

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 229**

51 Int. Cl.:

G01N 33/24 (2006.01)

G01N 31/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2022 PCT/EP2022/056455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2022 WO22200091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2022 E 22714189 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025 EP 4314807**

54 Título: **Procedimiento para la cuantificación y caracterización del carbono en suelos**

30 Prioridad:

26.03.2021 FR 2103112

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.05.2025

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.00%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**SEBAG, DAVID;
KOWALEWSKI, ISABELLE;
LAMOUREUX-VAR, VIOLAINE;
PILLOT, DANIEL y
RAVELOJAONA, HERMAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 021 229 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la cuantificación y caracterización del carbono en suelos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la ciencia del suelo y las geociencias del medioambiente. Más particularmente, la caracterización del carbono contenido en formaciones superficiales y, en particular, en suelos.

10 Para responder a cuestiones ecológicas, o cumplir con ciertas legislaciones/directivas medioambientales, los actores en la ciencia del suelo y las geociencias medioambientales (laboratorios de investigación, oficinas de estudio, agencias medioambientales, agricultores) deben implementar cada vez más protocolos para seguir los impactos de las actividades humanas sobre las reservas de carbono en los suelos y los ecoagrosistemas. Estos seguimientos y estos estudios de impacto implican poder estudiar grandes series de muestras en plazos relativamente cortos con respecto a las metodologías tradicionalmente utilizadas. Además, estos métodos suelen ir acompañados de limitaciones medioambientales y de seguridad que aumentan los tiempos y los costes analíticos, y a menudo necesitan el uso de proveedores de servicios especializados (por ejemplo, laboratorios de análisis).

20 Las formas orgánicas del carbono almacenadas en las formaciones superficiales, y particularmente en los suelos, representan un desafío importante para la agricultura y el clima. Desempeñan un papel primordial en la calidad estructural y el valor fertilizante de los suelos, pero sobre todo intervienen en el ciclo del carbono, representando el mayor reservorio de carbono orgánico en la superficie de la Tierra. Para garantizar la seguridad alimentaria de las poblaciones y promover el secuestro de carbono orgánico en los suelos es necesario encontrar un compromiso entre mantener reservas de materia orgánica suficientemente lábiles para liberar los nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas y promover el almacenamiento de formas de carbono suficientemente resistentes para mitigar, a largo plazo, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero.

30 Las formas inorgánicas del carbono varían en mineralogía. Representados principalmente por carbonatos y oxalatos de calcio (Ca) en los suelos, en ocasiones pueden integrar otros cationes (Fe en siderita, Mg en dolomita, etc.), particularmente en zonas tropicales. Independientemente de su papel en los ciclos biogeoquímicos (especialmente como pozos de carbono), las formas minerales del carbono plantean problemas técnicos para el análisis de las formas orgánicas. En efecto, ningún método rutinario permite caracterizar las diferentes formas de carbono a partir de una única medida, y los enfoques utilizados clásicamente se basan en extracciones y separaciones específicas (fumigación ácida, procedimiento de Walkley y Black, calcimetría de Bernard) seguidas de análisis específicos con ayuda de equipos científicos especializados (análisis elemental de CHN, espectrometría IR, GC-MS, RMN ¹³C).

40 También se conocen métodos de análisis térmico de la materia orgánica en suelos basados en medidas de cantidades de compuestos hidrocarbonados (HC), monóxido de carbono (CO) y/o dióxido de carbono (CO₂) liberados a lo largo del tiempo por una muestra sometida a una secuencia de calentamiento en atmósfera inerte y después/o a una secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante. Estos métodos se desarrollaron inicialmente en el campo de la industria petrolera, con el propósito de caracterizar la fracción orgánica de rocas sedimentarias. Se conoce así el dispositivo ROCK-EVAL[®] (IFP Energies nouvelles, Francia), desarrollado por la solicitante y descrito en particular en las patentes FR 2227797 (US 3953171) y FR 2472754 (US 4352673), que comprende un horno de pirólisis distinto de un horno de oxidación, un detector de tipo ionización de llama (FID) para detectar compuestos hidrocarbonados (HC) y un detector de tipo infrarrojo (IR) para detectar monóxido de carbono (CO) y/o dióxido de carbono (CO₂). También se conocen procedimientos desarrollados para aplicaciones particulares en el campo de la industria petrolera, cada uno con su propia secuencia de temperaturas de calentamiento en pirólisis y/o calentamiento en atmósfera oxidante. En particular, se conoce el método "ROCK-EVAL[®] BULK ROCK", dedicado más particularmente a muestras de rocas madre convencionales (Behar et al., 2001). La secuencia de calentamiento en atmósfera inerte de este método se caracteriza por una temperatura inicial T1 del horno de pirólisis generalmente comprendida entre 300 °C y 350 °C, temperatura que se mantiene durante una duración predeterminada de algunos minutos. Es durante esta fase cuando se liberan los hidrocarburos denominados "libres" (que en realidad corresponden a hidrocarburos de peso molecular ligero a pesado) contenidos inicialmente en la muestra de roca. Su cantidad se estima midiendo la superficie de un primer pico, denominado S₁, de la curva (también denominada termograma) que representa la cantidad de compuestos hidrocarbonados liberados durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte. Después, la temperatura de pirólisis se incrementa gradualmente hasta una temperatura T2, generalmente de 650 °C. Durante esta fase, se produce la volatilización de compuestos hidrocarbonados muy pesados, así como el craqueo de materia orgánica no volátil (querógeno). La cantidad de compuestos de hidrocarburos liberados durante esta fase de craqueo térmico se estima midiendo el área superficial de un segundo pico, denominado S₂. En paralelo, se miden las cantidades de CO y CO₂ y también se representan en forma de curvas. Estas curvas muestran dos picos denominados clásicamente S3CO (respectivamente S3CO₂), que se considera que corresponde al CO (respectivamente CO₂) generado por el craqueo de la materia orgánica de la muestra durante el calentamiento en una atmósfera inerte, y S3'CO (respectivamente S3'CO₂) que se considera que corresponde al CO (respectivamente CO₂) generado por la descomposición térmica de formas carbonatadas (en particular calcita) durante el calentamiento en una atmósfera inerte. Después, el residuo de la muestra resultante del calentamiento en atmósfera inerte se somete a un calentamiento en atmósfera oxidante: a partir de una temperatura comprendida entre aproximadamente 300 °C y 400

°C, y preferiblemente de 300 °C, la temperatura del residuo de la muestra considerada se eleva según un gradiente de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C/minuto, hasta una temperatura de final de oxidación comprendida entre 750 y 950 °C, y preferiblemente de 850 °C. Durante esta secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante, las cantidades de CO y CO₂ liberadas por el residuo de muestra se miden y se representan en forma de curvas, conduciendo a un pico clásicamente denominado S4CO (respectivamente S4CO₂) que se considera que corresponde a la cantidad de CO (respectivamente CO₂) generada por la combustión de la materia orgánica durante el ciclo de oxidación. A partir de estas medidas, este método define un cierto número de parámetros estándar, en particular el parámetro denominado TOC (de "Total Organic Carbon" en inglés) que corresponde al contenido de carbono de la muestra, determinado a partir de la cantidad total de HC liberado por la muestra y de las cantidades de CO y CO₂ liberadas por debajo de las temperaturas umbral durante la fase de pirólisis y la fase de oxidación; y el parámetro denominado MinC (de "Mineral Carbon" en inglés) que corresponde al contenido de carbono mineral de la muestra, determinado a partir de las cantidades de CO y CO₂ liberadas por la muestra por encima de las temperaturas umbral durante la fase de pirólisis y la fase de oxidación.

15 **Técnica anterior**

Durante la descripción, se citarán los siguientes documentos:

Behar F., Beaumont V., De B., Penteadó H.L. (2001) Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments, Oil & Gas Science and Technology 56, 111-134.

Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. Organic Geochemistry 34, 327-343.

Malou, O.P., Sebag, D., Moulin P., Chevallier, T., Badiane-Ndour, N.Y., Thiam, A., Chapuis-Lardy, L. 2020. The Rock-Eval® signature of soil organic carbon in Arenosols of the Senegalese groundnut Basin. How do agricultural practices matter? » Agriculture, Ecosystems & Environment 301: 107030. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107030>.

Pillot, D., Deville, E., Prinzhofer, A., 2014. Identification and Quantification of Carbonate Species Using Rock-Eval Pyrolysis. Oil & Gas Science and Technology - Revista de IFP Energies nouvelles 69, 341-349.

Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by "Rock-Eval pyrolysis": bulk characterization and quantification of degradation. European Journal of Soil Science 57, 344-355.

Sebag, D., Verrecchia, E.P., Cécillon, L., Adatte, T., Albrecht, R., Aubert, M., Bureau, F., Cailleau, G., Copard, Y., Decaëns, T., Disnar, J.-R., Hetényi, M., Nyilas, T., Trombino, L., 2016. Dynamics of soil organic matter based on new Rock-Eval indices. Geoderma 284, 185-203.

Desde los años 2000, este tipo de análisis también se ha utilizado y adaptado para estudiar la fracción orgánica de las formaciones superficiales y en particular de los suelos.

Por ejemplo, se conocen el método descrito en el documento (Disnar et al., 2003), en el que se propone una adaptación de la secuencia de calentamiento en pirólisis, que consiste en una temperatura inicial de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte de 200 °C, en lugar de 300 °C en el procedimiento "ROCK-EVAL® BULK ROCK" descrito anteriormente. Esta temperatura inicial más baja permite extender el pico S2 definido previamente hasta las temperaturas de craqueo de los componentes orgánicos más termolábiles. Estos componentes termolábiles son de hecho mucho más abundantes en las formaciones superficiales que en las rocas sedimentarias. Para estimar su contribución y así evaluar la estabilidad térmica de la materia orgánica, este método define el parámetro R400 que mide la proporción relativa del pico S2 que corresponde a temperaturas menores que 400 °C. Además, este mismo documento destaca una brecha negativa entre el parámetro TOC tal como se define en el procedimiento ROCK-EVAL® BULK ROCK y los contenidos de carbono orgánico medidos con procedimientos estandarizados (por ejemplo, análisis elementales) y recomienda una corrección estadística (es decir, la aplicación de un coeficiente de corrección establecido en un panel representativo de muestras de suelo) para corregir el parámetro TOC, definido para el sector petrolero, de modo que sea verdaderamente representativo del contenido de carbono orgánico, en particular para muestras ricas en materias orgánicas poco descompuestas con respecto a sus precursores biogénicos (hojarasca, compost, turba, etc.).

También se conoce el documento (Sebag et al., 2006) que utiliza esta secuencia de calentamiento adaptada, y que además propone una deconvolución del pico S2 para evaluar el grado de descomposición de los constituyentes orgánicos. En efecto, los termogramas de formaciones superficiales, particularmente de muestras orgánicas, presentan una distribución multimodal cuyos modos principales se sitúan siempre en intervalos de temperatura particulares (300-320 °C; 360-380 °C; 420-440 °C; 470-490 °C y 540-560 °C). El método descrito en este documento consiste en descomponer el pico S2 en cinco distribuciones gaussianas elementales centradas en estos modos. Esta deconvolución matemática equivale a estimar la contribución relativa al pico S2 que cada distribución elemental consideró como relativa a una clase de constituyentes definidos únicamente por su temperatura de craqueo. Estas

contribuciones elementales se utilizan entonces para calcular nuevos parámetros que miden la estabilidad térmica general de la materia orgánica (R-index) y el grado de descomposición de la fracción termolábil (I-index). Sin embargo, el método de deconvolución se basa en un enfoque iterativo para ajustar la posición y la superficie de cada distribución elemental en función de parámetros estadísticos fijados arbitrariamente, lo que reduce la reproducibilidad de la descomposición.

Se conoce el documento (Sebag et al., 2016) que describe un enfoque alternativo mostrando que una integración de termogramas representativos de la cantidad de HC contenida en la muestra por bandas de temperatura (200-340 °C; 340-400 °C; 400-460 °C; 460-520 °C y 520-650 °C) conduce a resultados comparables a la deconvolución matemática y son, además, perfectamente reproducibles. Este enfoque se ha utilizado para muchas aplicaciones, pero presenta algunas limitaciones intrínsecas. En primer lugar, se basa en la definición de temperaturas umbral definidas empíricamente para que la superficie de cada banda de temperatura se aproxime mejor a la superficie de la distribución elemental que corresponde obtenida por deconvolución. Además, estas superficies y los parámetros resultantes de ellas proporcionan sólo una información cualitativa en la medida en que tanto unas como otras corresponden a proporciones relativas o a relaciones de proporciones relativas. Finalmente, este enfoque se limita a examinar las cantidades de HC emitidas durante la fase de pirólisis, mientras que la mayor parte del carbono está representada por CO y CO₂ emitidos durante las fases de pirólisis y oxidación. Otro enfoque alternativo, que utiliza el método ROCK-EVAL, se conoce del documento FR3072173.

Además, a pesar de estos intentos de adaptación o mejora, los métodos conocidos no proporcionan valores de los parámetros estándar TOC y MINC que sean representativos respectivamente del contenido de una muestra de carbono orgánico y carbono mineral en el caso de formaciones superficiales. En efecto, el parámetro TOC (respectivamente MINC) del método "ROCK-EVAL® BULK ROCK" mide el contenido de carbono a partir de las cantidades de CO y CO₂ emitidas por debajo (respectivamente por encima) de las temperaturas umbral consideradas como límites térmicos entre las formas orgánicas y minerales del carbono.

Ahora bien, esta definición es errónea tanto para formaciones carbonatadas como para no carbonatadas. En efecto, como se muestra en el documento (Malou et al. 2020) esta definición implica en particular el cálculo sistemático de un parámetro MINC, incluso para muestras sin forma mineral de carbono. Pero de manera más general, como constata el solicitante, esto implica que, incluso en muestras que contienen formas minerales de carbono, una parte del MINC proviene del craqueo térmico de los componentes orgánicos por encima de las temperaturas umbral. Finalmente, como se muestra en el artículo (Pillot et al. 2014), algunas formas minerales de carbono (como la siderita o los oxalatos) son susceptibles de descomponerse a temperaturas menores que las temperaturas umbral utilizadas para los cálculos de los parámetros TOC y MINC estándar.

La presente invención tiene como objetivo superar los inconvenientes relacionados a la utilización de un procedimiento desarrollado inicialmente para el sector petrolero para analizar la materia orgánica de formaciones superficiales, y en particular de suelos. En particular, la presente invención tiene como objetivo obtener termogramas que presenten picos mejor diferenciados y comunes a cada tipo de efluente (HC, CO y CO₂). Esta invención permite así discriminar mejor entre las diferentes clases de compuestos en función de su resistencia térmica. También conduce a decidir sobre la naturaleza orgánica y/o mineral de las formas de carbono y así definir nuevos parámetros más representativos del contenido de carbono orgánico y carbono mineral de las muestras analizadas mediante métodos estandarizados.

De manera más general, la presente invención permite una caracterización rápida y fiable de las formas de carbono presentes en una muestra para determinar si contienen formas de naturaleza mineral o no, para precisar el grado de descomposición y/o la estabilidad térmica de la parte más reactiva de la materia orgánica (relacionada al átomo de hidrógeno), y para cuantificar con mayor precisión los contenidos de carbono (orgánico frente a mineral, termolábil frente a termoestable).

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para caracterizar y cuantificar el carbono presente en una formación superficial, a partir de una muestra representativa de dicha formación superficial, en el que se aplican a dicha muestra al menos las siguientes etapas:

- A. calentar dicha muestra según una primera secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, y medir continuamente una cantidad de compuestos de hidrocarburos, una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberados durante dicha primera secuencia de calentamiento, comprendiendo dicha primera secuencia de calentamiento en atmósfera inerte al menos una sucesión de al menos seis fases isotérmicas de una duración predeterminada, comprendiendo dicha sucesión de dichas al menos seis fases isotérmicas una primera fase isotérmica a una primera temperatura comprendida entre 80 y 200 °C (T0), una segunda fase isotérmica a una segunda temperatura comprendida entre 340 y 380 °C (T1), una tercera fase isotérmica a una tercera temperatura comprendida entre 400 y 440 °C (T2), una cuarta fase isotérmica a una cuarta temperatura comprendida entre 450 y 490 °C (T3), una quinta fase isotérmica a una quinta temperatura comprendida entre 500 y 540 °C (T4), y una sexta fase isotérmica a una sexta temperatura comprendida entre 580 y 650 °C (T5), estando dichas fases isotérmicas conectados entre sí por un gradiente térmico;

5 B. calentar un residuo de dicha muestra procedente de dicha primera secuencia de calentamiento según una segunda secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante, y medir una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberados durante dicha segunda secuencia de calentamiento, empezando dicha segunda secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante a una temperatura mínima comprendida entre 150 y 300 °C, terminando a una temperatura máxima comprendida entre 850 y 1200 °C, y siguiendo un gradiente térmico

10 C. determinar un valor de un parámetro SC_{min} representativo de una proporción de carbono mineral con respecto al carbono total de dicha muestra a partir de una relación entre dicha cantidad de CO₂ liberada por dicho residuo de dicha muestra más allá de una temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento comprendida entre 620 y 680 °C, y dicha cantidad de CO₂ liberada por dicho residuo durante dicha segunda secuencia de calentamiento;

15 D. cuantificar un contenido de carbono orgánico y/o un contenido de carbono mineral de dicha muestra de la siguiente manera:

20 i. si dicho valor de dicho parámetro SC_{min} es menor o igual a un valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min}, dicho contenido de carbono mineral es nulo y dicho contenido de carbono orgánico depende de la totalidad de dichas cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento, y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

25 ii. si dicho valor de dicho parámetro SC_{min} es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min}:

- 30 • estimar una cantidad de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T₂) a partir de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura (T₂) de dicha primera secuencia de calentamiento, multiplicada por un factor predefinido k; y/o
- 35 • determinar dicho contenido de carbono orgánico y/o dicho contenido de carbono mineral en función de dichas cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y teniendo en cuenta dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T₂).

40 Según una implementación de la invención, si dicho valor de dicho parámetro SC_{min} es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min}:

- 45 • dicho contenido de carbono orgánico puede depender de la totalidad de dicha cantidad de HC liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento, de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha quinta temperatura (T₄) a la que se añade la mitad de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T₄), de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura (T₂) a la que se añade dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T₂), y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y/o
- 55 • dicho contenido de carbono mineral puede depender de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T₂) de dicha primera secuencia de calentamiento en la que se eliminar dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T₂), de dicha mitad de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T₄), y de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

65 Según una implementación de la invención, dicho factor predefinido k puede estar comprendido entre 1,3 y 1,4, y preferiblemente es 1,3724.

5 Según una implementación de la invención, por medio de una pluralidad de muestras que provienen de formaciones superficiales no carbonatadas, al menos dicha primera secuencia de calentamiento puede ser aplicada a cada una de dichas muestras de dicha pluralidad de muestras, una cantidad de CO₂ liberada por cada una de dichas muestras puede ser medida durante dicha primera secuencia de calentamiento, y dicho factor k puede ser determinado por medio de una regresión lineal aplicada entre dichas cantidades de CO₂ liberadas por dicha pluralidad de muestras hasta dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento y dichas cantidades de CO₂ liberadas por dicha pluralidad de muestras más allá de dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento.

10 Según una implementación de la invención, dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin puede estar comprendido entre 0,03 y 0,05, y preferiblemente es 0,04.

15 Según una implementación de la invención, dicha primera temperatura (T0) de dicha primera secuencia de calentamiento puede estar comprendida entre 80 °C y 150 °C, y preferiblemente es 150 °C.

Según una implementación de la invención, dicha temperatura mínima de dicha segunda secuencia de calentamiento puede ser igual a dicha primera temperatura (T0) de dicha primera secuencia de calentamiento.

20 Según una implementación de la invención, dicha duración predeterminada de una de dichas fases isotérmicas de dicha primera secuencia de calentamiento puede estar comprendida entre 3 y 5 minutos.

Según una implementación de la invención, uno de dichos gradientes térmicos de dicha primera secuencia de calentamiento puede estar comprendido entre 1 y 50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.

25 Según una realización de la invención, dicho gradiente térmico de dicha segunda secuencia de calentamiento puede estar comprendido entre 20 y 40 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.

30 Según una implementación de la invención, si dicho valor de dicho parámetro SCmin es menor o igual a dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:

- dicho contenido de carbono mineral se puede definir mediante un parámetro MinCfs tal que MinCfs=0; y/o
- dicho contenido de carbono orgánico se puede definir mediante un parámetro TOCfs que se expresa según una fórmula del tipo:

$$35 \quad TOCfs = (S2_t \times 0.083) + (S3CO2_t \times \frac{12}{440}) + (S3CO_t \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_a \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280})$$

40 en la que S2_t, S3CO_{2t}, S3CO_t representan respectivamente dichas cantidades de HC, CO₂ y CO liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento, S4CO_{2a} y S4CO_a representan respectivamente dichas cantidades de CO₂ y CO liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento y hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

45 Según una implementación de la invención, si dicho valor de dicho parámetro SCmin es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:

- dicho contenido de carbono mineral se puede definir mediante un parámetro MinCfs que se expresa según una fórmula del tipo:

$$50 \quad MinCfs = ((S3CO2_b - S3CO2_c) \times \frac{12}{440}) + (\frac{1}{2} S3CO_b \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_b \times \frac{12}{440})$$

55 en la que S3CO_{2b} representa dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), S3CO₂ representa dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), S3CO_b representa dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T4), y S4CO_{2b} representa dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento; y/o

- dicho contenido de carbono orgánico se puede definir mediante un parámetro TOCfs que se expresa según una fórmula del tipo:

60

$$TOCfs = (S2t \times 0.083) + \left([S3CO2_a + S3CO2_c] \times \frac{12}{440} \right) + \left([S3CO_a + \frac{1}{2} S3CO_b] \times \frac{12}{280} \right) + \\ (S4CO2_a \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280})$$

5 en la que S2t representa dicha cantidad de HC liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento, S3CO2_a representa dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura (T2), S3CO2_c representa dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), S3CO_a y S3CO_b representan dichas cantidades de CO liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de dicha quinta temperatura (T4), S4CO2_a y S4CO_a representan respectivamente dichas cantidades de CO₂ y CO liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento y hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

10 Otras características y ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención se pondrán de manifiesto con la lectura de la siguiente descripción de ejemplos no restrictivos de formas de realización, con referencia a las figuras adjuntas y descritas a continuación.

15 Lista de figuras

La figura 1 ilustra de manera esquemática la secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte según la invención.

20 Las figuras 2A y 2B ilustran termogramas obtenidos mediante una implementación de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención obtenidos respectivamente para una muestra de suelo no carbonatado y para una muestra de suelo carbonatado.

25 Las figuras 2C y 2D ilustran termogramas obtenidos mediante una secuencia de calentamiento según la técnica anterior, obtenidos respectivamente para las muestras de suelo no carbonatado y suelo carbonatado de las figuras 2A y 2B.

30 Las figuras 3A y 3B ilustran termogramas obtenidos mediante una implementación de la secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante según la invención, obtenidos respectivamente para la muestra de suelo no carbonatado de las figuras 2A y 2C y para la muestra de suelo carbonatado de las figuras 2B y 2D.

35 Las figuras 4A y 4B muestran histogramas que comparan los valores respectivamente de los contenidos de carbono orgánico C_{org} y de los contenidos de carbono mineral C_{min} determinados por el procedimiento según la invención y por la técnica anterior para 9 muestras de suelos.

Las figuras 5A y 5B muestran histogramas que comparan los valores respectivamente de los contenidos de carbono orgánico C_{org} y de los contenidos de carbono mineral C_{min} determinados por el procedimiento según la invención y por la técnica anterior para 7 muestras de turbas.

40 Descripción de realizaciones

La invención se refiere a un procedimiento para caracterizar y cuantificar el carbono (o en otras palabras, las formas de carbono) presente en una formación superficial.

45 Por "depósito superficial" ("superficial deposit" en inglés) se entiende una formación continental o costera, suelta o consolidada secundariamente, que proviene de la desintegración mecánica y/o química de rocas preexistentes, y formada en la interfaz litosfera/biosfera/atmósfera. Se distinguen (i) las "formaciones superficiales alóctonas" (tales como coluviones, aluviones, loess, etc.) que han sufrido o aún están sufriendo movimientos cercanos o distantes, y ya no descansan sobre su material parental, y las "formaciones superficiales autóctonas" (tales como arenas, alteritas, arcillas de sílex, etc.) que han evolucionado en el sitio a partir de un material parental que todavía constituye su sustrato.

50 Por suelo ("soil" en inglés) se entiende el conjunto de capas externas de formaciones superficiales, cuyas propiedades están controladas directamente por las acciones mutuas del agua, el aire y los organismos vivos y muertos, e incluso las actividades humanas en los periodos más recientes.

55 Estos términos se definen de forma clara en el documento de referencia (Dictionnaire encyclopédique de Science du Sol, Mathieu & Lozet, Lavoisier, 2011).

60 El procedimiento según la invención requiere disponer de al menos una muestra representativa de la formación superficial: esta muestra se puede haber extraída manualmente de un foso o mediante extracción con ayuda de un taladro. Ventajosamente, la muestra así extraída se tamiza utilizando un tamiz con orificios de 2 mm de diámetro, se

seca a una temperatura menor que 40 °C y después se tritura hasta obtener fragmentos con dimensiones menores que 200 µm.

5 El procedimiento según la invención se puede implementar de forma ventajosa, pero no limitativa, utilizando el dispositivo ROCK-EVAL® (IFP Energies nouvelles, Francia), tal como se describe en las patentes FR 2227797 (US 3953171) y FR 2472754 (US 4352673). En efecto, el dispositivo ROCK-EVAL® incluye al menos:

- un horno de pirólisis en una atmósfera no oxidante,
- 10 • medios para transferir residuos de pirólisis a un horno de oxidación,
- un horno de oxidación en una atmósfera oxidante,
- 15 • medios para medir la cantidad de compuestos hidrocarbonados (HC) liberados durante la pirólisis,
- medios para medir el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂).

20 El procedimiento también puede implementarse utilizando un único horno de pirólisis, que puede funcionar tanto en una atmósfera no oxidante como en una atmósfera oxidante, que coopera con un dispositivo para medir la cantidad de compuestos hidrocarbonados liberados durante la pirólisis, y un dispositivo para medir el monóxido de carbono y el dióxido de carbono.

El procedimiento según la invención comprende al menos las siguientes etapas:

25 **1- Secuencia de calentamiento en atmósfera inerte (pirólisis)**

2- Secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante (oxidación)

30 **3- Caracterización y cuantificación del carbono presente en la muestra**

A continuación, se detallan de manera no limitativa las etapas del procedimiento según la invención para una muestra de suelo. Las etapas del procedimiento según la invención pueden en efecto aplicarse también a una muestra que proviene de otra capa de una formación superficial.

35 **1. Secuencia de calentamiento en atmósfera inerte (pirólisis)**

Durante esta etapa, una muestra de suelo se calienta en una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo un flujo de nitrógeno o helio) según una secuencia de temperaturas predefinidas, que varían con el tiempo.

40 Según la invención, la secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte comprende al menos una sucesión de fases isotérmicas, teniendo cada fase isotérmica una duración predeterminada, y estando dos fases isotérmicas consecutivas en esta sucesión de fases isotérmicas conectadas entre sí por una rampa que se presenta en forma de gradiente térmico predeterminado. En otras palabras, la secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte comprende una sucesión de fases isotérmicas unidas entre sí por una rampa, pudiendo la duración de cada fase isotérmica ser diferente de la duración de las otras fases isotérmicas, y pudiendo la pendiente de una rampa ser diferente de la pendiente de las otras rampas térmicas.

50 Según la invención, la sucesión de fases isotérmicas comprende al menos seis fases isotérmicas conectadas entre sí por cinco rampas. Según la invención, la sucesión de fases isotérmicas comprende una primera fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T0) comprendida entre 80 y 200 °C, una segunda fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T1) comprendida entre 340 y 380 °C, una tercera fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T2) comprendida entre 400 y 440 °C, una cuarta fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T3) comprendida entre 450 y 490 °C, una quinta fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T4) comprendida entre 500 y 540 °C, una sexta fase isotérmica a una temperatura (en adelante denominada T5) comprendida entre 580 y 650 °C.

60 La figura 1 ilustra de manera esquemática tal secuencia de temperaturas, representando la evolución de la temperatura T en función del tiempo t, teniendo la secuencia de temperaturas seis fases isotérmicas a las temperaturas T0, T1, T2, T3, T4 y T5 como se definen anteriormente.

65 Según la invención, la duración predeterminada de las fases isotérmicas es no nula (por ejemplo superior a medio minuto), y puede estar comprendida preferentemente entre 3 y 5 minutos. Tales duraciones permiten considerar que el craqueo de los compuestos que tienen una temperatura de craqueo cercana a la temperatura de la fase isotérmica está terminado. Generalmente, la duración de una fase isotérmica puede ser diferente de la duración de las otras fases isotérmicas en la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte.

Ventajosamente, el gradiente térmico entre dos fases isotérmicas puede estar comprendido entre 1 y 50°C.min⁻¹, preferiblemente entre 20° y 25°C.min⁻¹. Tales valores constituyen compromisos que permiten el inicio del craqueo térmico de los compuestos asociados a la fase isotérmica que tiene la temperatura más alta entre estas dos fases isotérmicas, limitando al mismo tiempo la duración de implementación del procedimiento. De manera general, el valor de un gradiente térmico entre dos fases isotérmicas puede ser diferente de otros gradientes térmicos en la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte.

Según la invención, también se mide de forma continua una cantidad de compuestos hidrocarbonados liberados durante el calentamiento en atmósfera inerte, así como la cantidad de CO₂ y CO contenida en el efluente resultante de dicho calentamiento. En otras palabras, durante esta secuencia, se mide de forma continua la cantidad de HC, CO y CO₂ liberados por la muestra por craqueo térmico de la materia orgánica y por la descomposición térmica de los minerales carbonatados. Así, al final de esta etapa aplicada a una muestra dada, se obtiene una primera curva representativa de la cantidad de compuestos hidrocarbonados liberados a lo largo del tiempo durante al menos una parte de la fase de pirólisis, así como otras dos curvas representativas de la cantidad de CO y CO₂ liberados a lo largo del tiempo, durante la fase de pirólisis. La medida de la cantidad de compuestos hidrocarbonados se puede realizar mediante un detector de tipo a ionización de llama (FID). La medida de la cantidad de CO y CO₂ liberados se puede realizar utilizando un detector de tipo infrarrojo (IR). Cabe señalar que tales sensores miden un flujo de HC, CO y/o CO₂ y dan valores medidos en milivoltios (mV). De manera clásica, se puede determinar una cantidad de HC, CO y/o CO₂ determinando un área bajo la curva medida (eventualmente entre temperaturas predefinidas) por estos sensores y dividiendo esta área por la masa en mg de la muestra. En una variante, se pueden utilizar otros medios para medir la cantidad de HC, CO y/o CO₂.

De manera general, esta particular secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte permite separar térmicamente clases de compuestos caracterizados por su propia temperatura de craqueo. Así, los compuestos que se craquean entre T0 y T1 corresponden a "compuestos térmicamente muy lábiles" que son particularmente abundantes en los tejidos biológicos frescos; los compuestos que se craquean entre T1 y T2 corresponden a "compuestos térmicamente lábiles", que predominan en muestras orgánicas como hojarasca o turbas; los compuestos que se craquean entre T2 y T3 corresponden a los "compuestos térmicamente resistentes" y son mayoritarios en las muestras organominerales (suelos) o minerales (aluvión, coluvión); los compuestos que se craquean entre T3 y T4 corresponden a "compuestos térmicamente refractarios"; y los compuestos que se craquean entre T4 y T5 corresponden a los "compuestos muy refractarios térmicamente" y están presentes en mayores proporciones en residuos de descomposición o fracciones exógenas, tales como materias orgánicas pirogénicas o petrogénicas.

Según una realización de la invención, la primera fase isotérmica puede estar preferentemente a una temperatura comprendida entre 80 °C y 150 °C, de manera que permita la recuperación de los aportes de los compuestos orgánicos más lábiles presentes en una muestra de suelo. Preferiblemente, la primera fase isotérmica está a un valor de 150 °C, que es una temperatura suficiente para recuperar las contribuciones de los compuestos orgánicos más lábiles presentes en la mayoría de las formaciones superficiales, y en particular los suelos.

Según una realización de la invención, la temperatura máxima T5 de la secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte puede ser preferiblemente 600 °C. Tal temperatura permite evitar la obtención de curvas de CO y CO₂ que presenten picos incompletos al final de la pirólisis, en particular cuando la temperatura máxima alcanza 650 °C, y en particular en muestras vegetales (hojarasca, turba, compost).

Según una implementación de la invención, la sucesión de fases isotérmicas según la invención tal como se ha descrito anteriormente puede estar precedida de una fase de subida de temperatura del horno de pirólisis, que puede presentarse en forma de gradiente térmico, por ejemplo comprendido entre 1 y 50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20° y 25 °C.min⁻¹, o cualquier otra forma de curva de subida de temperatura del horno de pirólisis. Esta fase preliminar de subida de la temperatura del horno de pirólisis permite llevar el horno de pirólisis a la temperatura de la primera fase isotérmica de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención. Esta fase preliminar puede ayudar a iniciar el craqueo térmico de los compuestos cuya temperatura de craqueo es menor que la temperatura de la primera fase isotérmica, particularmente en el caso de tejidos biológicos frescos.

Según una implementación de la invención, la sucesión de fases isotérmicas según la invención tal como se ha descrito anteriormente puede estar seguida por una fase de bajada de la temperatura del horno de pirólisis, que puede presentarse en forma de gradiente térmico, por ejemplo comprendido entre -1 y -50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre -20° y -25 °C.min⁻¹, o cualquier otra forma de bajada de la temperatura del horno de pirólisis. Esta fase final de bajada de la temperatura del horno de pirólisis permite, si es necesario, terminar el craqueo térmico de los compuestos asociados a la última fase isotérmica de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención.

Así, de manera general, esta particular secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte permite separar térmicamente clases de compuestos definidos por su temperatura de craqueo específica. Este fraccionamiento térmico permite en particular obtener termogramas que presentan picos disociados, y así poder cuantificar y analizar independientemente los flujos de HC, CO y CO₂ liberados por cada clase de compuestos. Las figuras 2A y 2B ilustran

termogramas obtenidos mediante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención, respectivamente para una muestra de suelo no carbonatado y para una muestra de suelo carbonatado. Las figuras 2C y 2D ilustran termogramas obtenidos mediante una secuencia de calentamiento según la técnica anterior, que no presentan mesetas isotérmicas, obtenidos respectivamente para las muestras de suelo no carbonatado y suelo carbonatado de las figuras 2A y 2B. Más precisamente, en estas figuras, la curva T representa la evolución en función del tiempo t de la temperatura del horno de pirólisis durante esta etapa, o dicho de otra manera la curva T representa la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte a la que están sometidas las muestras. Se puede observar en esta figura que la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte implementada para estas muestras incluye una fase preliminar de calentamiento del horno de pirólisis hasta una temperatura de la primera fase isotérmica de 200 °C, así como una fase final de disminución de la temperatura del horno de pirólisis al final de la última fase isotérmica que está a una temperatura de 650 °C. Además, la curva HC representa la evolución de la intensidad Q (en mV) de la señal de un sensor FID que mide la cantidad de compuestos hidrocarbonados liberados durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte y la curva CO₂ representa la evolución de la intensidad Q (en mV) de la señal de un sensor IR que mide la cantidad de CO₂ liberada durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte. En las figuras 2A y 2B, se puede observar que las curvas de HC y CO₂ presentan picos bien disociados, a diferencia de las curvas de las figuras 2C y 2D, lo que demuestra que la secuencia de calentamiento multifases bajo atmósfera inerte permite un fraccionamiento térmico de los compuestos contenidos en una muestra en clases de compuestos que tienen su propia temperatura de craqueo.

Cabe señalar que un análisis de sensibilidad, realizado en un panel diverso de formaciones superficiales que incluyen suelos y sedimentos recientes, muestra que la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte según la invención no modifica significativamente las cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante la pirólisis. En otras palabras, la cantidad total de HC, CO y CO₂ se conserva mediante la secuencia de calentamiento bajo atmósfera inerte según la invención. Por otra parte, la secuencia de calentamiento multifases según la invención permite disociar mejor los picos relativos a clases distintas de compuestos como se ha discutido anteriormente.

Posteriormente se utilizarán los parámetros definidos en la tabla 1 a continuación. Más precisamente, los parámetros S_{2i} (respectivamente S_{3CO_{2i}} y S_{3CO_i}), con i variando de 0 a 6, corresponden a las cantidades de HC (respectivamente CO₂ y CO) liberados durante los intervalos de temperatura DT_i definidos de la siguiente manera: DT₀ = T₀-; T₀ < DT₁ ≤ T₁; T₁ < DT₂ ≤ T₂; T₂ < DT₃ ≤ T₃; T₃ < DT₄ ≤ T₄; T₄ < DT₅ ≤ T₅; DT₆ = T₅+; y en las que T₀- corresponde a la primera fase isotérmica a temperatura T₀ de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, eventualmente precedida por una fase preliminar de subida de la temperatura del horno de pirólisis; y en las que T₅+ corresponde a la última fase isotérmica a temperatura T₅ de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, eventualmente seguida de una fase final de disminución de la temperatura del horno de pirólisis.

[Tabla 1]

Temperatura	Medida de HC	Medida de CO ₂	Medida de CO
DT ₀ = T ₀ -	S ₂₀	S _{3CO₂₀}	S _{3CO₀}
T ₀ < DT ₁ ≤ T ₁	S ₂₁	S _{3CO₂₁}	S _{3CO₁}
T ₁ < DT ₂ ≤ T ₂	S ₂₂	S _{3CO₂₂}	S _{3CO₂}
T ₂ < DT ₃ ≤ T ₃	S ₂₃	S _{3CO₂₃}	S _{3CO₃}
T ₃ < DT ₄ ≤ T ₄	S ₂₄	S _{3CO₂₄}	S _{3CO₄}
T ₄ < DT ₅ ≤ T ₅	S ₂₅	S _{3CO₂₅}	S _{3CO₅}
DT ₆ = T ₅ +	S ₂₆	S _{3CO₂₆}	S _{3CO₆}

2) Secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante (oxidación)

Durante esta segunda etapa, el residuo sólido de la muestra obtenido al final de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte como se describe en la etapa 1 anterior se somete a una oxidación según un programa de temperaturas predefinidas, variables en el tiempo.

El programa de temperatura de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante según la invención es el siguiente: a partir de una temperatura (T_{min}) comprendida entre 150 °C y 300 °C, preferentemente comprendida entre 150 °C y 200 °C, y preferentemente igual a 150 °C, o muy preferentemente igual a la temperatura de la primera fase isotérmica de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte de manera a poder realizar comparaciones, se eleva la temperatura del residuo de la muestra de la etapa 1) según un gradiente de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C.min⁻¹, preferentemente comprendido entre 20 ° y 25 °C.min⁻¹, hasta una temperatura de fin de oxidación (T_{max}) comprendida entre 850 y 1200 °C, y preferentemente de 900 °C, que es una temperatura suficiente para agotar el stock de carbono mineral de la mayoría de las muestras de formaciones superficiales.

Según la invención, se mide de forma continua una cantidad representativa de CO y CO₂ liberada durante esta segunda secuencia de calentamiento. Según una implementación de la invención, esta medida puede realizarse mediante un detector de tipo infrarrojo (IR). Cabe señalar que dicho sensor mide un flujo de CO y/o CO₂ y proporciona valores medidos en milivoltios (mV). De manera clásica, se determina una cantidad de CO y/o CO₂ determinando un área bajo la curva medida (eventualmente entre temperaturas predefinidas) por este sensor, y se divide esta área por la masa en mg de la muestra. En una variante, se pueden utilizar otros medios para medir la cantidad CO y/o CO₂.

De manera general, el intervalo de temperatura preferido para la temperatura inicial de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante, más baja que las temperaturas iniciales conocidas de la técnica anterior (generalmente de 300 °C), permite evitar episodios de combustión instantánea del residuo de muestra al inicio del ciclo de oxidación.

Las figuras 3A y 3B ilustran termogramas obtenidos mediante la secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante según la invención, respectivamente para la muestra de suelo no carbonatado de las figuras 2A y 2C y para la muestra de suelo carbonatado de las figuras 2B y 2D. Más precisamente, en estas figuras, la curva T representa la evolución en función del tiempo t de la temperatura del horno de oxidación durante esta etapa, o dicho de otra manera la curva T representa la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante a la que están sometidos los residuos de las muestras. Además, la curva de CO₂ (respectivamente CO) representa la evolución de la intensidad de QCO₂ en mV (respectivamente QCO) de la señal de un sensor IR que mide la cantidad de CO₂ (respectivamente CO) liberada a lo largo del tiempo por el residuo de la etapa 1) y sometido a la secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante T. Se puede observar en estas figuras los flujos de CO₂ por encima de una temperatura de aproximadamente 650 °C que son específicos de los suelos carbonatados e indican la presencia de formas minerales de carbono.

Posteriormente se utilizarán los parámetros definidos en la tabla 2 a continuación. Más precisamente, los parámetros S4CO_{2i} y S4CO_i, con i variando de 0 a 4, corresponden a las cantidades de CO₂ y CO liberados durante los intervalos de temperatura DT_i definidos de la siguiente manera: DT₀ ≤ T_{min}; T_{min} < DT₁ ≤ T_{int1}; T_{int1} < DT₂ ≤ T_{int2}; T_{int2} < DT₃ ≤ T_{int3} y T_{int3} < DT₄ ≤ T_{max}, en los que T_{int1}, T_{int2}, y T_{int3} son temperaturas intermedias comprendidas entre T_{min} y T_{max} y son tales que T_{int1} está comprendida entre 420 y 480 °C y es preferiblemente de 450 °C, T_{int2} está comprendida entre 520 y 580 °C y es preferiblemente de 550 °C, y T_{int3} está comprendida entre 620 y 680 °C y es preferiblemente de 650 °C. Estas temperaturas intermedias corresponden a mínimos relativos observados por el solicitante en curvas de CO y CO₂ medidas para una pluralidad de muestras de formaciones superficiales, y en particular de suelos, de naturaleza y origen variados. Considerando que, según la bibliografía, la temperatura de combustión es una aproximación de la estabilidad térmica, los flujos de CO y CO₂ medidos en los intervalos de temperatura DT₁, DT₂ y DT₃ pueden relacionarse con clases de constituyentes orgánicos de estabilidad creciente. Considerando que el límite de estabilidad térmica de la calcita está cerca de T₃, los flujos de CO₂ medidos en el intervalo de temperatura DT₄ pueden relacionarse con formas minerales de carbono.

[Tabla 2]

DT ₀ ≤ T _{min}	S4CO ₂₀	S4CO ₀
T _{min} < DT ₁ ≤ T _{int1}	S4CO ₂₀	S4CO ₁
T _{int1} < DT ₂ ≤ T _{int2}	S4CO ₂₂	S4CO ₂
T _{int2} < DT ₃ ≤ T _{int3}	S4CO ₂₃	S4CO ₃
T _{int3} < DT ₄ ≤ T _{max}	S4CO ₂₄	S4CO ₄

3) Caracterización y cuantificación del carbono presente en la muestra

Durante esta etapa, se trata de caracterizar y cuantificar el carbono presente en la muestra de suelo, y en particular determinar el contenido de carbono orgánico y/o el contenido de carbono mineral. Esta etapa incluye al menos las dos subetapas que se detallan a continuación.

3.1) Determinación de un parámetro que caracteriza la proporción de carbono mineral en la muestra

Según la invención, esta primera subetapa tiene como objetivo determinar un parámetro que caracteriza la proporción de carbono mineral con respecto al carbono total presente en la muestra considerada, a partir de la cantidad de CO₂ medida en la etapa 2 descrita anteriormente.

Más precisamente, según la invención, se determina un parámetro denominado SC_{min}, representativo de una proporción de carbono mineral con respecto al carbono total en dicha muestra a partir de una relación entre la cantidad de CO₂ liberada por el residuo de la muestra más allá de la temperatura intermedia T_{int3} de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante comprendida entre 620 y 680 °C (definida en la etapa 2), y la cantidad total de CO₂ liberado por este residuo durante la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante. Así, el parámetro SC_{min} se define por la proporción de CO₂ liberado por descomposición térmica del carbono mineral contenido en la muestra

durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante con respecto a la cantidad total de CO₂ emitido durante esta secuencia de calentamiento en la atmósfera.

Según una implementación de la invención, el parámetro SC_{min} se determina según una fórmula del tipo:

$$SC_{min} = \frac{S4CO2_4}{S4CO2_t} \quad \text{où} \quad S4CO2_t = \sum_{i=0}^{i=3} S4CO2_i$$

en la que los S4CO_{2,i}, con i de 1 y 4, son como se definen en la etapa anterior. De manera general, el término S4CO_{2,4} corresponde principalmente al CO₂ emitido por la descomposición de especies minerales carbonatadas y S4CO_{2,t} corresponde al flujo total de CO₂ durante la fase de oxidación.

Según la invención, se define un valor umbral del parámetro SC_{min} por debajo del cual se puede considerar que la muestra de suelo está desprovista de forma mineral (es decir, que la muestra no está carbonatada), o dicho de otra manera, por debajo del cual se puede considerar que cualquier forma de carbono contenida en esta muestra es de naturaleza orgánica.

Según una implementación de la invención, el valor umbral del parámetro SC_{min}, denominado SC_{min_umbral}, según el cual la muestra de suelo considerada está desprovista de forma mineral puede estar comprendido entre 0,03 y 0,05, y preferiblemente es 0,04. Estos valores corresponden a los errores vinculados a la implementación del procedimiento según la invención, debidos al propio aparato de medida y a la determinación de las cantidades de CO₂ liberadas en los intervalos de temperaturas DT_i definidos en la tabla 2.

Según una implementación de la invención, el carbono de una muestra puede caracterizarse además definiendo cuatro clases de abundancia de las formas minerales del carbono de una muestra, pudiendo definirse las clases de abundancia en función del valor del parámetro SC_{min} según la invención de la siguiente manera:

- Si SC_{min} < 0,04, la muestra no contiene ninguna forma mineral de carbono;
- Si 0,04 < SC_{min} < 0,2: la muestra contiene formas minerales de carbono en forma de trazas;
- Si 0,2 < SC_{min} < 0,6: la muestra contiene formas minerales de carbono;
- Si SC_{min} > 0,6: la muestra contiene abundantes formas minerales de carbono.

3.2) Determinación del contenido de carbono orgánico y/o contenido de carbono mineral

Durante esta etapa, se determina un contenido de carbono orgánico y/o un contenido de carbono mineral a partir de las cantidades de HC, CO y CO₂ medidas durante las etapas 1) y 2) descritas anteriormente, y en función del valor del parámetro SC_{min} descrito en la subetapa anterior 3.1).

Según una implementación de la invención, se definen nuevos parámetros, denominados en adelante TOC_fs y MinC_fs, específicos de las secuencias de calentamiento en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante según la invención y dedicados a muestras que provienen de una formación superficial. Los parámetros TOC_fs y MinC_fs según la invención representan respectivamente el contenido de carbono orgánico y el contenido de carbono mineral de una muestra de una formación superficial, a diferencia de los parámetros convencionales TOC y MinC definidos en la técnica anterior, que no son adecuados para muestras de formaciones superficiales. Además, según la invención, las fórmulas para determinar los parámetros TOC_fs y MinC_fs así definidos dependen del valor del parámetro SC_{min} con respecto al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior.

Según la invención, se definen dos casos posibles en función del valor del parámetro SC_{min}:

a) Primer caso: SC_{min} ≤ SC_{min_umbral}

Según la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es inferior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior (es decir, si la muestra considerada no está carbonatada), el contenido de carbono mineral es nulo y el contenido de carbono orgánico depende de la totalidad de las cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, y de las cantidades de CO y CO₂ liberadas durante la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante hasta la temperatura intermedia T_{int3} definida anteriormente.

Así, a diferencia de la enseñanza de la técnica anterior que calculaba un parámetro MinC no nulo, incluso en el caso de una ausencia de carbono mineral en la muestra, la presente invención permite determinar un contenido de carbono mineral representativo del contenido de carbono mineral real de una muestra de una formación superficial sin forma mineral de carbono. Además, el contenido de carbono orgánico según la invención se determina teniendo en cuenta, a diferencia de la técnica anterior, todas las cantidades de CO y CO₂ liberadas durante las secuencias de calentamiento en una atmósfera inerte y en una atmósfera oxidante. En efecto, la determinación del contenido de carbono orgánico

según la técnica anterior sólo tenía en cuenta las cantidades de CO y de CO₂ liberadas por debajo de la temperatura T2 de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte definida en la etapa 1), la mitad de la cantidad de CO liberada por encima de la temperatura T2 de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte definida en la etapa 1, y las cantidades de CO y de CO₂ liberadas por debajo de la temperatura intermedia T_{int3} de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante definida en la etapa 2) de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante.

Según una implementación de la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es inferior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior, también es posible definir los parámetros MinCfs y TOCfs, que representan respectivamente el contenido de carbono mineral y el contenido de carbono orgánico de una muestra de una formación superficial, según las siguientes fórmulas:

- $MinCfs = 0$;
- $TOCfs = PCfs + RCfs$, en la que PCfs es un parámetro representativo del contenido de carbono orgánico pirolizado de una formación superficial, y RCfs es un parámetro representativo del contenido de carbono orgánico residual de una formación superficial, definiéndose estos contenidos mediante fórmulas específicas de las secuencias de calentamiento en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante según la invención y que pueden escribirse de la siguiente manera:

$$PCfs = (S2_t \times 0.083) + (S3CO2_t \times \frac{12}{440}) + (S3CO_t \times \frac{12}{280}) ;$$

$$RCfs = (S4CO2_a \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280}) ;$$

Con:

$$S2_t = \sum_{i=0}^{i=6} S2_i ; S3CO2_t = \sum_{i=0}^{i=6} S3CO2_i ; S3CO_t = \sum_{i=0}^{i=6} S3CO_i ;$$

$$S4CO2_a = \sum_{i=0}^{i=3} S4CO2_i \text{ et } S4CO_a = \sum_{i=0}^{i=3} S4CO_i .$$

b) Segundo caso: SC_{min} > SC_{min_umbral}

Según la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior (es decir, si la muestra considerada está carbonatada), se estima previamente una cantidad de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica contenida en la muestra durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte por encima de la temperatura T2 definida en la etapa 1) anterior.

Según la invención, esta cantidad de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica durante la fase de pirólisis por encima de la temperatura T2, en adelante denominada S3CO2_c, se estima a partir de la cantidad de CO₂ liberada durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte hasta la temperatura T2, en adelante denominada S3CO2_a, multiplicada por un factor predefinido k, que puede escribirse según una fórmula del tipo:

$$S3CO2_c = k \times S3CO2_a$$

Según una primera implementación de la invención, el valor del factor predefinido k está comprendido entre 1,3 y 1,4, y preferiblemente es 1,3724.

Según una segunda implementación de la invención, el valor del factor predefinido k se puede determinar experimentalmente, por medio de una pluralidad (al menos 10, preferiblemente al menos 50) de muestras que provienen de formaciones superficiales no carbonatadas, y para las que se aplica al menos la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención a cada una de las muestras de la pluralidad de muestras, se mide en continuo una cantidad de CO₂ liberada por cada una de las muestras durante esta secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, y el factor k se determina por medio de una regresión lineal aplicada entre las cantidades de CO₂ liberadas por la pluralidad de muestras hasta la temperatura T2 de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte definida en la etapa 1) y las cantidades de CO₂ liberadas por la pluralidad de muestras más allá de esta temperatura T2. En efecto, las muestras de formaciones superficiales sin forma mineral de carbono presentan una propiedad notable: las cantidades de CO₂ emitidas durante las secuencias de calentamiento en una atmósfera inerte por encima y por debajo de la temperatura límite T2 están correlacionadas linealmente. En otras palabras, la cantidad total de CO₂ emitida a una temperatura superior a la temperatura límite T2 es k veces la cantidad total de CO₂ emitida a una temperatura inferior a la temperatura límite T3, lo que puede expresarse mediante una fórmula del tipo:

$$\sum_{i=3}^{i=6} S3CO2_i = k \times \sum_{i=0}^{i=3} S3CO2_i$$

en la que k se establece para muestras que presentan un $SC_{min} \leq SC_{min_umbral}$. Según esta implementación de la invención, el valor de este factor k , predefinido a partir de una pluralidad de muestras sin forma mineral, se puede generalizar al caso de muestras con formas minerales de carbono (es decir, si SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral}). En efecto, considerando que la fuente de carbono orgánico es, en primera aproximación, comparable para los suelos no carbonatados y los suelos carbonatados, parece razonable considerar que la distribución de compuestos lábiles con respecto a los compuestos térmicamente estables por encima de las temperaturas umbral son comparables para los dos tipos de muestras.

En el caso de una muestra que presenta formas minerales de carbono, la solicitante ha demostrado que las cantidades totales de CO_2 liberadas por encima de la temperatura T_2 de la fase de pirólisis (es decir, el parámetro $S3CO_b$) combinan los flujos resultantes del craqueo térmico de la materia orgánica (es decir, el parámetro $S3CO_c$) y los que resultan de la descomposición térmica de estas formas minerales. Por otro lado, cuanto mayor sea el contenido de carbono mineral, más insignificante será la contribución de las formas orgánicas térmicamente estables.

Según la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior, se determina un contenido de carbono orgánico y/o carbono mineral mediante cantidades de HC, CO y CO_2 medidas durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte y las cantidades de CO y CO_2 medidas durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante, y teniendo en cuenta la cantidad $S3CO_2_c$ de CO_2 liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de la muestra durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte por encima de la temperatura T_2 , estimada previamente como se ha descrito anteriormente.

Según una implementación de la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior, el contenido de carbono orgánico puede determinarse a partir de la cantidad total de HC liberado durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte, de la cantidad de CO liberado durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte hasta la temperatura T_4 a la que se añade la mitad de la cantidad de CO liberado durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte más allá de esta temperatura T_4 , de la cantidad de CO_2 liberada durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte hasta la temperatura T_2 a la que se añade la cantidad estimada de CO_2 liberada por craqueo térmico de la materia orgánica durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera inerte por encima de la temperatura T_2 , y de las cantidades de CO y CO_2 liberadas durante la secuencia de calentamiento bajo una atmósfera oxidante hasta la temperatura intermedia T_{int3} predefinida en la etapa 2).

Según una implementación de la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior, se puede definir un parámetro $TOCfs$ que representa el contenido de carbono orgánico de una muestra de una formación superficial según una fórmula del tipo:

$TOCfs = PCfs + RCfs$, en la que $PCfs$ es un parámetro representativo del contenido de carbono orgánico pirolizado de una muestra de una formación superficial, y $RCfs$ es un parámetro representativo del contenido de carbono orgánico residual de una formación superficial, definiéndose estos contenidos mediante fórmulas específicas de las secuencias de calentamiento en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante según la invención y que pueden escribirse de la siguiente manera:

$$PCfs = (S2_t \times 0.083) + \left([S3CO_{2a} + S3CO_{2c}] \times \frac{12}{440} \right) + \left([S3CO_a + \frac{1}{2} S3CO_b] \times \frac{12}{280} \right)$$

$$RCfs = (S4CO_{2a} \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280})$$

Y en la que

$$S2_t = \sum_{i=0}^{i=6} S2_i ;$$

$$S3CO_{2a} = \sum_{i=0}^{i=2} S3CO_{2i} ; S3CO_{2b} = \sum_{i=3}^{i=6} S3CO_{2i} ; S3CO_{2c} = k \times S3CO_{2a}$$

$$S3CO_a = \sum_{i=0}^{i=4} S3CO_i ; S3CO_b = \sum_{i=5}^{i=6} S3CO_i ;$$

$$S4CO_{2a} = \sum_{i=0}^{i=3} S4CO_{2i} ; S4CO_a = \sum_{i=0}^{i=3} S4CO_i$$

Según una implementación de la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es superior al valor umbral SC_{min_umbral} definido en la subetapa anterior, el contenido de carbono mineral se puede determinar a partir de la cantidad de CO_2 liberada durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte por encima de la temperatura T_2 a la que se elimina la cantidad estimada de CO_2 liberada por craqueo térmico de la materia orgánica durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte por encima de la temperatura T_2 , de la mitad de la cantidad de CO liberada durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte por encima de la temperatura T_4 , y de la cantidad de CO_2 liberada durante la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante por encima de la temperatura intermedia T_{int3} .

Según una implementación de la invención, si el valor del parámetro SCmin es superior al valor umbral $SCmin_umbral$ definido en la subetapa anterior, se puede definir el parámetro MinCfs que representa el contenido de carbono mineral de una muestra de una formación superficial según una fórmula del tipo:

$$MinCfs = ([S3CO2_b - S3CO2_c] \times \frac{12}{440}) + (\frac{1}{2} S3CO_b \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_b \times \frac{12}{440})$$

con

$$S3CO2_b = \sum_{i=3}^{i=6} S3CO2_i ; S3CO2_c = k \times S3CO2_a ;$$

$$S3CO_b = \sum_{i=5}^{i=6} S3CO_i ; S4CO2_b = \sum_{i=3}^{i=4} S4CO2_i .$$

Así, las definiciones de los contenidos de carbono mineral y carbono orgánico según la invención tienen en cuenta las formas de carbono presentes de la siguiente manera: (i) todas las formas de carbono son orgánicas en muestras tales que $SCmin \leq SCmin_umbral$, y (ii) las otras clases de abundancia de carbono mineral incluyen una parte de carbono orgánico térmicamente estable al que se añade una parte de carbono mineral, variable en naturaleza y en proporción.

Así, al final de estas dos sub-etapas, se obtiene una caracterización y cuantificación fiable del carbono presente en una muestra de una formación superficial, mediante la determinación de un parámetro SCmin que representa una proporción de carbono mineral en la muestra, y la determinación del contenido de carbono orgánico y/o carbono mineral de la muestra, por ejemplo mediante los parámetros TOCfs y MinCfs definidos específicamente para formaciones superficiales carbonatadas y no carbonatadas.

3.3) Determinación del estado térmico de las formas orgánicas de carbono

Durante esta subetapa, que es opcional, se trata de determinar el estado térmico de las formas orgánicas de carbono presentes en la muestra. Por estado térmico de las formas orgánicas de carbono presentes en la muestra, se entiende un indicador de la distribución de las diferentes clases de compuestos presentes en la muestra y cada una definida por su temperatura de craqueo.

La materia orgánica de un suelo es una mezcla heterogénea compleja que comprende constituyentes de naturaleza y origen diversos: residuos de la descomposición progresiva de los constituyentes biogénicos más lábiles, partículas libres y componentes implicados en complejos órgano-minerales, componentes pirogénicos o petrogénicos. El procedimiento de fraccionamiento térmico según la invención no permite separar estos componentes específicos. Sin embargo, permite medir las contribuciones de las clases de compuestos definidos cada uno por su temperatura de craqueo. Dado que la estabilidad térmica se considera una variable vinculada a la estabilidad biogeoquímica (es decir, la resistencia a la descomposición por microorganismos), las contribuciones de las clases de compuestos así definidas pueden utilizarse para describir la heterogeneidad de la materia orgánica de los suelos.

Según una primera realización de esta variante de la invención que comprende una subetapa de determinación del estado térmico de las formas de carbono de la muestra, se pueden definir un índice de descomposición ID y un índice de estabilidad IS a partir de las contribuciones de las clases de compuestos definidas en las etapas 1 y 2 anteriores según fórmulas del tipo:

- Índice de descomposición

$$ID = \log [S2_1 + S2_2] / S2_3$$

- Índice de estabilidad

$$IS = [S2_3 + S2_4 + S2_5 + S2_6] / 100$$

Así, estos dos índices están directamente relacionados con la fracción más reactiva del carbono orgánico (es decir, la parte de carbono pirolizada en forma de compuestos hidrocarbonados).

El índice de estabilidad IS mide las contribuciones relativas de las clases de compuestos térmicamente estables ($S2_3$, $S2_4$, $S2_5$ y $S2_6$) que son particularmente abundantes en las formaciones superficiales y capas profundas de los suelos, a diferencia de las clases de compuestos más lábiles ($S2_1$ y $S2_2$) que son más abundantes en los tejidos vegetales poco descompuestos presentes en las capas orgánicas y las capas superficiales de los suelos. El índice de descomposición ID mide la relación entre estas clases de compuestos más lábiles ($S2_1$ y $S2_2$) y la clase de compuestos intermedia ($S2_3$), que es particularmente abundante en las capas orgánicas y organominerales de los suelos. De manera general, el índice de descomposición ID mide el grado de transformación de la materia orgánica a medida que

los compuestos de las clases de compuestos más lábiles se descomponen y los compuestos de las clases de compuestos más estables se acumulan.

Según una segunda realización de esta variante de la invención que comprende una subetapa de determinación del estado térmico de las formas de carbono de la muestra, se puede determinar el estado térmico de las formas de carbono de una muestra a partir de las contribuciones relativas de las diferentes clases de compuestos de una muestra para calcular un contenido de carbono orgánico térmicamente lábil (es decir, resultante del craqueo térmico y de la combustión por debajo de T3) y un contenido de carbono orgánico térmicamente estable (es decir, resultante del craqueo térmico y de la combustión por debajo de T3).

Según una implementación de la invención, se puede determinar al menos uno de los siguientes parámetros que caracterizan el estado térmico de la muestra:

- un contenido de carbono orgánico pirolizado térmicamente lábil, denominado COPL, definido según una fórmula del tipo:

$$COPL (\%C) = (S2_L \times 0.083) + ([KCOPL \times S3CO2_L] \times \frac{12}{440}) + (S3CO_L \times \frac{12}{280})$$

con KCOPL comprendido entre 1 y 2, y preferiblemente de 1,3359.

- un contenido de carbono orgánico pirolizado estable, denominado COPS, definido según una fórmula del tipo:

$$COPS (\%C) = (S2_S \times 0.083) + ([KCOPS \times S3CO2_L] \times \frac{12}{440}) + ([\frac{1}{2} S3CO_S] \times \frac{12}{280})$$

con KCOPS comprendido entre 0,1 y 1, y preferiblemente de 0,6274.

- un contenido de carbono orgánico residual térmicamente lábil, denominado CORL, definido según una fórmula del tipo:

$$CORL (\%C) = (S4CO2_L \times \frac{12}{440}) + (S4CO_L \times \frac{12}{280})$$

- un contenido de carbono orgánico residual estable, denominado CORS, definido según una fórmula del tipo:

$$CORS (\%C) = (S4CO2_S \times \frac{12}{440})$$

en la que

$$S2_L = \sum_{i=0}^{i=3} S2_i; \quad S2_S = \sum_{i=4}^{i=6} S2_i$$

$$S3CO2_L = \sum_{i=0}^{i=3} S3CO2_i; \quad S3CO2_S = \sum_{i=4}^{i=6} S3CO2_i;$$

$$S3CO_L = \sum_{i=0}^{i=4} S3CO_i; \quad S3CO_S = \sum_{i=5}^{i=6} S3CO_i;$$

$$S4CO2_L = \sum_{i=0}^{i=1} S4CO2_i; \quad S4CO2_S = \sum_{i=2}^{i=3} S4CO2_i;$$

$$S4CO_L = \sum_{i=0}^{i=1} S4CO_i; \quad S4CO_S = \sum_{i=2}^{i=3} S4CO_i.$$

Estos contenidos parciales son particularmente útiles para comprender la dinámica de la materia orgánica en los suelos ya que permiten comparar las reservas totales de carbono orgánico con las contribuciones de las diferentes formas de carbono y monitorear la evolución de estas reservas a lo largo del tiempo. En particular, permiten explorar las relaciones entre las reservas de carbono orgánico térmicamente lábil y las de carbono orgánico térmicamente estable que están directamente correlacionadas en los suelos, lo que indica que la transferencia de una reserva a otra tiene lugar efectivamente en los suelos.

Ejemplos

Las características y ventajas del procedimiento según la invención aparecerán más claramente con la lectura del ejemplo de aplicación siguiente.

El método según la invención se aplicó a una serie de 9 muestras de suelos distintos, denominadas a continuación ECHSi con i variando de 1 a 9, procediendo las muestras ECHS2, ECHS3, ECHS8, ECHS9 de suelos carbonatados, y las muestras ECHS1, ECHS4, ECHS5, ECHS6, ECHS7 de suelos no carbonatados.

- 5 El método según la invención se aplicó además a una serie de 7 muestras de turbas distintas, denominadas a continuación ECHTi con i=1 a 7 en adelante, procediendo de la misma secuencia de turbas y datadas de 340, 2850, 4540, 5220, 6050, 8850 y 9640 años.

10 La figura 4A (respectivamente la figura 4B) presenta un histograma que compara los valores de los contenidos de carbono orgánico Corg (respectivamente carbono mineral Cmin) determinados por el procedimiento según la invención y por la técnica anterior para cada una de las 9 muestras de suelos ECHS1 a ECHS9. Más específicamente, la figura 4A (respectivamente figura 4B) presenta los valores (barras de la derecha en gris claro) del parámetro TOCfs (respectivamente MinCf) según la invención y los valores (barras de la izquierda en gris oscuro) del parámetro TOC (respectivamente MinC) según la técnica anterior para cada una de estas 9 muestras. De manera general, los valores de TOCfs son globalmente más elevados (alrededor del 8 %) que los valores de TOC según la técnica anterior, lo que corresponde a la proporción de carbono orgánico considerado erróneamente como mineral en la técnica anterior. También se puede observar que los valores de MinCfs son significativamente más bajos que los valores de MinC para muestras de suelos no carbonatados para las cuales el valor de MinC según la técnica anterior corresponde a los flujos de CO y CO₂ emitidos durante la pirólisis y oxidación de formas orgánicas de carbono. También se puede observar que los valores de MinCfs son más cercanos, o incluso idénticos, a los de MinC para las muestras de suelos carbonatados para los que la proporción de carbono orgánico contabilizada erróneamente en MinC según la técnica anterior es menos importante que en suelos no carbonatados, o incluso insignificante si las formas de carbono orgánico están pirolizadas y oxidadas completamente por debajo de las temperaturas umbral utilizadas para calcular MINC según la técnica anterior.

25 La figura 5A (respectivamente la figura 5B) presenta un histograma que compara los valores de los contenidos de carbono orgánico Corg (respectivamente carbono mineral Cmin) determinados por el procedimiento según la invención y por la técnica anterior para cada una de las 7 muestras de turbas ECHT1 a ECHT7. Más específicamente, la figura 5A (respectivamente figura 5B) presenta los valores (barras de la derecha en gris claro) del parámetro TOCfs (respectivamente MinCf) según la invención y los valores (barras de la izquierda en gris oscuro) del parámetro TOC (respectivamente MinC) según la técnica anterior para cada una de estas 7 muestras. Se puede observar en esta figura que los valores de TOC (respectivamente MinC) y TOCfs (respectivamente MinCfs) son claramente más elevados (respectivamente bajos) ya que, para estas muestras orgánicas, casi la totalidad del carbono tenido en cuenta para el cálculo de MINC según la técnica anterior proviene en realidad de la pirólisis y oxidación de compuestos orgánicos.

40 Así, la presente invención permite la caracterización y cuantificación fiable de las formas de carbono presentes en una muestra de una formación superficial, sea ésta formación superficial carbonatada o no. En particular, la presente invención define secuencias de calentamiento en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante adecuadas a las formaciones superficiales, así como contenidos de carbono orgánico y/o carbono mineral teniendo en cuenta una cantidad estimada de CO₂ liberado por craqueo térmico de la materia orgánica de la muestra durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte por encima de la temperatura T2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para caracterizar y cuantificar el carbono presente en una formación superficial, a partir de una muestra representativa de dicha formación superficial, caracterizado por que se aplican a dicha muestra al menos las siguientes etapas:
- 5 A. calentar dicha muestra según una primera secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, y medir continuamente una cantidad de compuestos de hidrocarburos, una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberados durante dicha primera secuencia de calentamiento, comprendiendo dicha primera secuencia de calentamiento en atmósfera inerte al menos una sucesión de al menos seis fases isotérmicas de una duración predeterminada, comprendiendo dicha
- 10 sucesión de dichas al menos seis fases isotérmicas una primera fase isotérmica a una primera temperatura comprendida entre 80 y 200 °C (T0), una segunda fase isotérmica a una segunda temperatura comprendida entre 340 y 380 °C (T1), una tercera fase isotérmica a una tercera temperatura comprendida entre 400 y 440 °C (T2), una cuarta fase isotérmica a una cuarta temperatura comprendida entre 450 y 490 °C (T3), una quinta fase isotérmica a una quinta temperatura comprendida entre 500 y 540 °C (T4), y una sexta fase isotérmica a una sexta temperatura comprendida entre 580 y 650 °C (T5), estando dichas fases isotérmicas conectados entre sí por un gradiente térmico;
- 15 B. calentar un residuo de dicha muestra procedente de dicha primera secuencia de calentamiento según una segunda secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante, y medir una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberados durante dicha segunda secuencia de calentamiento, empezando dicha segunda secuencia de calentamiento en una atmósfera oxidante a una temperatura mínima comprendida entre 150 y 300 °C, terminando a una temperatura máxima comprendida entre 850 y 1200 °C, y siguiendo un gradiente térmico;
- 20 C. determinar un valor de un parámetro SCmin representativo de una proporción de carbono mineral con respecto al carbono total de dicha muestra a partir de una relación entre dicha cantidad de CO₂ liberada por dicho residuo de dicha muestra más allá de una temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento comprendida entre 620 y 680 °C, y dicha cantidad de CO₂ liberada por dicho residuo durante dicha segunda secuencia de
- 25 calentamiento;
- D. cuantificar un contenido de carbono orgánico y/o un contenido de carbono mineral de dicha muestra de la siguiente manera:
- i. si dicho valor de dicho parámetro SCmin es menor o igual a un valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin, dicho contenido de carbono mineral es nulo y dicho contenido de carbono orgánico depende de la totalidad de dichas
- 30 cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento, y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.
- ii. si dicho valor de dicho parámetro SCmin es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:
- estimar una cantidad de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha
- 35 primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2) a partir de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento, multiplicada por un factor predefinido k; y/o
- determinar dicho contenido de carbono orgánico y/o dicho contenido de carbono mineral en función de dichas
- 40 cantidades de HC, CO y CO₂ liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y teniendo en cuenta dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2).
- 45 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, si dicho valor de dicho parámetro SCmin es superior a dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:
- dicho contenido de carbono orgánico depende de la totalidad de dicha cantidad de HC liberada durante dicha primera
- 50 secuencia de calentamiento, de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha quinta temperatura (T4) a la que se añade la mitad de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T4), de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura (T2) a la que se añade dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), y de dichas cantidades de CO y CO₂ liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y/o
- 55 - dicho contenido de carbono mineral depende de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento en la que se eliminar dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), de dicha mitad de dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T4), y de dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.
- 60 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho factor predefinido k está comprendido entre 1,3 y 1,4, y preferiblemente es 1,3724.
- 65

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que, por medio de una pluralidad de muestras procedentes de formaciones superficiales no carbonatadas, se aplica al menos dicha primera secuencia de calentamiento a cada una de dichas muestras de dicha pluralidad de muestras, se mide una cantidad de CO₂ liberada por cada una de dichas muestras durante dicha primera secuencia de calentamiento, y dicho factor k se determina por medio de una regresión lineal aplicada entre dichas cantidades de CO₂ liberadas por dicha pluralidad de muestras hasta dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento y dichas cantidades de CO₂ liberadas por dicha pluralidad de muestras más allá de dicha tercera temperatura (T2) de dicha primera secuencia de calentamiento.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min} está comprendido entre 0,03 y 0,05, y es preferiblemente 0,04.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha primera temperatura (T0) de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendida entre 80 °C y 150 °C, y preferiblemente es 150 °C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha temperatura mínima de dicha segunda secuencia de calentamiento es igual a dicha primera temperatura (T0) de dicha primera secuencia de calentamiento.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha duración predeterminada de una de dichas fases isotérmicas de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendida entre 3 y 5 minutos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que uno de dichos gradientes térmicos de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendido entre 1 y 50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho gradiente térmico de dicha segunda secuencia de calentamiento está comprendido entre 20 y 40 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, si dicho valor de dicho parámetro SC_{min} es menor o igual a dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min}:
- dicho contenido de carbono mineral se define mediante un parámetro MinCfs tal que MinCfs=0; y/o
 - dicho contenido de carbono orgánico se define mediante un parámetro TOCfs que se expresa según una fórmula del tipo:

$$TOCfs = (S2_t \times 0.083) + (S3CO2_t \times \frac{12}{440}) + (S3CO_t \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_a \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280})$$

en la que S2_t, S3CO_{2t}, S3CO_t representan respectivamente dichas cantidades de HC, CO₂ y CO liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento, S4CO_{2a} y S4CO_a representan respectivamente dichas cantidades de CO₂ y CO liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento y hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, si dicho valor de dicho parámetro SC_{min} es superior a dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SC_{min}:
- dicho contenido de carbono mineral está definido por un parámetro MinCfs expresado según una fórmula del tipo:

$$MinCfs = ([S3CO2_b - S3CO2_c] \times \frac{12}{440}) + (\frac{1}{2} S3CO_b \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_b \times \frac{12}{440})$$

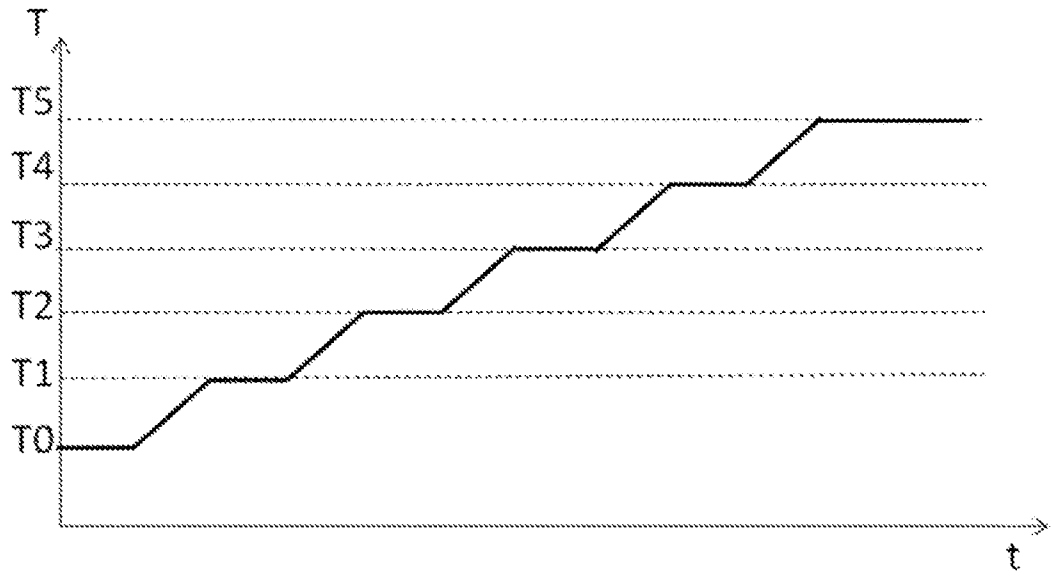
en la que S3CO_{2b} representa dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), S3CO_{2c} representa dicha cantidad estimada de CO₂ liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura (T2), S3CO_b representa dicha cantidad de CO liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha quinta temperatura (T4), y S4CO_{2b} representa dicha cantidad de CO₂ liberada durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento; y/o

- dicho contenido de carbono orgánico se define mediante un parámetro TOCfs que se expresa según una fórmula del tipo:

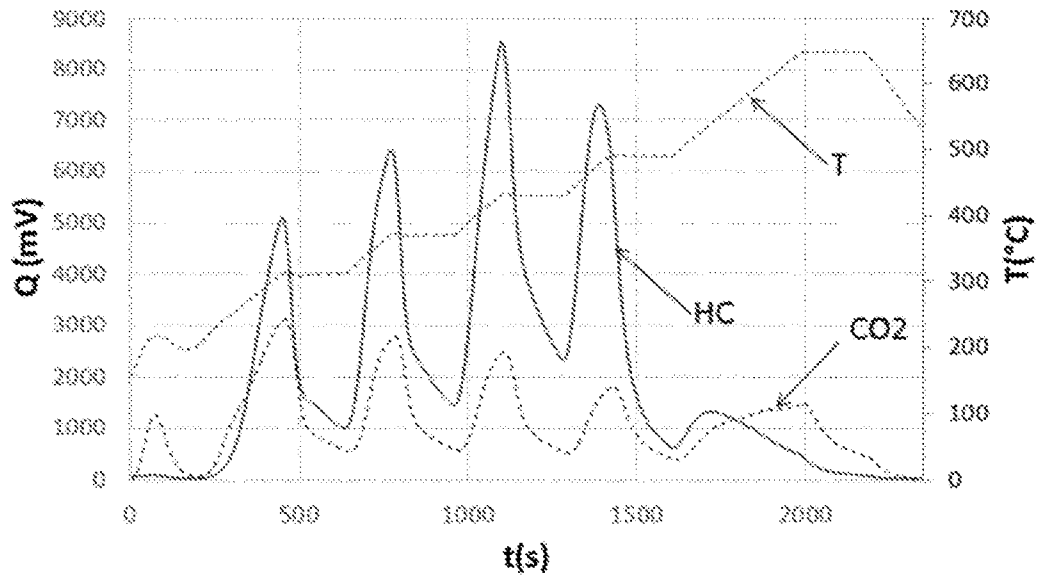
$$TOCfs = (S2_t \times 0.083) + ([S3CO2_a + S3CO2_c] \times \frac{12}{440}) + ([S3CO_a + \frac{1}{2} S3CO_b] \times \frac{12}{280}) + (S4CO2_a \times \frac{12}{440}) + (S4CO_a \times \frac{12}{280})$$

- 5 en la que $S2t$ representa dicha cantidad de HC liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento, $S3CO_{2a}$ representa dicha cantidad de CO_2 liberada durante dicha primera secuencia de calentamiento hasta dicha tercera temperatura ($T2$), $S3CO_{2b}$ representa dicha cantidad estimada de CO_2 liberada por craqueo térmico de la materia orgánica de dicha muestra durante dicha primera secuencia de calentamiento más allá de dicha tercera temperatura ($T2$), $S3CO_a$ y $S3CO_b$ representan dichas cantidades de CO liberadas durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de dicha quinta temperatura ($T4$), $S4CO_{2a}$ y $S4CO_a$ representan respectivamente dichas cantidades de CO_2 y CO liberadas durante dicha segunda secuencia de calentamiento y hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento.

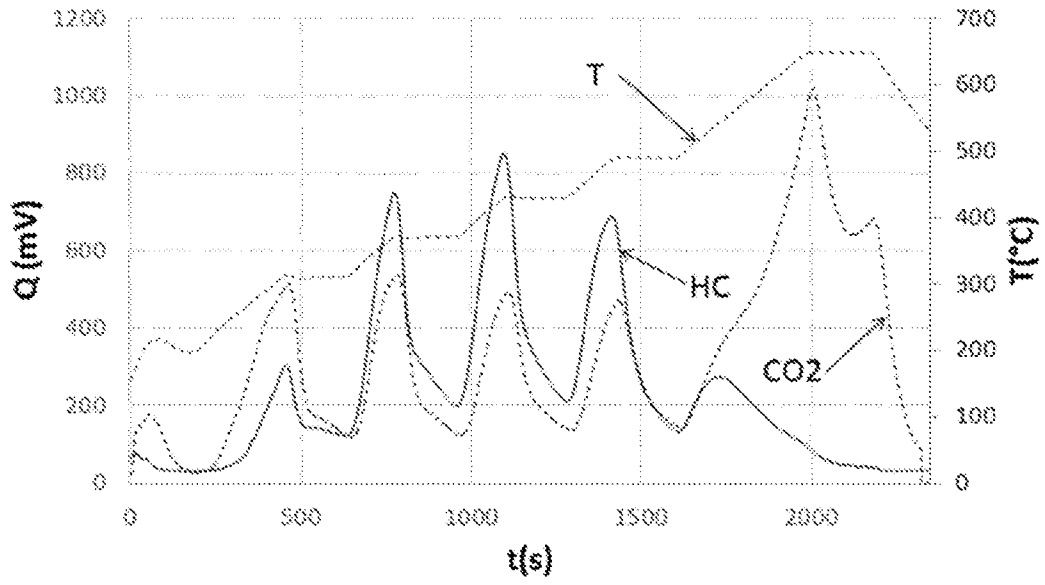
[Fig. 1]



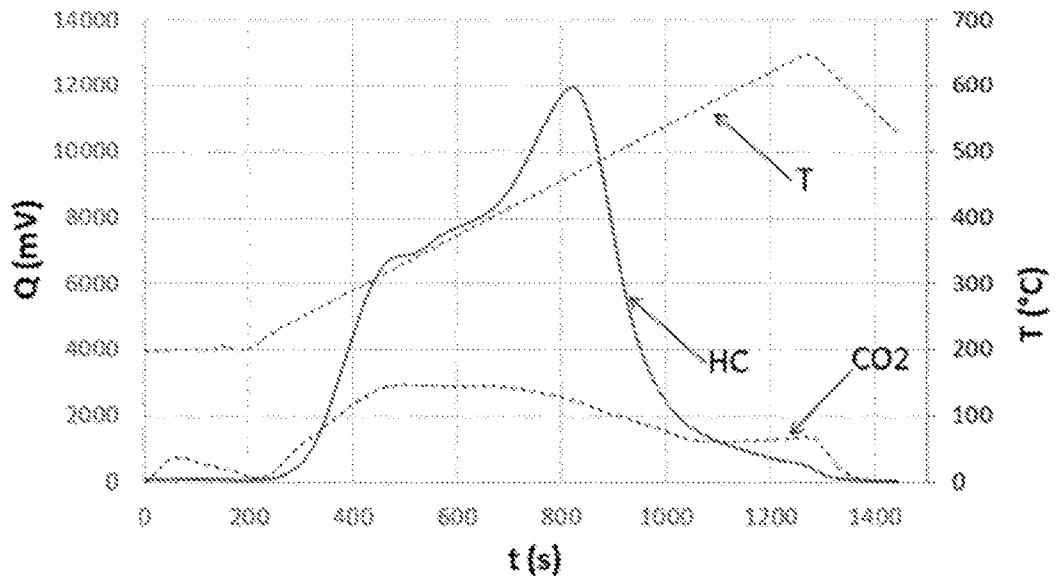
[Fig. 2A]



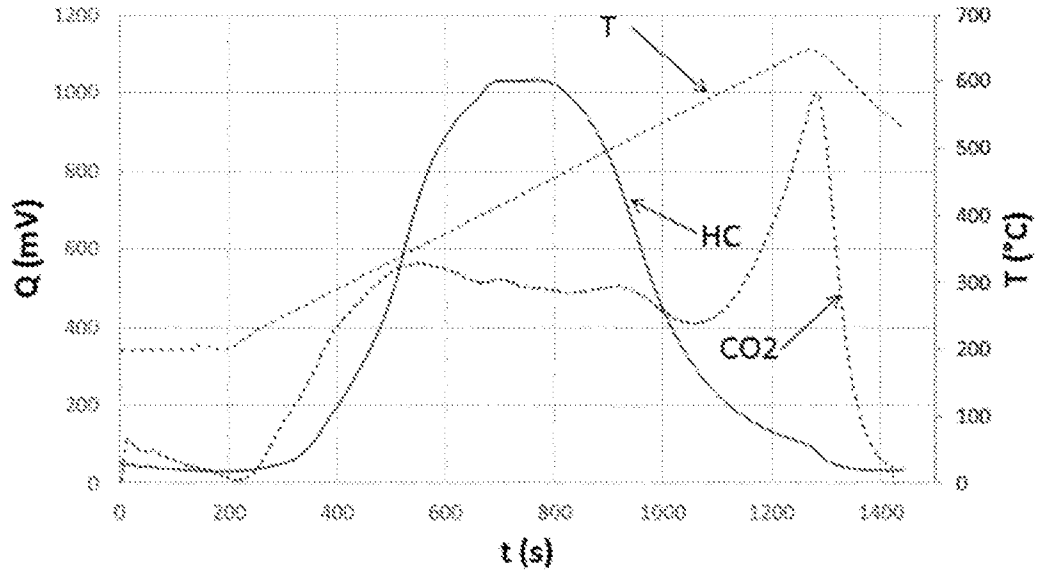
[Fig. 2B]



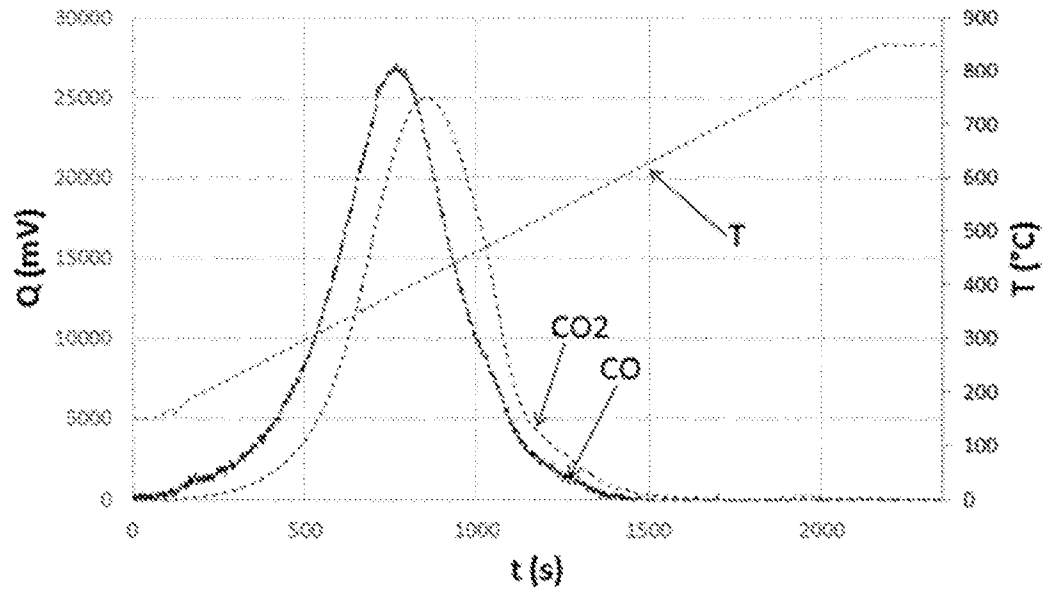
[Fig. 2C]



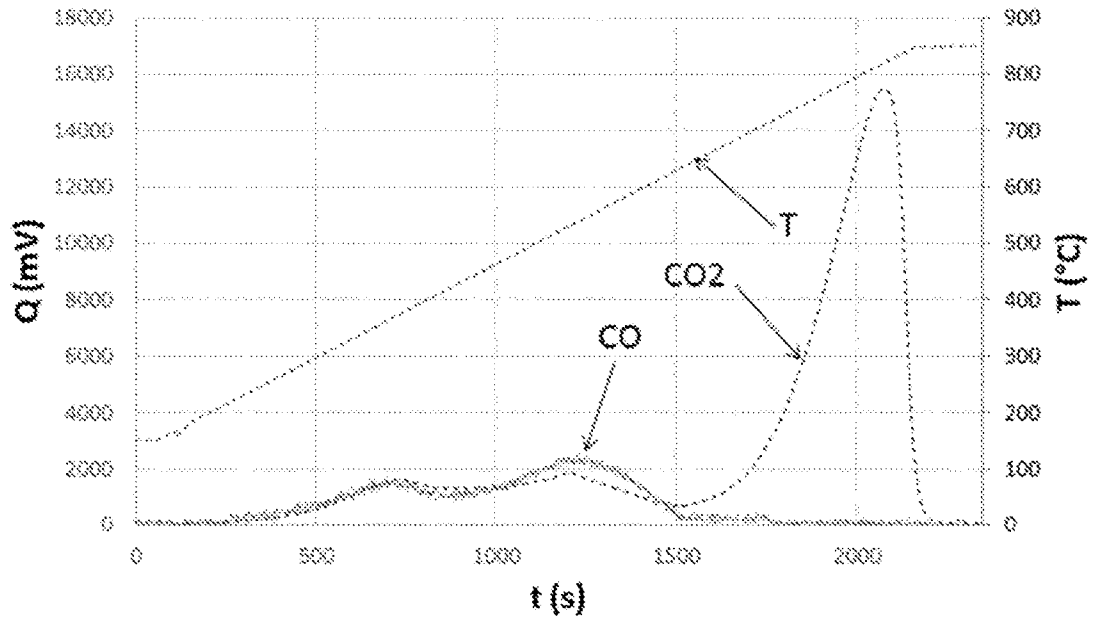
[Fig. 2D]



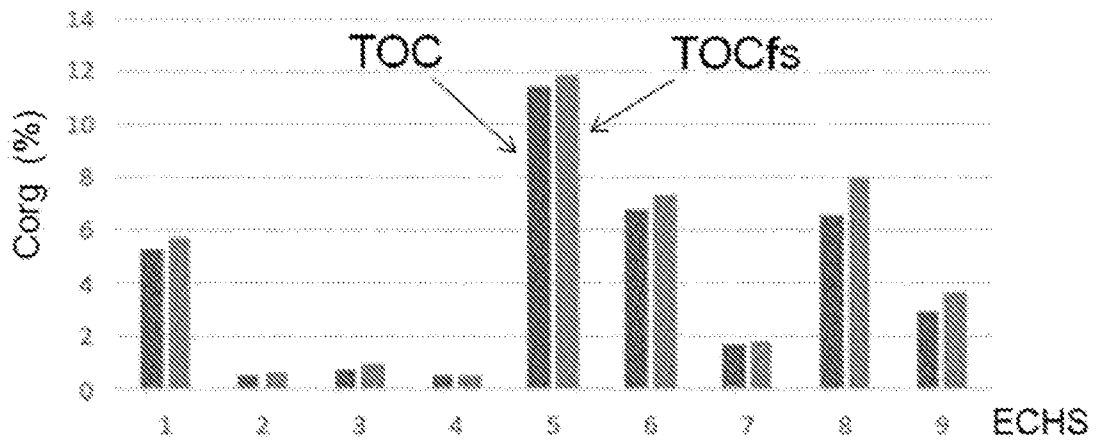
[Fig. 3A]



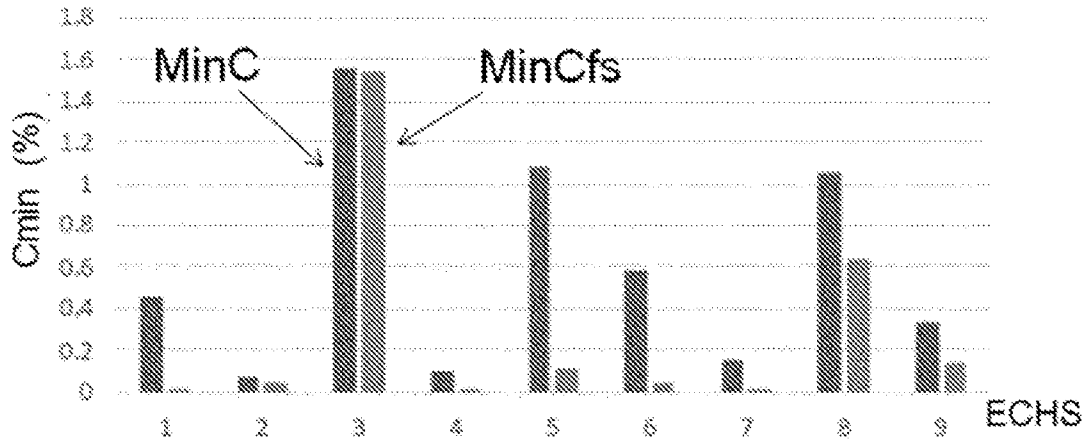
[Fig. 3B]



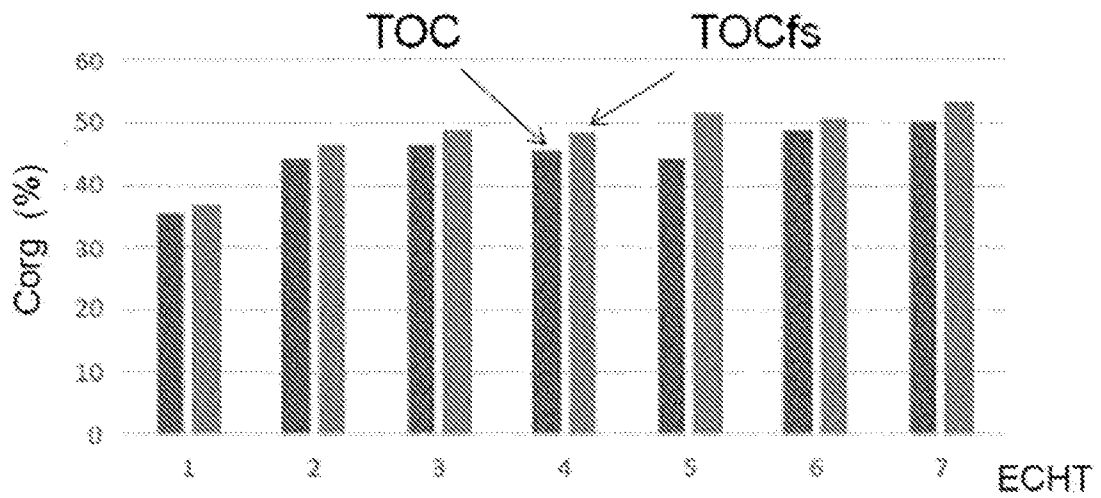
[Fig. 4A]



[Fig. 4B]



[Fig. 5A]



[Fig. 5B]

