendant l'extraction, de réduction du fer présent dans l'échantillon (10% de fer total).

La reproductibilité de la méthode ne peut pas être testée. La détermination du fer ferreux dans le sol comprend deux parties : l'extraction et le dosage proprement dit par colorimétrie. Si la colorimétrie est une méthode éprouvée qui donne une bonne reproductibilité, on ne peut pas par contre calculer celle relative à l'extraction du fait de l'impossibilité, étant donné le mode de prélèvement, d'avoir deux ou plusieurs échantillons comparables.

III Conclusions.

12) Conclusion sur la méthode de dosage.

L'utilisation du chlorure d'aluminium à 0,5% autorise des temps d'extraction suffisamment longs permettent le transport des prélèvements du terrain au laboratoire. Pour les Sols Hydromorphes minéraux, contenant moins de 5% de matière organique, l'utilisation du 2 - 2' dipyridyl comme réactif du fer ferreux est justifiée, les causes d'erreurs signalées par certains auteurs n'ayant pas été mises en évidence / I4 /. Cette méthode est par conséquent adaptée à l'étude des Sols Hydromorphes minéraux dans les conditions naturelles et présente en outre l'avantage d'être sensible. Le protocole à suivre pour la détermination du fer ferreux est donc le suivant:

- prélever en plusieurs prises I g de terre environ.
- mettre le prélèvement dans un erlenmeyer contenant 50 ml de chlorure d'aluminium à 0,5% agiter conserver à l'abri de la lumière durée de l'extraction : 24 à 48 heures.
- centrifuger et filtrer le liquide surnageant (à l'abri de la lumière).
- recueillir la terre, la faire sècher à l'étuve et la peser.
- diluer jusqu'à l'obtention d'une solution contenant entre 2 et 5 x de Fe²⁺ pour IO ml.
- ajouter à IO ml de solution, un volume égal de solution tampon standard d'acétate (pH 4,62) à 0,2% de 2-2' dipyridyl.
- effectuer la mesure au spectrophotomètre à 5200 Å, une heure après l'addition du réactif.
- comparer les résultats à ceux d'une gamme étalon.

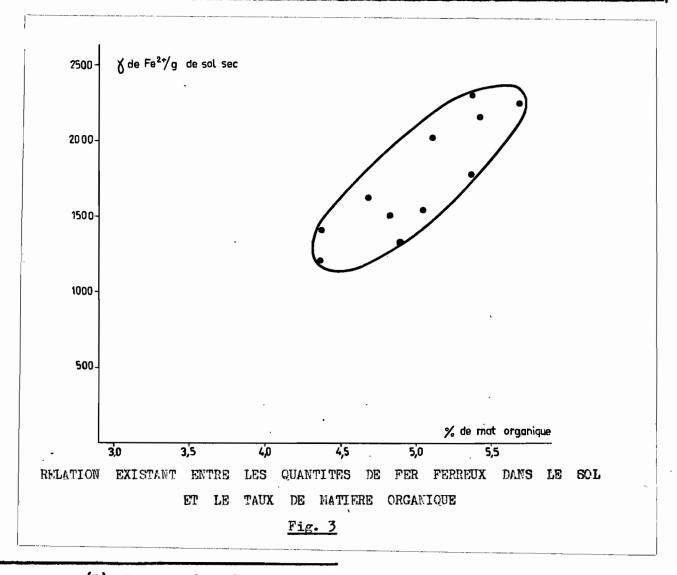
29) Critique et utilisation des résultats.

Une <u>critique</u> importante peut être faite à cette méthode : la <u>dispersion</u> des résultats obtenus (voir fig. I). Cette dispersion due à l'hétérogénéité du sol et au mode de prélèvement (sans échantillonnage possible) n'est pas particulière à la détermination du fer ferreux. Des travaux en cours ont permis de constater, par des mesures de terrain et de laboratoire, l'existence de fortes différences de potentiel d'oxydo-réduction dans un même horizon.

Ces différences qui sont de l'ordre de 200 à 300 millivolts dans des horizons humifères de sols inondés, indiquent la juxtaposition de zones plus ou moins réductrices.

De même la répartition de la matière organique est aussi assez hétérogène. Le dosage du carbone organique de la terre recueillie après centrifugation (7) et sèchée permet le calcul du coefficient de correlation existant entre la quantité de fer ferreux et le taux de matière organique.

Fer ferreux en	1410	1510	1620	2300	1195	1320	1515	1760	2010	2 16 0	2240
% de matière organique	4,34	4,80	4,66	5,35	4,34	4,88	5,02	5,35	5,08	5,40	5,67



⁽⁷⁾ Dosages réalisés sur les prélèvements ayant servi à la mise au point de la méthode. Les matières organiques légères ont été éliminées (après centrifugation). Le coefficient de correlation serait vraisemblablement plus élevé si le calcul était éffectué sur la matière organique totale. Le carbone organique est dosé par la méthode WALKLEY et BLACK.

Le coefficient de correlation, positif (+ 0,77) et hautement significatif pour les II couples de résultats sur lesquels ont été effectués les calculs (voir figure 3), indique que la répartition de la matière organique dans les horizons humifères (4,9 % de matière organique) a une influence directe sur l'hétérogénéité des résultats de fer ferreux. Cette constatation corrobore l'idée souvent exprimée suivant laquelle la réduction du fer est favorisée par la matière organique.

Les travaux en cours montrent donc que la <u>dispersion</u> des résultats ne peut pas être vraiment considérée comme un inconvenient puisqu'elle <u>traduit bien les différents états de réduction</u> existant dans un horizon à un moment donné ; par contre elle peut rendre difficile <u>l'utilisation des résultats</u> en particulier pour l'étude des <u>variations saisonnières</u>, si on n'effectue pas un nombre suffisant de répétitions.

BIBLIOGRAPHIE

- I. AFANAS'YEV (Ya N) 1930 Region of anaerobic and bog processes.

 Soviet Soil Sci. nº 6.
- 2. BAO HUO-MING LIU (C.K.) YU (T.S.) 1964 Etude des processus d'oxydo-réduction dans les sols à riz VI : Détermination du fer ferreux chélaté par la matière organique du sol.

 Acta pedol. sinica, I2, nº 2, 2I6 22I (résumé anglais dans Soils et Fert .

 XXVIII 2 828).
- BETREMIEUX (R.) 1957 Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols.
 Ann. Inst. nat. rech. agron. 3 - 193 - 295.
- 4. BLOOMFIELD (C.) 1951 Experiments on the mechanism of gley formation.

 J. Soil Sci. 2 196 211.
- 5. BLCOMFIELD (C.) 1964 Mobilisation phenomena in soils.

 Rep. Rothamsted exp. Sta 1963 p. 226 239.
- 6. IGNATIEFF (V.) 1937 Method for determining ferrous iron in soil solutions and a study of the effect of light on the reduction of iron by citrate and 2-2' dipyridyl.

 Journ. Soc. Chem. Indus. 56 407 410.
- 7. IGNATIEFF (V.) 1941 Determination and behaviour of ferrous iron in soils. Soil Sci. 51 249 256.
- 8. JEFFERY (J.W.O.) I96I Defining the state of reduction of a paddy soil. J. Soil Sci. I2 - Nº I - I72 - I79.
- 9. KARBACH (C.) 1961 Investigations on the effects of soil micro organisms on the redox conditions in soil.

 Landw. Forsch. I4, 64 69. (résumé anglais dans Soils and Fert. XXIV 5 23II).
- IO. KUMADA (K.) ASAMI (T.) 1958 A new method for determining ferrous iron in paddy soils.
 Soil and Plant Food 3, 187 193.
- II. LIU (C.K.) YU (T.J.) 1962 Oxidation reduction processes in paddy soils. V : Determination of the reducing coumpounds.
 Acta pedol. sin. IO : I3 28 (résumé anglais dans Soils and Fert. XXIV-I-8).
- I2. MITSUCHI (M.) OYAMA (M.) 1963 On the fractional determination of total ferrous and ferric iron in soil.
 Soil Sci. and Plant Nutr. 9, № 4, 37.

- I3. MORISON (C.G.T.) DOYNE (H.C.) 1914 Ferrous iron in soils. Journ. Agron. Sci. 6: 97 - 101.
- I4. SCHNITZER (M.) DELONG (W.A.) I954 Note on the reaction of 2-2' dipyridyl with iron in the presence of organic matter.
 Canad. J. Agric. Sci. 34: 324.
- I5. SNELL (F.D.) SNELL (C.T.) I949 Colorimetric methods of analysis.
 D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J.
- 16. STARKEY (R.) HALVORSON (H.) 1927 Studies on the transformation of iron in nature. Soil Sci. 24 (6).
- I7. TAKAI (Y.) KAMURA (T.) ADACHI (J.) 1958 The dynamic behaviour of iron coumpounds in paddy soils.
 II. An improved method for determining ferrous iron in waterlogged soil.
 J. Sci. Soil Tokyo 29, 216 220 (résumé anglais dans Soil and Flant Food 4, 104)
- I8. VAN LOON (J.C.) TALANTA I965 Titrimetric determination of the Iron II Oxide content of silicates using Potassium Iodate.
 Dept. of Toronto Canada Juin 1965 vol I2 599 603.
- 19. WALKER (J.L.) SHERMAN (C.E.) 1962 Determination of total ferrous iron in soils.

 Soil Sci. 93 5 325 328.
- 20. ZAYDEL'MAN (F.R.) 1965 Mineral hydromorphic soils of the Forest zone. Soviet Soil Sci. I2: I408 - I4I9.

O. R. S. T. O. M.

Direction générale :

24, rue Bayard, PARIS 8°

Service Central de Documentation :

70-74, route d'Aulnay - 93 - BONDY

Centre O.R.S.T.O.M. de Fort-Lamy:

B. P. 65 - FORT-LAMY (Tchad)