



MICROFICHE N°

04019

République Tunisienne

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE NATIONAL DE

DOCUMENTATION AGRICOLE

TUNIS

المركز الوطنية للتوثيق
وزارة الزراعة

المركز القومي
للتوثيق الفلاحي
تونس

F 1

THE UNIVERSITY MICROFILMS
SERIALS ACQUISITION DEPARTMENT
300 NORTH ZEEB ROAD
ANN ARBOR, MICHIGAN 48106-1500

UNIVERSITY MICROFILMS
SERIALS ACQUISITION DEPARTMENT

ANN ARBOR, MICHIGAN

UNIVERSITY MICROFILMS
SERIALS ACQUISITION DEPARTMENT

1987

REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTRE DE L'AGRICULTURE
DIRECTION DES RECHERCHES ET
EAU ET DU SOL

DIVISION DES SOLS

UTILISATION D'ELECTRODES SENSIBLES AUX IONS POUR LA
MESURE EN CONTINU, AVEC ENREGISTREMENT DU pH, pNa, pCl, pCa ET
pCa + Mg, DANS L'ETUDE DES EAUX D'IRRIGATION ET DE DRAINAGE ET
ROSAIR DANS LES SOLS

Deuxième Partie

CONCEPTS ET DETERMINATION DES SOLS D'ELECTRODES SENSIBLES
AUX IONS SODIUM ET CHLORURE

PRESENTATION

Etude Explorative au laboratoire

RESUME

R. R. 172 - 2

J. KIRINI, Chimiste O.R.G.T.O.N.

R. EPP RABIEH, Pedologue O.N.R.E.

avec la collaboration technique de Madame CHATEL,
Adjointe Technique O.N.R.E.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Matériel de mesure	1
Sol utilisé	2
1. Premier type d'essai	2
1.1. Protocole de mesure	3
1.2. Résultats	3
2. Deuxième type d'essai	4
2.1. Cas du sodium	5
2.2. Cas des chlorures	5
3. Troisième type d'essai	5
3.1. Cas du sodium	5
3.2. Cas des chlorures	6
4. Quatrième type d'essai	6
4.1. Le dispositif expérimental	6
4.2. Séquençement des essais	7
4.3. Résultats	8
4.3.1. Electrode n° 1	8
4.3.2. Electrode n° 2	8
4.3.3. Electrode n° 3	9
Conclusion générale.....	10
Bibliographie.....	

DESCRIPTION :

Apart de la bonne mesure de creux, par les vases appropriés, par l'électrode sensible aux ions argent est susceptible de suivre les variations du taux de cet élément dans la solution du sel, avec une sensibilité à mieux préciser ses qualités.

Dans ce but nous avons réalisé 4 types d'assemblés :

1. En assemblant dans un faible volume de terre et en employant une seule électrode, on percevait avec de l'eau distillée.
2. Avec la même électrode, on percevait avec l'eau de la mer-jour.
3. En creusant par diffusion.
4. En assemblant sur un assemblage de 40 en assemblant l'assemblage 1 électrode autour 1 assemblage.

Matériel de mesure

Il est observé à tous les assemblés : les différences de sensibilité fournies par les électrodes sont mesurées avec un amplificateur mesurant à un millivoltmètre numérique (niveau élevé dans la ligne verticale de la solution, E.S. 172).

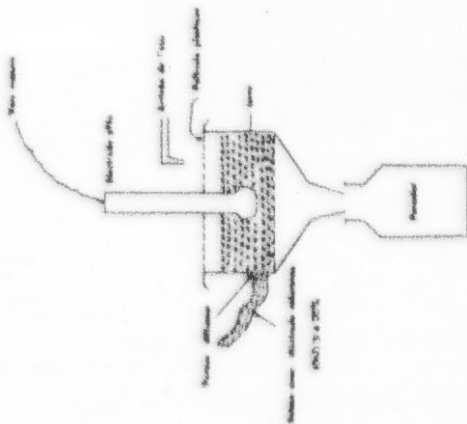
L'électrode de référence est du type calomel/mer saturé, à faible diffusion : une électrode sensible aux ions argent :

pour réf. à 100 % de l'argent (Argent)

pour réf. à 100 % de l'argent (Argent)

pour réf. à 100 % de l'argent (Argent)

L'électrode de référence est mesurée en solution de mesure par l'insensibilité à l'eau peut mesurer par une solution à 100 % de l'argent de référence, cela pour éviter la diffusion d'ions Cl^- qui affectent l'électrode Cl^- .



Sol utilisé

Les échantillons ont été prélevés dans une parcelle de la région d'El Habibia, parcelle irriguée et drainée et en cultures intermittentes. Les prélèvements ont été faits sur quatre niveaux dont les caractéristiques analytiques sont :

Tableau n° 1

N° des échantillons	pH	Sat.	C.E. (mhos/cm)	Sels solubles en sé							H ₂ O + éther g/100 g
				Carbonates	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	
0-10 cm 0935	8,4	60	0,11	0,36	0,02	0,14	0,15	0,07	0,27	0,01	1,57
10-20 cm 0936	10,3	57,51	1,32	10,17	10,41	10,15	10,28	10,16	10,38	0	0
20-60 cm 0 937	8,4	75	2,04	0,15	0,48	0,6	0,28	0,17	0,67	0	0
60-110 cm 0 938	6,4	85	3,92	0,34	1,45	1,19	0,45	1,33	1,28	0	0

La nappe phréatique de ce sol se trouve à 1,50 m et est assez fortement salée (environ 5 mhos/cm).

Les échantillons ont été séchés à l'air, broyés et tamisés à 200.

Notes : Les pH de ces sols sont certainement d'une valeur favorable aux électrodes.

1. - Premier type d'essai.

L'échantillon de 30 grammes de terre est placé dans un entonnoir de hauteur en plastique (fig 1.) de diamètre 5 cm, fixé sur sa paroi, d'une arête du triangle faisant pont de Haisen avec l'électrode de référence. Une ligue d'eau distillée est déposée au dessus de l'échantillon. Un petit flacon pillulier est placé sous l'entonnoir pour recueillir les percolats. L'électrode est déposée verticalement, la ligue sensible étant enfouie dans le sol, une pellicule plastique sensible est déposée

sur l'ensemble pour limiter l'évaporation pendant les périodes d'arrêt.

En travaillant avec une si faible épaisseur d'échantillon, on aura certainement aisément entre les valeurs de sodium données par l'électrode et celles données par photométrie de flammes dans le percolat.

1.1.- Protocole de mesure :

L'électrode étant en place, ainsi que la référence, une mesure est faite. C'est le temps zéro, le sol étant dans son humidité hygroscopique ($\approx 2\%$). Puis de l'eau distillée est versée, bien répartie sur l'échantillon par quantité telle, qu'à chaque apport l'humidité croît de 10 %, une mesure est poursuivie après la saturation. Les colonnes d'arrivage sont variées ; pour faire un nouveau apport, on attend la stabilisation de la mesure, après l'égouttement complet.

Les fractions percolées sont recueillies pour analyse classique. Le chiffre moyen pour l'électrode des quatre mesures après 5 minutes de stabilisation de la mesure ± 1 mV. L'expérience a été poursuivie jusqu'à ce que l'électrode et le percolat aient indiqué zéro.

L'essai de dosage des électrodes gris a été fait avec du chlorure de sodium en solution dans l'eau distillée, sans autre apport, la gamme choisie varie de 0 à 10 mg/l ; de plus pour l'électrode AgCl .

1.2.- Résultats

1.2.1.- Echantillon de surface D 995, eau d'égout.

Contrairement à ce que nous attendions, la mesure de départ donne une valeur en millivolts qui, traduite en sodium, donne la concentration de 1900 mg/l ; avec un chiffre moyen faible d'humidité on peut se demander quel effort il convient d'accomplir à ce chiffre. Il est possible que du fait de l'extrême faiblesse du courant de mesure demandé par l'amplificateur et sa très grande constance d'entrée via 3 via de grille du sol, la différence de potentiel mesurée soit due au passage de ce faible courant entre les électrodes fixées dans un sol non saturé ($V = 11$), le signal n'ayant alors aucun rapport avec la présence du sodium. Considérant en ce basant sur une humidité hygroscopique de 2 %, le calcul pour les 1900 mg/l donne 3,8 mg à du sodium, chiffre n'ayant rien d'extraordinaire.

Après avoir porté l'humidité à 15 %, par le même calcul on trouve 2,2 m² (Figure 2), ensuite l'humidité croissant, on enregistre un décrochement important à 25 % (valeur 0,52 m² 4), Cette valeur en se maintenant jusqu'à la saturation (85 %) où l'on enregistre une remontée importante ; à partir de cet instant le liquide commence à percoler, il sera recueilli et chaque fraction analysée par photométrie de flammes. Les valeurs trouvées sont comparées à celles de l'électrode.

La comparaison des deux courbes d'épuisement montre que les valeurs sont voisines, l'électrode suivant les percolats. Cependant un phénomène particulier apparaît après chaque nuit de repos qui ne traduit pas une variation des valeurs dans le percolat ; il se pourrait que la période repos en solution très rapide favorise un début d'hydrolyse du sulfate du complexe et son passage dans les dernières gouttes du percolat, phénomène que n'indiquent pas l'électrode, la mesure faite intervenant bien après la fin de la percolation (hors du 4 des types d'essai l'électrode de surface montre ce phénomène).

1.2.2. - Echantillon de profondeur B 913, eau du sol.

Après préfractionnement, on observe des valeurs importantes avant la saturation, avec une valeur remarquablement élevée pour l'humidité 15 % (Figure 3). Ensuite l'évolution est identique à celle de l'échantillon B 915, mais des valeurs plus élevées, l'échantillon B 913 étant plus salé ; les pics correspondent les nuits de repos n'apparaissent qu'après des valeurs de humidité de 20 %, ce qui s'explique pour un phénomène d'hydrolyse ne se produisant que lorsque le milieu environnant est suffisamment saturé en sels.

2. - Des types d'essai

Les mêmes courbes ont précédemment été utilisées mais à la place d'eau distillée nous avons utilisé l'eau de la rivière utilisée pour l'irrigation ($\text{pH} = 7,5$ à $8,5/1$) et nous avons observé les mêmes à la saturation. Les valeurs sont exprimées en m²/l.

Temperature

Humidity

Soil

Temperature

Humidity

Soil

Temperature

Humidity

Soil

Temperature

Humidity

Soil

Temperature

Humidity

Soil

Temperature

Humidity

10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

1

2

3

4

5

6

7

8

9

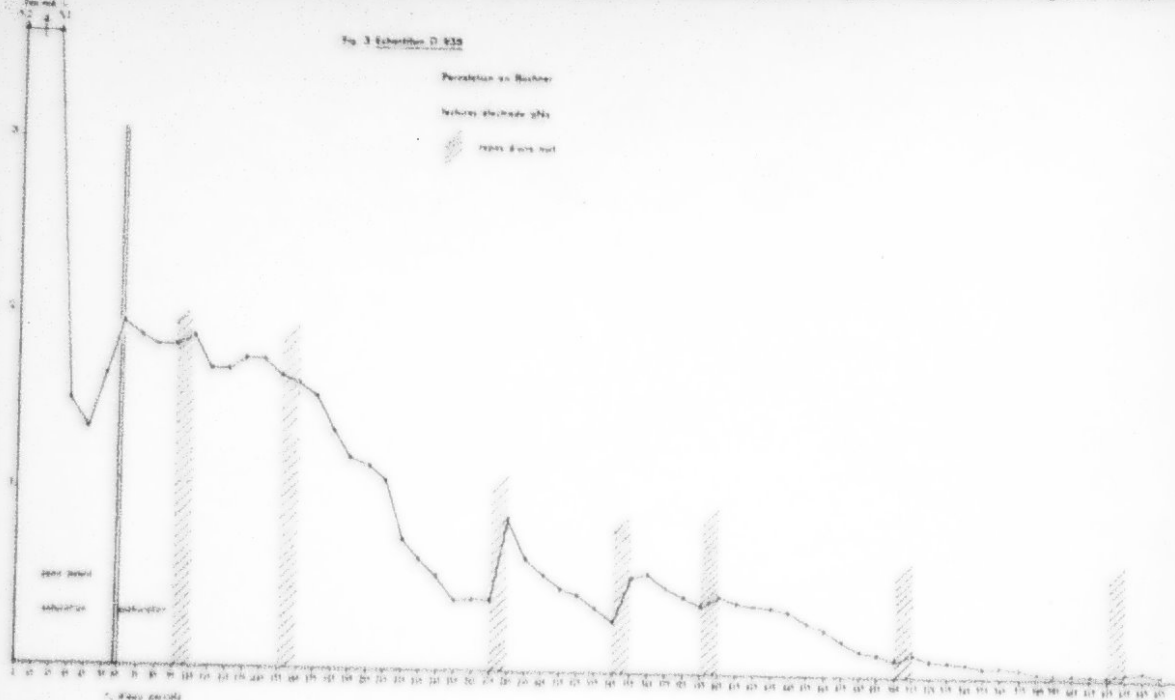
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Fig. 3 Scheritub D 838

Percolation in Buchner

Velocity electrode pHs

reproducible test



2.1.- Cas du sodium

Les deux courbes (figure 4) sont sensiblement parallèles, celle correspondant à l'électrode indiquant des valeurs proches et régulièrement disposées autour de la valeur moyenne de l'eau de La Maljard, avec le phénomène de remontée suivant chaque nuit de repos ; les percolats indiquant des valeurs plus fortes, mais suivant aussi les remontées après les nuits de repos.

Après la percolation correspondant au lessivage 365, les valeurs des percolats tendent à rejoindre les valeurs de l'électrode.

2.2.- Cas des chlorures

La courbe des valeurs fournies par l'électrode chlorure suit bien celle de l'électrode sodium, avec des valeurs un peu plus faibles (figure 4).

3.- 3ème type d'essai.

L'échantillon disposé dans un bûcher est amené à la saturation, les électrodes plongées dedans ; puis la dilution croît de 10 en 10 %, le liquide conservé en contact avec la sol ; il s'agit d'une expérience de dilution.

3.1.- Cas du sodium

3.1.1.- Echantillon D 935.

Une mesure est faite à la saturation (66 %) puis l'apport d'eau croît. Les valeurs données par l'électrode sont reportées en mV (figure 5). On peut voir d'abord peu de variation jusqu'à l'humidité 106 %, puis une montée lente des valeurs qui peut être ^{le} fait qu'à partir d'une certaine dilution, l'hydrolyse se fait sentir. L'expérience est poursuivie jusqu'à la dilution 266 %.

Section de perception aux bords de la Madoude

Section au 1/2 1/2 m/s

et environ 1/2 m/s. Calanques

est de l'ensemble

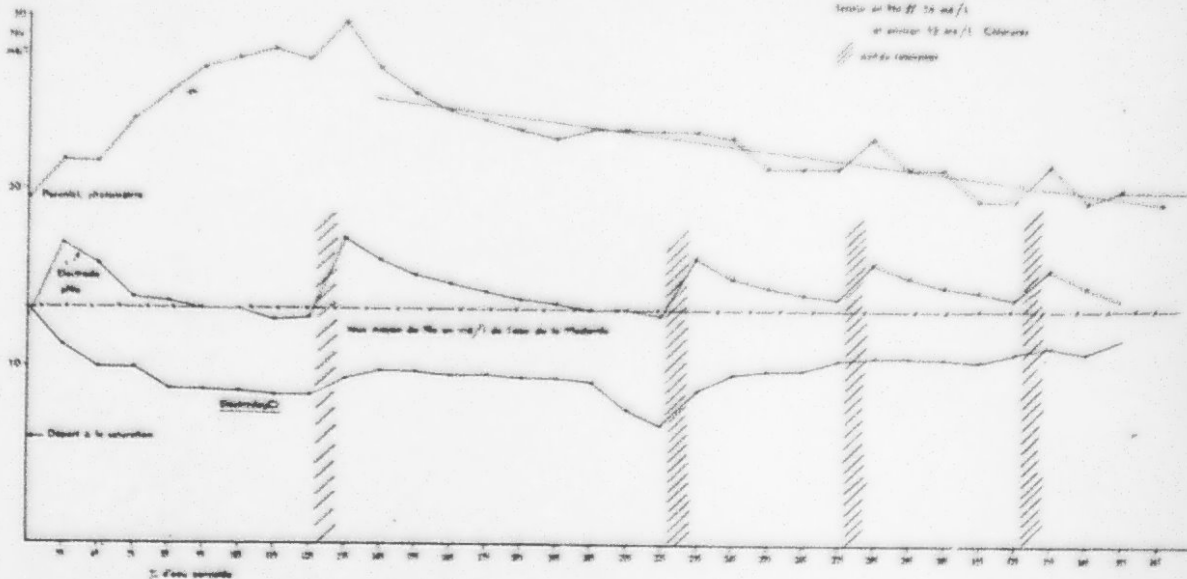
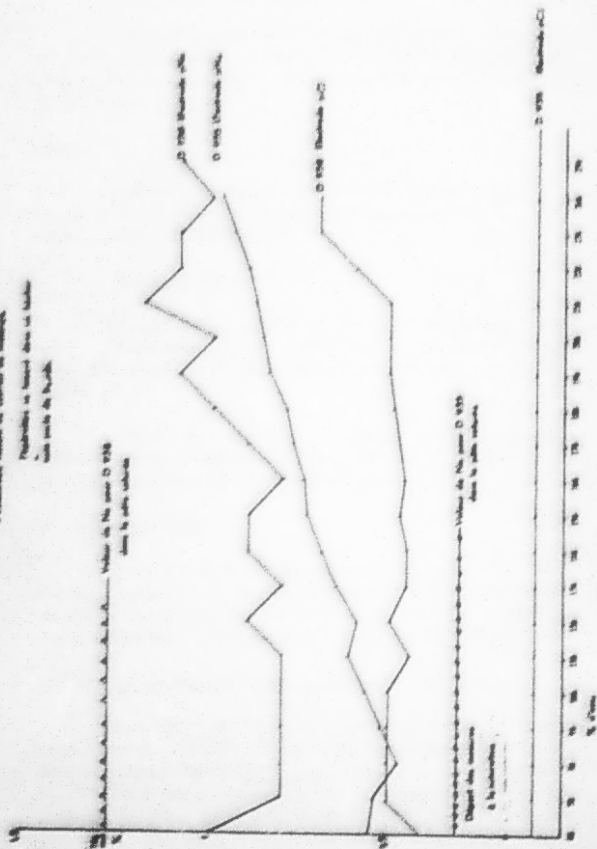


Fig. 3 Evolution des données de l'hydrologie

« L'hydrologie évolue en fonction du temps »

« L'hydrologie évolue en fonction du temps »



3.1.2.- Stabilisation D 935

L'essai de dilution sur ce sel plus stable montre pour l'échantillon D 935 une stabilisation des valeurs jusqu'à environ 166 à de dilution, puis une nette remontée qui pourrait illustrer le même phénomène que précédemment.

Résumé :

Ainsi que les valeurs de E_0 données par l'électrode sont plus faibles que celles de la pile saturée, pour l'échantillon D 935, c'est la contraire pour l'échantillon D 936.

3.2.- Con des chlorures.

Pour les deux échantillons on remarque une même allure des courbes : un niveau stable est vite atteint, sans variation pour D 935, une légère tendance à la montée pour l'échantillon D 936, mais au delà de la dilution 216 à.

La valeur stable pour D 935 correspondant à la valeur analytique donnée par les sels solubles, pour D 936 le p.c.l. est à une valeur nettement plus faible que la valeur analytique (1,2 mV à).

4.- Don types d'essai.

Cette nouvelle manipulation qui est en cause uniquement des électrodes sensibles aux ions sodium vient compléter les précédentes expériences en faisant intervenir une électrode plus récemment d'échantillon ce qui conduit à l'utilisation de 2 électrodes disposées à 1 niveau.

4.1.- Le circuitif expérimental (photo 1 et figure 6)

On utilise un tube en matière plastique transparent de 80 cm de longueur et 5 cm de diamètre, le tube traversant permet de sécher plus aisément le charbonnet du front d'immersion. Le fond de ce tube est garni d'une fine grille recouverte d'un lit de enviers (diamètre 1 cm), l'ensemble se termine par un entonnoir qui débouche dans un pichet qui

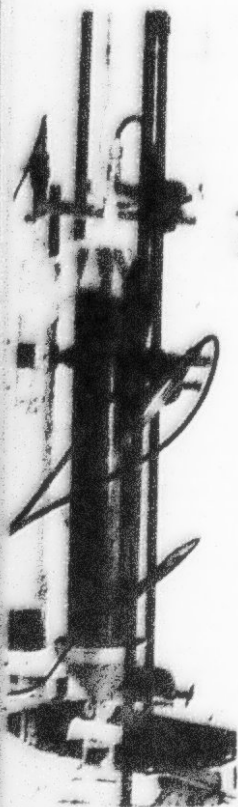
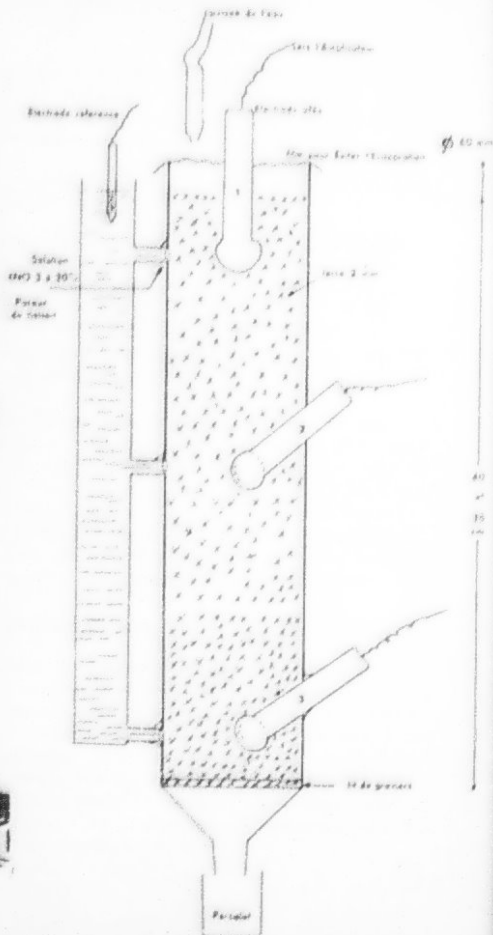


Photo 3



recapit les percolates. Ce tube est garni, sur une hauteur de 35 cm, de terre assésée à l'air de l'échantillon 0 935 (taux = 2 mg). La poids de cet échantillon est de 1232 grammes ; la terre est soigneusement tassée de que dans une densité apparente de 1,16.

Les trois électrodes sensibles aux ions sodium sont disposées de la façon suivante :

La 1ère en surface (la bulle sensible à 9 cm de profondeur) et au centre de l'échantillon.

La 2ème descend, par un trou fait dans la paroi du tube de telle façon que la bulle sensible soit à la moitié du tube.

La 3ème, également par un trou de la paroi de telle façon que la bulle sensible soit à 3 cm du fond.

Les deux demi-cellules électrodes sont inclinées à 45° pour assurer le contact électrolytique intérieur. L'électrode de référence est du type calomel/KCl saturé, le liaison électrolytique se fait par un pont liquide interne-sélectif de solution de KNO_3 à 2% ; cette solution qui se trouve dans un tube réservoir est en contact de l'échantillon par l'intermédiaire de petites étanches poreux, on a chaque réservoir d'électrode. L'étanchéité du montage est assurée avec un composé type RPE/N. Les mesures électrolytiques se font en utilisant le même montage que celui des autres essais.

4.2.- Prélevement des échant.

Une mesure est faite au départ à l'humidité hygroscopique, ensuite les mesures se font après chaque apport de portions de 10 ml d'eau distillée ; la mesure suivante est celle obtenue après stabilisation du chiffre pendant 5 minutes. Quand le liquide commence à percoler, on recueille la charge fraction correspondant à un apport de 10 ml ; il faut compter une heure pour chaque fraction, la mesure est faite à ce moment. Le liquide recueilli est analysé par photométrie de flammes (les valeurs sont mesurées) ; les chiffres, tant pour les électrodes que pour les résultats de photométrie, sont inscrits en ml/l de Na.

4.3.- Résultats (essentiellement figure 7)

De même que pour les essais précédents, avec l'humidité de départ, nous enregistrons un signal dont la signification reste à préciser.

4.3.1.- Electrode n° 1 (surface)

Le brusque décroissement des valeurs se fait après avoir apporté 50 ml d'eau ; pour cette humidité que l'on peut qualifier à 25 %, la valeur passe de 660 mV à 0,8 mV/l (1) ?

Le traitement est interrompu par des périodes de repos d'une nuit, le tube pendant cette période est recouvert d'une feuille plastique pour limiter l'évaporation. Le lendemain, la mesure est faite avant tout apport d'eau. On peut voir une remontée de la valeur par rapport à la veille, un nouvel apport d'eau provoque une diminution, même phénomènes après un nouveau repos... mais cela va en s'affaiblissant et disparaît pour un grand volume versé. Ce phénomène déjà observé dans nos premiers essais peut être dû à l'hydrolyse du complexe, libérant des ions sodium.

Dans le cas du sol en suspension, la somme des valeurs données par ces "mesures", grossièrement calculée, donne environ 1 mV, alors que l'analyse conventionnelle donne 1,5 mV de sodium échangeable. Le premier phénomène d'hydrolyse (1) apparaît pour une humidité relative de 51 % donc au voisinage de la saturation (cependant nous ne sommes pas dans les conditions d'une pâte saturée). Le dernier phénomène a lieu après l'apport de 400 ml d'eau. L'électrode indique un épuisement presque total après l'apport de 600 ml (la restre est inférieure à 0,03 mV/l).

4.3.2.- Electrode n° 2.

Come précédemment, valeur très forte au départ, puis brusque décroissement à partir de 200 ml apportés, de 1300 mV à 104 mV/l, ensuite de 104 à 87 mV/l pour 220 ml ; à ce moment l'humidité grossièrement calculée serait de 30 %. Ensuite décroissance régulière, arrivant avec rapidité jusqu'aux environs de 15 mV/l, soit pour un volume apporté de 330-400 ml ; à cette dernière valeur, un second maximum se fait et l'on

Valeurs d'écoulement nominales

Tableau 2

Électrode	No. d'écoulement (ml/min)																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2																								
3																								
4																								
5																								
6																								
7																								
8																								
9																								
10																								
11																								
12																								
13																								
14																								
15																								
16																								
17																								
18																								
19																								
20																								
21																								
22																								
23																								
24																								

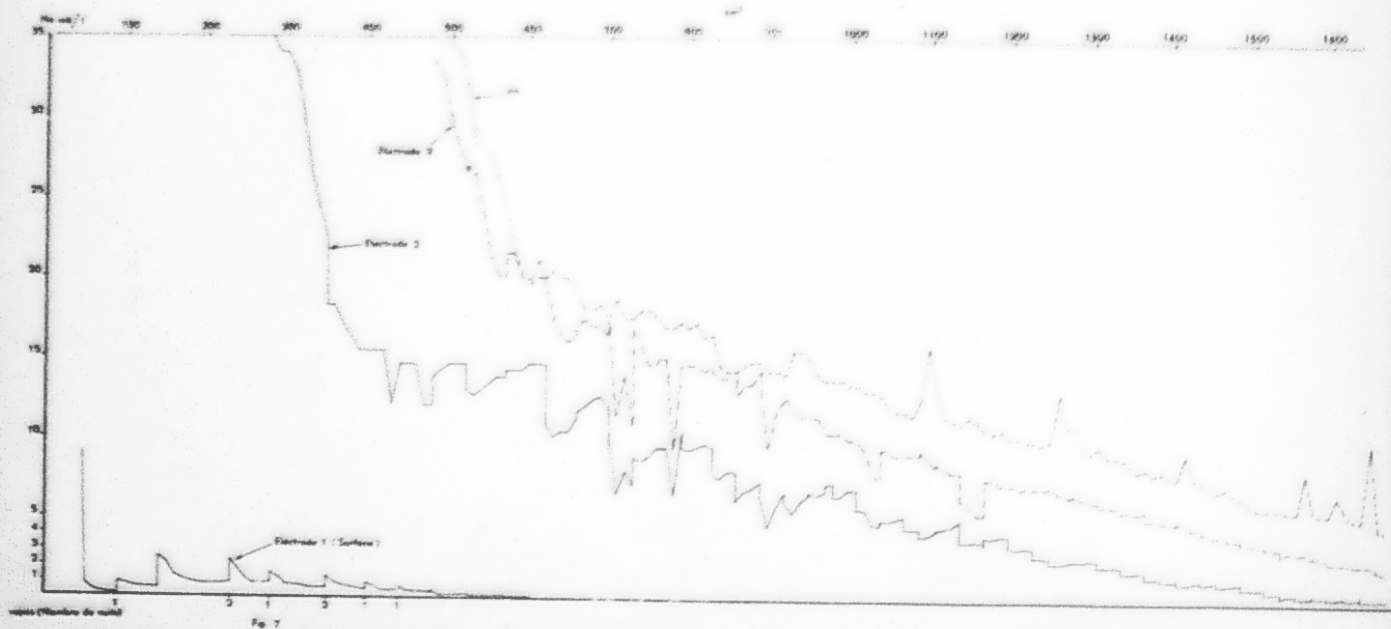


Fig. 7

Evolution des valeurs données par les trois électrodes implantées dans le muscle et valeurs données par le spiromètre de l'écoulement dans les 30 premières minutes de l'écoulement en l'eau chaude. Les chiffres entre 1 et 2 indiquent 1 ou 2 ml/min de débit. Les valeurs hors graphique > 35 ml/min indiquent dans le tableau 2.

récolte le premier jour. L'acidité à ce stade est approximée à 14 %, en est loin de la saturation, il y a donc des réserves préférentielles.

A partir de cet instant la valeur de 15 m/l se maintient jusqu'à 520 ml essorés (fig. 7), ce n'est qu'ensuite que la décroissance s'amorce ; ce peulx pourrait être le fait d'un équilibre entre le défaut de séchage par la solution et une arrivée de la couche supérieure par capillarité du complexe (la couche supérieure est appelée en "sala soluble")

Les "arrivées" évalées, le processus normal de décroissance reprend. On observe très peu souvent des remontées de valeurs après un fait de repos ; la plus souvent ce sont des chutes, les phénomènes de remontées et il y en a ou ne sont pas visibles sont être par le fait que le sol se trouve entouré par une solution saline assez forte. On atteint des valeurs proches de l'épuisement après 1500 ml essorés.

4.3.3.- Electrode n° 3.

C'est l'électrode disposée au fond de la colonne, celle dont les réponses peuvent être comparées aux valeurs trouvées sur l'analyse des percolats. Toujours valeurs très fortes au début, puis décroissance après l'essor de 140 ml d'eau, avec une acidité approximative de 28 %, ensuite en passe de 1140 ml à 200 ml/l, puis décroissance très rapide jusqu'à 20 m/l et décroissance lente. L'influence du temps d'arrêt est peu notée, parfois on a observé à des raisons de valeurs. L'amplitude des fluctuations de valeurs est plus grande que pour les autres électrodes et est particulièrement marquée dans la zone de valeurs 17 - 9 m/l.

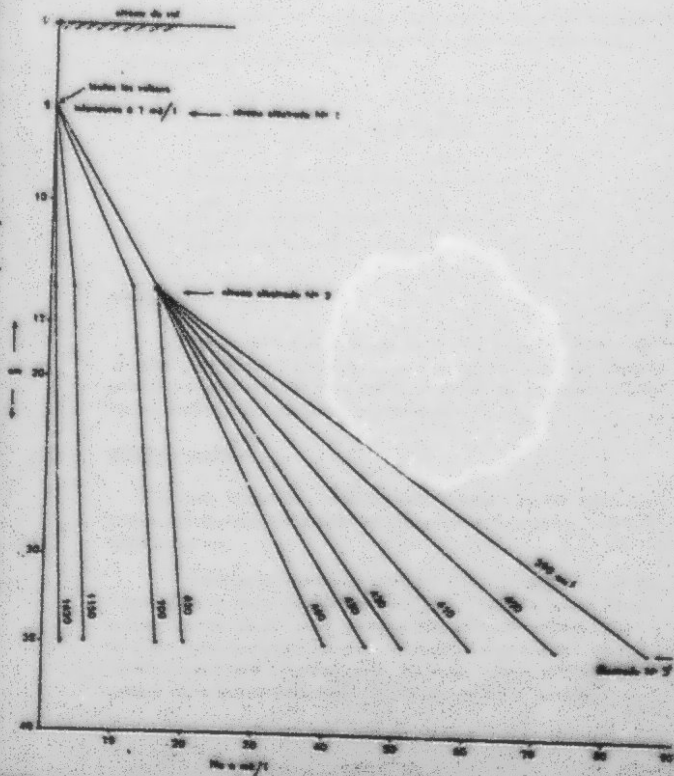
Les courbes indiquant les valeurs de séchage dans les percolats sont parallèles aux valeurs données par l'électrode, avec un m^2 de variation, le lipide "Intépro" les seuls ; les valeurs dans les jus sont constamment plus fortes que celles données par les électrodes, il faut remarquer que l'électrode et le jus ne représentent pas le même instant de séchage.

Fig. 2 Diagramme caractéristique du sol

Données sur les caractéristiques des différents

types de sols, d'après les données

des essais de compression des sols.



À la fin de notre expérience nous avons fait un bilan des volumes d'azote dans les produits, corrélatés en $\text{ml } \text{N}_2$, de qui figure un total de 1,53 $\text{ml } \text{N}_2$ de terre, par l'analyse classique sur cet échantillon nous avons 1,57 $\text{ml } \text{N}_2$ de la décomposition et 0,27 $\text{ml } \text{N}_2$ de N_2 soluble, la concordance est bonne.

L'expérience suivante nous avons retiré les électrodes et ramolli-
-li les 3 portions de terre correspondant à chaque niveau d'électrode,
l'analyse classique a donné :

	Humidité %	N_2 $\text{ml } \text{N}_2$ décomposé
niv. 1	35	0,05
niv. 2	35	0,02
niv. 3	39	0,5

Remarque :

À la fin de l'expérience nous nous sommes aperçus que du fait de la grande porosité des pots de lixivier entre FeCl_3 et la sol, une certaine quantité de solution de lixivre a diffusé accidentellement le processus d'échange, et nous peut être certaines prévisions.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette simple série d'essais vient confirmer l'intérêt que peut présenter l'électrode solides pour une utilisation dans un milieu aussi complexe qu'un sol.

Outre le contrôle de l'analyse classique, quel cas est possible, comme ce fut le cas avec les produits, l'électrode solide est capable à suivre les variations de milieu avec une bonne fidélité, elle est aussi susceptible de mettre en évidence des phénomènes difficiles à observer avec l'expérience, tels que : phénomènes d'échange, concentrations salines particulières, existence de phases d'équilibre.

On a pu voir également que par le choix de la position de l'implantation il était possible de recueillir des renseignements plus caractéristiques d'un cadavre par rapport d'autre.

Les données qui ont servi pour la perturbation de la signification des données pour les faibles valeurs de l'humidité.

BIBLIOGRAPHIE

- SWANSON (R.), 1976.- Comparisons of some sodium-selective electrodes in concentrated solutions for use in automatic monitoring systems. *Analytica chimica acta*, 87 (1976), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.
- STEVIN (J.), LAMERY (J.C.), RYFFEL (R.), 1974.- Avantages et limitations des électrodes sélectives dans l'analyse des urines. Séminaire de chimie générale et analytique, Université de Genève, Suisse.
- NOVA (V.A.), PRZYBYLA (S.A.), ERDEI (P.B.), SZOKIN (V.V.), BISTRITSKAI (E.L.), TURCHENKOV (A.N.), 1977.- Utilisation des électrodes spécifiques dans les recherches physiologiques et agrochimiques. Conférence de A.N. BERN, 1977, T. 235. N° 1.
- NOVA (A.), 1979.- Les électrodes ioniques spécifiques. Rapport de mission au Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Analytiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Bd. 103. Division des Soils, D.R.S.S., Tunisie.
- PRYER (R.), 1977.- Ion selective electrodes. Conference held at Basingstoke, Hampshire, 5 - 9 September 1977. Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam Oxford - New York.
- RYFFEL (J.) et RYFFEL (M.) 1972.- Réaction d'utilisation en analyse des ions sels d'une électrode sensible aux ions sodium. Cahiers O.R.S.T.O.M., série Pétol., Vol. X., n° 2, 1972.
- RYFFEL (J.) et LAMERY (J.Y.), 1977.- Réalisation d'un ensemble automatisé pour la mesure en continu et "in situ" du pH, du Eh et du pE du sol. Etude spéciale, Division des Soils, D.R.S.S., TUNISIE.

BRENT (J.), 1979.-

Revue sur la tenue d'électrodes ayant séjourné
2 années enfouies dans la sol. Note technique,
O.R.T.O.M. , mission Tunisie.

BRENT (J.), 1980.-

Utilisation d'électrodes sensibles aux ions pour
la mesure en terrain, avec enregistrement du pH,
pFe, pCl, pCa, pMg + Mg dans l'étude des eaux
d'irrigation et du drainage et aussi dans les
sols. 1ère partie : réalisation et description
de l'ensemble de mesure. R.S. 172, Division des
Sols, D.R.S.S., Tunisie.

FIN



VHS