

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 952**

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/EP2022/056458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2022 WO22200093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2022 E 22714190 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025 EP 4314808**

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

30 Prioridad:

26.03.2021 FR 2103114

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

03.06.2025

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 3 023 952 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 medioambientales. 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 hidrocarbonados liberados durante esta fase de craqueo térmico se estima midiendo la superficie 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.

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 define una secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte modificada, en forma de gradiente térmico y por lo tanto que se queda simple de implementar, pero más adaptada a muestras de una formación superficial. En la presente invención se describe además una secuencia opcional de calentamiento en atmósfera oxidante, también más adecuada para muestras de una formación superficial. Por otro lado, la presente invención define correcciones a aplicar a los parámetros TOC y MinC determinados según la técnica anterior, de manera a determinar contenidos de carbono orgánico y carbono mineral que sean más cercanos de los contenidos de carbono orgánico y carbono mineral determinados por métodos estandarizados.

Así, la presente invención permite una caracterización rápida, simple y fiable de las formas de carbono presentes en una muestra de una formación superficial, mediante parámetros estándar corregidos.

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:

1. A) calentar dicha muestra según una primera secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte, y medir de forma continua una cantidad de compuestos hidrocarbonados, una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento, comprendiendo dicha primera secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte al menos una fase isotérmica de una duración predeterminada a una temperatura inicial (T₀) seguida de un gradiente térmico para alcanzar una temperatura final (TF), estando dicha temperatura de pirólisis inicial (T₀) comprendida entre 80 y 200 °C, estando dicha temperatura de pirólisis final (TF) comprendida entre 600 y 650 °C;
2. 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 inicial comprendida entre 150 y 300 °C, terminando a una temperatura final comprendida entre 850 y 1200 °C, y siguiendo un gradiente térmico;

3. 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 calentamiento;

4. D) a partir de dichas medidas de dichas cantidades de HC, CO y CO₂ liberados durante dichas primera y segunda secuencias de calentamiento, determinar parámetros definidos según fórmulas del tipo:

$$TOC = [S2 * 0.083] + \left[S3 * \frac{12}{440} \right] + \left[(S3CO + \frac{S3'CO}{2}) * \frac{12}{180} \right] + \left[S4CO_2 * \frac{12}{440} \right] + \left[S4CO * \frac{12}{280} \right]$$

$$MinC = \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]$$

en la que S2 representa dicha cantidad de HC liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento, S3 y S3' representan dichas cantidades de CO₂ liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de una primera temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento comprendida entre 370 °C y 430 °C, S3CO y S3'CO representan dichas cantidades de CO liberados durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de una segunda temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento comprendida entre 520 °C y 580 °C, S4CO₂ y S4CO representan dichas cantidades respectivamente de CO₂ y CO liberados durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y S5 representa dicha cantidad de CO₂ liberado durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento;

5. E) 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 es igual a una suma de dichos parámetros TOC y MinC.

(ii) si dicho valor de dicho parámetro SCmin es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:

- se determina dicho contenido de carbono mineral Cmin según una fórmula del tipo: **Cmin** = MinC - kxTOC, y/o
- se determina dicho contenido de carbono orgánico Corg según una fórmula del tipo: **Corg** = TOC + kxTOC en la que k es un factor de corrección comprendido entre 0,04 y 0,12.

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.

Según una realización de la invención, dicho factor de corrección k puede ser preferentemente 0,09.

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

Según una realización de la invención, dicha primera temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento puede ser de 400 °C.

Según una realización de la invención, dicha segunda temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento puede ser de 550 °C.

Según una implementación de la invención, dicha primera secuencia de calentamiento puede comprender una fase isotérmica adicional, a dicha temperatura final (TF) de dicha primera secuencia de calentamiento.

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

Según una implementación de la invención, dicho gradiente térmico de dicha primera secuencia de calentamiento puede estar comprendido entre 1 y 50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.

5 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.

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.

10

Lista de las figuras

Las figuras 1A y 1B ilustran de manera esquemática respectivamente la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte según la invención y una secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte según una implementación de la invención.

15

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

20

Las figuras 2C y 2D ilustran termogramas obtenidos mediante una implementación de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención aplicada a una muestra de suelo carbonatado.

25

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 2B y para la muestra de suelo carbonatado de las figuras 2C y 2D.

La figura 4 ilustra la evolución de un parámetro MinC en función de un parámetro TOC determinado para una pluralidad de muestras que corresponden a cuatro clases de abundancia de carbono mineral.

30

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.

35

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.

40

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 períodos más recientes.

45

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

50

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.

55

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:

60

- un horno de pirólisis en una atmósfera no oxidante,
- medios para transferir residuos de pirólisis a un horno de oxidación,
- un horno de oxidación en una atmósfera oxidante,
- 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).

65

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.

5

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

- 1- Secuencia de calentamiento en atmósfera inerte (pirólisis)**
- 2- Secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante (oxidación)**
- 3- Caracterización y cuantificación del carbono presente en la muestra**

10

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.

15

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.

20

Según la invención, la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte comprende al menos una fase isotérmica de duración no nula a una temperatura inicial (denominada en adelante T₀) comprendida entre 80 y 200 °C, seguida de un gradiente térmico predeterminado de manera que se eleve la temperatura hasta una temperatura final (denominada en adelante T_F) comprendida entre 600 y 650 °C. Para esta realización, la secuencia de calentamiento puede comprender preferiblemente sólo una fase isotérmica y un gradiente térmico. La figura 1A ilustra esquemáticamente la evolución de la temperatura T en función del tiempo t de tal secuencia de temperaturas, presentando una fase isotérmica a la temperatura T₀, seguida de un gradiente térmico hasta la temperatura T_F.

25

Preferentemente, la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte comprende además una segunda fase isotérmica, a la temperatura final T_F. En otras palabras, una segunda fase isotérmica en la temperatura final T_F sigue la fase de la secuencia de calentamiento que se muestra en forma de gradiente térmico. Esto permite continuar, si es necesario, el craqueo de compuestos que tienen una temperatura de craqueo cercana a la temperatura final T_F de la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte según la invención. La figura 1B ilustra esquemáticamente la evolución de la temperatura T en función del tiempo t de tal secuencia de temperaturas, presentando dos fases isotérmicas, a las temperaturas T₀ y T_F tales como se definen anteriormente. Para esta realización, la secuencia de calentamiento puede comprender preferiblemente sólo dos fases isotérmicas y un gradiente térmico.

30

35

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 muestras de suelo.

40

Según una realización de la invención, la temperatura final T_F es 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).

45

Según la invención, la duración predeterminada de una fase isotérmica 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. Según la realización de la invención según la cual la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención comprende varias fases isotérmicas y en particular dos fases isotérmicas a temperaturas T₀ y T_F, la duración de una fase isotérmica puede ser diferente de la duración de la o las otras fases isotérmicas.

50

Según una realización de la invención, el gradiente térmico 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 craqueo térmico de los compuestos, limitando al mismo tiempo la duración de implementación del procedimiento.

55

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 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

60

65

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 secuencia particular de calentamiento en atmósfera inerte es suficiente para permitir el craqueo térmico de clases de compuestos que comprenden carbono mineral y carbono orgánico, en particular:

- los compuestos altamente lábiles térmicamente, que son particularmente abundantes en tejidos biológicos frescos y que generalmente se liberan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 80 y 360 °C;
- los compuestos térmicamente lábiles, que predominan en muestras orgánicas como la hojarasca o la turba, y que generalmente se liberan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 360 y 420 °C;
- los compuestos térmicamente resistentes, que predominan en muestras organominerales (suelos) o minerales (aluviones, coluviones) y que generalmente se liberan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 420 °C y 470 °C;
- los compuestos térmicamente refractarios, y que generalmente se liberan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 470 y 520;
- y los compuestos altamente refractarios térmicamente, que están presentes en mayores proporciones en residuos de descomposición o fracciones exógenas, tales como materias orgánicas pirogénicas o petrogénicas, y que generalmente se liberan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 520 y 650 °C.

Según una realización de la invención, la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención 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 realización de la invención, la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención 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 curva 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.

Según la invención, se definen dos temperaturas intermedias (denominadas en adelante TIP1 y TIP2) comprendidas entre la temperatura inicial T₀ y la temperatura final T_F de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte. Más precisamente, la primera temperatura intermedia de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte está comprendida entre 370 y 430 °C, y preferiblemente es de 400 °C. La segunda temperatura intermedia de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte está comprendida entre 520 y 580 °C, y preferiblemente es de 550 °C. Estas son las temperaturas utilizadas convencionalmente en la técnica anterior para definir cantidades respectivas de CO₂ y CO que intervienen en la determinación de los parámetros estándar TOC y MinC.

Las figuras 2A y 2B (respectivamente 2C y 2D) ilustran termogramas obtenidos mediante la realización de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte según la invención aplicada a una muestra de suelo no carbonatado (respectivamente para un suelo carbonatado). 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 estas figuras que la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte implementada para estas muestras comienza con una primera fase a 200 °C, seguida de un gradiente térmico que permite subir la temperatura hasta una temperatura final de 650 °C. Esta secuencia de calentamiento en atmósfera inerte incluye una fase terminal de bajada de la temperatura del horno de pirólisis. Además, en estas figuras, la curva HC (Figura 2A y 2C) representa la evolución de la intensidad QHC (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, la curva CO (Figura 2B y 2D) representa la evolución de la intensidad QCO (en mV) de la señal de un sensor IR que mide la cantidad de CO liberado durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte y la curva CO₂ (Figura 2B y 2D) representa la evolución de la intensidad QCO₂ (en mV) de la señal de un sensor IR que mide la cantidad de CO₂ liberado durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte. Se puede observar que la curva HC en la figura 2A tiene un pico principal alrededor de 800 s y un respaldo alrededor de 480 s, mientras que la curva HC en la figura 2C tiene un pico amplio alrededor de 780 s, lo que se puede explicar por las contribuciones relativas de las clases de constituyentes que

5 craquean alrededor de las temperaturas correspondientes: los constituyentes térmicamente estables (que craquean
 alrededor de 800 s) son relativamente más abundantes en el primer caso con respecto al segundo. De manera clásica,
 se distinguen dos porciones en la curva de CO₂ liberado durante la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte
 en las figuras 2B y 2D: una primera porción a la izquierda de la primera temperatura intermedia TIP1, aquí igual a 400
 10 °C, denominada S3, que se considera convencionalmente (pero erróneamente en el caso de formaciones
 superficiales) como que corresponde al CO₂ generado por el craqueo de la materia orgánica de la muestra durante el
 calentamiento en atmósfera inerte, y una segunda porción a la derecha de la primera temperatura intermedia TIP1,
 denominada S3', que se considera convencionalmente (pero erróneamente en el caso de formaciones superficiales)
 como que corresponde al CO₂ generado por el craqueo de la matriz mineral durante el calentamiento en atmósfera
 15 inerte. También se distinguen dos porciones en la curva de CO liberado durante la secuencia de calentamiento en
 atmósfera inerte en las figuras 2B y 2D: una primera porción a la izquierda de la segunda temperatura intermedia TIP2,
 aquí sustancialmente igual a 550 °C, denominada S3CO, que se considera convencionalmente (pero erróneamente
 en el caso de formaciones superficiales) como que corresponde al CO generado por el craqueo de la materia orgánica
 de la muestra durante el calentamiento en atmósfera inerte, y una segunda porción a la derecha de esta segunda
 temperatura intermedia TIP2, denominada S3'CO, que se considera convencionalmente como que corresponde a una
 mezcla de CO generado por el craqueo de la materia orgánica y por la descomposición térmica de la matriz mineral
 durante el calentamiento en atmósfera inerte. Se puede observar que las curvas de CO₂ y CO en la figura 2B tienen
 un pico alrededor de 1260 s poco marcado con respecto a los observados en las curvas de CO₂ y CO en la figura 2D,
 lo que se explica por la contribución en CO₂ y en CO relacionada a la descomposición de carbonatos en la muestra
 20 de suelo carbonatado.

2) Secuencia de calentamiento bajo atmósfera oxidante (oxidación)

25 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.

30 El programa de temperaturas de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante según la invención es el
 siguiente: a partir de una temperatura (denominada en lo sucesivo T'min) comprendida entre 150 °C y 300 °C,
 preferentemente entre 150 °C y 250 °C, y preferentemente de 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 sube la temperatura del residuo de la muestra de la etapa 1) según un gradiente de temperatura,
 preferentemente comprendido entre 20 y 40 °C.min⁻¹, muy preferentemente comprendido entre 20° y 25 °C.min⁻¹, hasta
 una temperatura de fin de oxidación (denominada en lo sucesivo T'max) comprendida entre 850 y 1200 °C, y
 35 preferentemente de 900 °C, de manera a agotar las existencias de carbono mineral.

Según la invención, se miden de forma continua cantidades representativas de CO y CO₂ liberadas 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
 40 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.

45 De manera general, el intervalo de temperatura preferido para la temperatura inicial T'min 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.

50 Según la invención, se define una temperatura intermedia (en adelante denominada TLO) comprendida entre la
 temperatura inicial T'min y la temperatura final (T'max) de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante, más
 precisamente comprendida entre 620 y 680 °C, y siendo preferiblemente de 650 °C. Se trata de una temperatura
 utilizada convencionalmente en la técnica anterior para definir las cantidades involucradas en la determinación de los
 parámetros estándar TOC y MinC.

55 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 2B 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
 60 muestras. Además, la curva de CO₂ (respectivamente la curva de 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'. De manera clásica, se denomina S4CO₂ (respectivamente S4CO) la porción de la curva de CO₂
 (respectivamente curva de CO) a la izquierda de la temperatura intermedia de oxidación TLO, aquí sustancialmente
 65 igual a 650 °C, y que se considera convencionalmente como que corresponde al CO₂ (respectivamente al CO) que se
 ha generado por el craqueo de la materia orgánica del residuo de la muestra durante el calentamiento en una atmósfera

oxidante. De manera clásica, se denomina S5 la porción de la curva de CO₂ a la derecha de la temperatura intermedia de oxidación TLO y que convencionalmente se considera como que corresponde al CO₂ generado por la descomposición de los minerales carbonatados del residuo de muestra durante el calentamiento en una atmósfera oxidante. En estas figuras 3A y 3B, se pueden observar los flujos de CO₂ por encima de una temperatura de alrededor de 650 °C que son específicos de los suelos carbonatados y dan testimonio de la presencia de formas minerales de carbono. También se puede observar que la curva de CO termina en ambos casos alrededor de la temperatura intermedia TLO.

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 TLO de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante descrita anteriormente, 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 puede determinar según una fórmula del tipo:

$$SC_{min} = \frac{S5}{S4CO2 + S5}$$

en la que S5 y S4CO₂ se definen en la etapa anterior. De manera general, el término S5 corresponde mayoritariamente al CO₂ emitido por la descomposición de especies minerales carbonatadas, y el término S4CO₂ corresponde a la cantidad de CO₂ emitida por la combustión del carbono orgánico residual de la pirólisis 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 de carbono (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 realización 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 relacionados a la implementación del procedimiento según la invención, debidos al propio dispositivo de medida y a la determinación de las cantidades de CO₂ liberadas por debajo y por encima de la temperatura intermedia TLO definida en la etapa anterior.

Según una realización 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; se denomina a continuación esta clase SC_{min1};
- Si 0,04 < SC_{min} < 0,2: la muestra contiene formas minerales de carbono en forma de trazas; se denomina a continuación esta clase SC_{min2};
- Si 0,2 < SC_{min} < 0,6: la muestra contiene formas minerales de carbono; se denomina a continuación esta clase SC_{min3};
- Si SC_{min} > 0,6 : la muestra contiene abundantes formas minerales de carbono; se denomina a continuación esta clase SC_{min4}.

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).

5 Según la invención, se determinan en primer lugar los parámetros clásicos TOC y MinC definidos en la técnica anterior, después se determina el contenido de carbono orgánico y/o carbono mineral a partir de correcciones aplicadas a estos parámetros clásicos, ya que no están adecuados para muestras de formaciones superficiales. Además, según la invención, las correcciones a realizar en los parámetros estándar son función del valor del parámetro SC_{min} en relación con el valor umbral *SC_{min_umbral}* definido en el subetapa anterior.

10 Según la invención, se determinan el parámetro TOC y el parámetro MinC tal como se conoce en la técnica anterior, y en particular en el documento (Behar et al., 2001), según fórmulas del tipo:

$$15 \quad TOC = [S2 * 0.083] + \left[S3 * \frac{12}{440} \right] + \left[S3CO + \frac{S3'CO}{2} \right] * \frac{12}{180} + \left[S4CO_2 * \frac{12}{440} \right] + \left[S4CO * \frac{12}{280} \right]$$

$$MinC = \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]$$

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 menor o igual al valor umbral

25 SC_{min_umbral} definido en el subetapa anterior (es decir, si la muestra considerada no es carbonatada), entonces se define:

- Un contenido de carbono mineral según la siguiente fórmula: **C_{min}** = 0;
- Un contenido de carbono orgánico según la siguiente fórmula: **C_{org}** = TOC + MinC;

30 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 las temperaturas intermedias TIP1 y TIP2 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 intermedia TIP2, y las cantidades de CO y de CO₂ liberadas por debajo de la temperatura intermedia TLO de la secuencia de calentamiento en atmósfera oxidante definida en la etapa 2).

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

45 Según la invención, si el valor del parámetro SC_{min} es mayor que el valor umbral *SC_{min_umbral}* definido en el subetapa anterior (es decir, si la muestra considerada es carbonatada), entonces se define:

- Un contenido de carbono mineral según la siguiente fórmula: **C_{min}** = MinC - kxTOC
- Un contenido de carbono orgánico según la siguiente fórmula: **C_{org}** = TOC + kxTOC

50 en la que k es un factor de corrección entre 0,04 y 0,12, y preferiblemente es 0,09.

55 En otras palabras, el contenido de carbono orgánico es igual a la suma del TOC y la fracción orgánica térmicamente estable estimada como entre 4 y 12 % del TOC, preferiblemente 9 %, y el contenido de carbono orgánico es igual al MinC menos esta fracción térmicamente estable de naturaleza orgánica.

60 Estas correcciones se establecieron a partir de una pluralidad de muestras (aproximadamente 50) que provienen de formaciones superficiales que tienen proporciones muy variadas de carbono orgánico y mineral, más precisamente para valores de los parámetros SC_{min} que varían en las 4 clases de abundancia SC_{min1} a SC_{min4} descritas anteriormente. Para cada una de estas muestras, se determinaron los parámetros clásicos TOC y MinC según la técnica anterior definida anteriormente. La figura 4 muestra la evolución del parámetro MinC en función del parámetro TOC determinado según la técnica anterior para la pluralidad de muestras. Se puede observar en esta figura una correlación lineal muy fuerte (línea REG) entre los parámetros TOC y MinC para las muestras de las clases SC_{min1} y SC_{min2}. Por el contrario, la dispersión es mucho mayor para las muestras en las que están presentes o son

abundantes las formas minerales de carbono (clase SCmin3), hasta que la relación ya no es significativa para las muestras de la clase SCmin 4. Una regresión lineal aplicada a cada una de las clases SCmin1 a SCmin4 conduce a las siguientes relaciones entre los parámetros TOC y MinC:

SCmin1:	$MinC = 0.09 \times TOC$,	con $R^2 = 0,96$ y $p < 4,10^{-11}$
SCmin2:	$MinC = 0.15 \times TOC$	con $R^2 = 0,93$ y $p < 1,10^{-9}$
SCmin3:	$MinC = 0.42 \times TOC$	con $R^2 = 0,77$ y $p < 0,002$
SCmin4:	$MinC = 3.03 \times TOC$,	con $R^2 = 0,35$ y $p > 0,05$.

5 en las que R^2 corresponde al coeficiente de determinación de la regresión lineal, y p corresponde a una probabilidad de obtener el mismo valor o un valor aún más extremo que el observado.

10 La relación establecida para la categoría SCmin1 refleja el hecho de que, en estas muestras sin forma mineral de carbono, el conjunto del carbono contabilizado en el MinC es una fracción térmicamente estable de carbono orgánico. Además, aunque el panel de muestras cubre situaciones muy variadas, la dispersión alrededor de la recta de regresión es muy baja ($R^2 = 0,96$ y $p < 4,10^{-11}$), lo que indica que la fracción orgánica térmicamente estable es idéntica en todos los suelos (alrededor de 9 % del TOC). Por lo tanto, puede considerarse como una propiedad general, independiente de los contextos pedogenéticos. Para las otras clases de abundancia de carbono mineral SCmin2, SCmin3 y SCmin4, es razonable pensar que esta propiedad se verifica, pero que está cada vez más enmascarada por la creciente proporción de formas minerales de carbono, como lo evidencia el aumento concomitante del coeficiente conductor de la línea de regresión y de la dispersión de la nube de puntos. Por lo tanto, es legítimo generalizar como primera aproximación la relación establecida para la clase SCmin1 a todas las clases de abundancia de carbono mineral en formaciones superficiales.

20 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.

25 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 a partir de correcciones realizadas a los parámetros TOC y MinC determinados según la técnica anterior.

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

35 Durante esta subetapa, que es opcional, se trata de determinar el estado térmico de las formas orgánicas de carbono 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.

40 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.

45 A continuación, se darán a conocer las anotaciones definidas en las tablas 1 y 2 a continuación: Posteriormente, se pueden utilizar los parámetros definidos en la tabla 1 a continuación. Más precisamente, los parámetros $S2_i$ (respectivamente $S3CO_2$ y $S3CO_i$), con i variando de 0 a 6, corresponden a las cantidades de HC (respectivamente CO_2 y CO) liberados durante los intervalos de temperatura DT_i definidos de la siguiente manera: $DT_0 = T0-$; $T0 < DT_1 \leq T1$; $T1 < DT_2 \leq T2$; $T2 < DT_3 \leq T3$; $T3 < DT_4 \leq T4$; $T4 < DT_5 \leq T5$; $DT_6 = TF+$; 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 temperatura del horno de pirólisis; y en las que $TF+$ corresponde a la temperatura final TF de la secuencia de calentamiento en atmósfera inerte, seguida eventualmente de una fase final de fase isotérmica a la temperatura TF , o de una fase de bajada de la temperatura del horno de pirólisis, y en las que $T1$ es una temperatura intermedia comprendida entre 320 y 360 °C, $T2$ es una temperatura intermedia comprendida entre 400 y 440 °C (alternativamente, comprendida entre 380 y 420 °C), $T3$ es una temperatura intermedia comprendida entre 380 y 420 °C (alternativamente, comprendida entre 440 y 480 °C), $T4$ es una temperatura intermedia comprendida entre 440 y 480 °C (alternativamente, comprendida entre 500 y 540 °C), y $T5$ es una

ES 3 023 952 T3

temperatura intermedia comprendida entre 500 y 540 °C (alternativamente, comprendida entre 600 y 650 °C). Estas temperaturas intermedias corresponden a mínimos relativos observados en las curvas de HC, CO y CO₂ medidas para una pluralidad de muestras de formaciones superficiales, y en particular de suelos, de naturaleza y origen variados.

5 [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}

10 A continuación, se pueden utilizar además los parámetros definidos en la Tabla 2 a continuación. Más precisamente, los parámetros S_{4CO₂}_i y S_{4CO}_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: DT'₀ ≤ T'_{min}; T'_{min} < DT'₁ ≤ T'_{int1}; T'_{int1} < DT'₂ ≤ T'_{int2}; T'_{int2} < DT'₃ ≤ T'_{int3} y T'_{int3} < DT'₄ ≤ 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 460 °C, T'_{int2} está comprendida entre 520 y 580 °C y es preferiblemente de 550 °C, y T'_{int3} está comprendida entre 630 y 670 °C y es preferiblemente de 650 °C. Estas temperaturas intermedias corresponden a mínimos relativos observados por la 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 DT'₁, DT'₂ y DT'₃ pueden relacionarse con clases de constituyentes orgánicos de estabilidad creciente. Considerando que el límite de estabilidad térmica de la calcita está cerca de T'_{int3}, los flujos de CO₂ medidos en el intervalo de temperatura DT'₄ pueden relacionarse con formas minerales de carbono.

[Tabla 2]

DT' ₀ ≤ T' _{min}	S _{4CO20}	S _{4CO0}
T' _{min} < DT' ₁ ≤ T' _{int1}	S _{4CO21}	S _{4CO1}
T' _{int1} < DT' ₂ ≤ T' _{int2}	S _{4CO22}	S _{4CO2}
T' _{int2} < DT' ₃ ≤ T' _{int3}	S _{4CO23}	S _{4CO3}
T' _{int3} < DT' ₄ ≤ T' _{max}	S _{4CO24}	S _{4CO4}

25 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 anteriormente según fórmulas del tipo:

- Índice de descomposición	$ID = \log [S_{21} + S_{22}] / S_{23}$
- Índice de estabilidad	$IS = [S_{23} + S_{24} + S_{25} + S_{26}] / 100$

30 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).

35 El índice de estabilidad IS mide las contribuciones relativas de las clases de compuestos térmicamente estables (S₂₃, S₂₄, S₂₅ y S₂₆) que son particularmente abundantes en las formaciones superficiales y capas profundas de los suelos, a diferencia de las clases de compuestos más lábiles (S₂₁ y S₂₂) que son más abundantes en los tejidos vegetales poco descompuestos presentes en las capas orgánicas y las capas superficiales de los suelos.

40 El índice de descomposición ID mide la relación entre estas clases de compuestos más lábiles (S₂₁ y S₂₂) y la clase de compuestos intermedia (S₂₃), 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 determina 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 C_{org} térmicamente lábil (es decir, resultante del craqueo térmico y de la combustión por debajo de T3) y un contenido de carbono orgánico C_{org} 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:

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

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:

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

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 las 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.

Así, la presente invención permite la caracterización y cuantificación de manera simple, rápida y 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 contenidos de carbono orgánico y/o carbono mineral teniendo en cuenta una cantidad estimada de CO_2 liberado por craqueo térmico de la materia orgánica de la muestra durante la secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte por encima de una temperatura que se consideraba una temperatura intermedia en la técnica anterior.

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:

A) calentar dicha muestra según una primera secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte, y medir de forma continua una cantidad de compuestos hidrocarbonados, una cantidad de CO y una cantidad de CO₂ liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento, comprendiendo dicha primera secuencia de calentamiento en una atmósfera inerte al menos una fase isotérmica de una duración predeterminada a una temperatura inicial (T0) seguida de un gradiente térmico para alcanzar una temperatura final (TF), estando dicha temperatura de pirólisis inicial (T0) comprendida entre 80 y 200 °C, estando dicha temperatura de pirólisis final (TF) comprendida entre 600 y 650 °C;

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 inicial comprendida entre 150 y 300 °C, terminando a una temperatura final comprendida entre 850 y 1200 °C, y siguiendo un gradiente térmico;

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 calentamiento;

D) a partir de dichas medidas de dichas cantidades de HC, CO y CO₂ liberados durante dichas primera y segunda secuencias de calentamiento, determinar parámetros definidos según fórmulas del tipo:

$$TOC = [S2 * 0.083] + \left[S3 * \frac{12}{440} \right] + \left[(S3CO + \frac{S3'CO}{2}) * \frac{12}{180} \right] + \left[S4CO_2 * \frac{12}{440} \right] + \left[S4CO * \frac{12}{280} \right]$$

$$MinC = \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]$$

en la que S2 representa dicha cantidad de HC liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento, S3 y S3' representan dichas cantidades de CO₂ liberado durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de una primera temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento comprendida entre 370 °C y 430 °C, S3CO y S3'CO representan dichas cantidades de CO liberados durante dicha primera secuencia de calentamiento respectivamente hasta y más allá de una segunda temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento comprendida entre 520 °C y 580 °C, S4CO₂ y S4CO representan dichas cantidades de CO₂ y CO liberados durante dicha segunda secuencia de calentamiento hasta dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento, y S5 representa dicha cantidad de CO₂ liberado durante dicha segunda secuencia de calentamiento más allá de dicha temperatura intermedia de dicha segunda secuencia de calentamiento;

E) 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 es igual a una suma de dichos parámetros TOC y MinC.

ii) si dicho valor de dicho parámetro SCmin es mayor que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin:

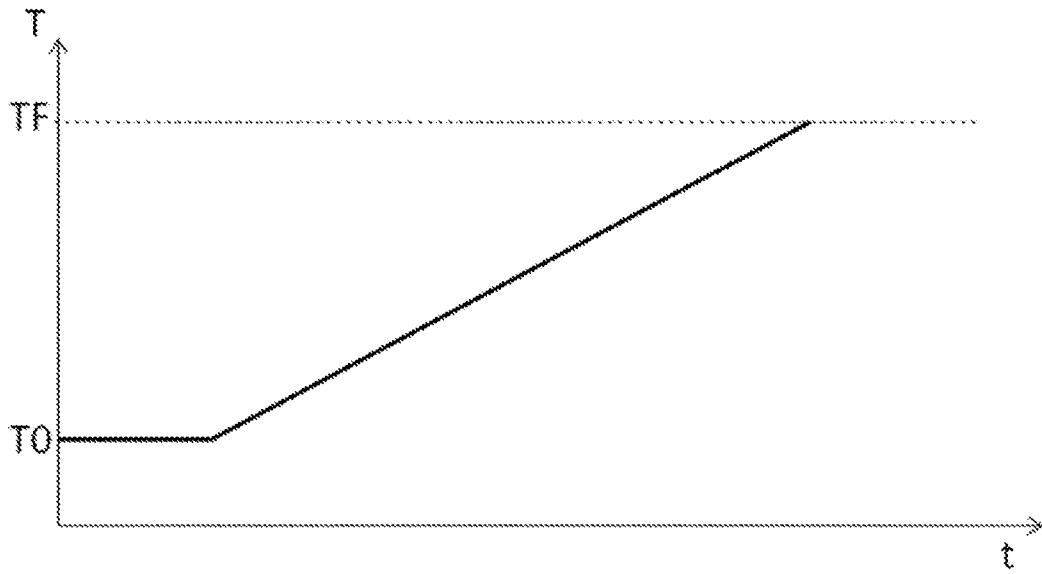
se determina dicho contenido de carbono mineral Cmin según una fórmula del tipo: $Cmin = MinC - kxTOC$; y/o se determina dicho contenido de carbono orgánico Corg según una fórmula del tipo: $Corg = TOC + kxTOC$ en la que k es un factor de corrección comprendido entre 0,04 y 0,12.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho valor umbral predefinido de dicho parámetro SCmin está comprendido entre 0,03 y 0,05, y es preferiblemente 0,04.

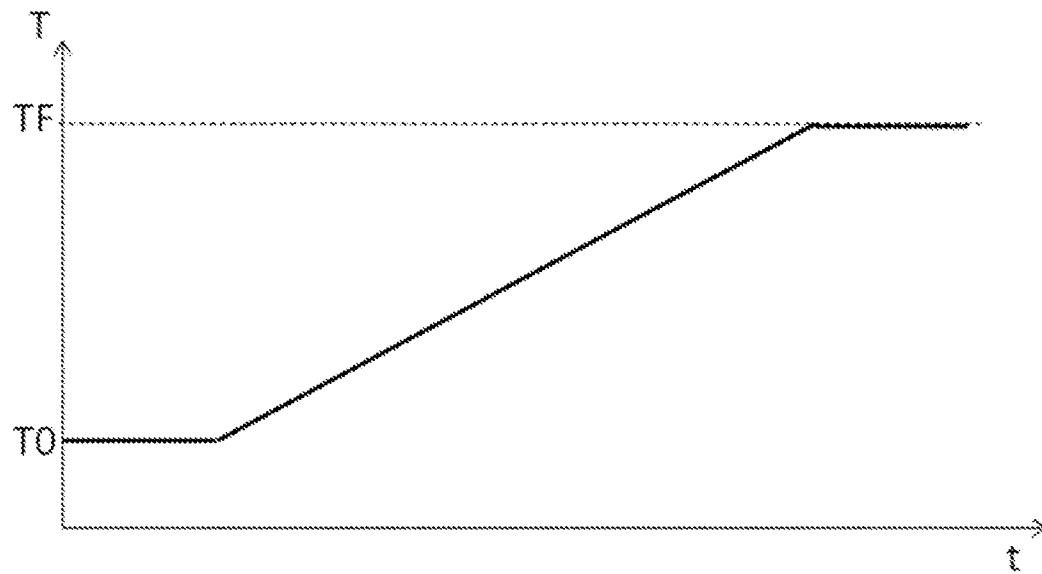
ES 3 023 952 T3

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho factor de corrección k es preferentemente 0,09.
- 5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha temperatura inicial (T_0) de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendida entre 80 °C y 150 °C, y preferiblemente es de 150 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha temperatura inicial de dicha segunda secuencia de calentamiento es igual a dicha temperatura inicial (T_0) de dicha primera secuencia de calentamiento.
- 10 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha primera temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento es 400 °C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda temperatura intermedia de dicha primera secuencia de calentamiento es 550 °C.
- 15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha primera secuencia de calentamiento comprende una fase isotérmica adicional, a dicha temperatura final (T_F) de dicha primera secuencia de calentamiento.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha duración predeterminada de dicha o dichas etapas isotérmicas de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendida entre 3 y 5 minutos.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho gradiente térmico de dicha primera secuencia de calentamiento está comprendido entre 1 y 50 °C.min⁻¹, preferiblemente entre 20 y 25 °C.min⁻¹.
- 25 11. 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.

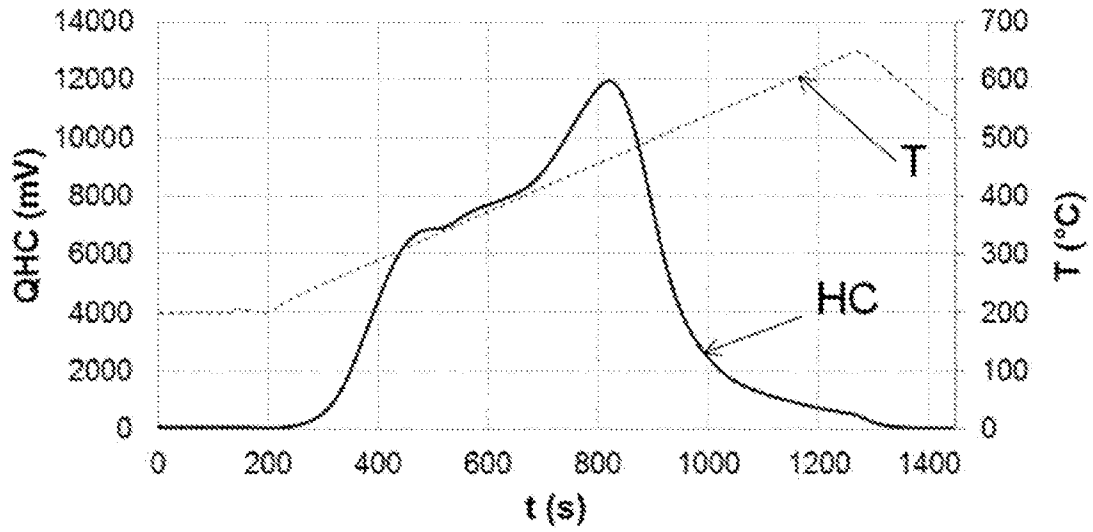
[Fig. 1A]



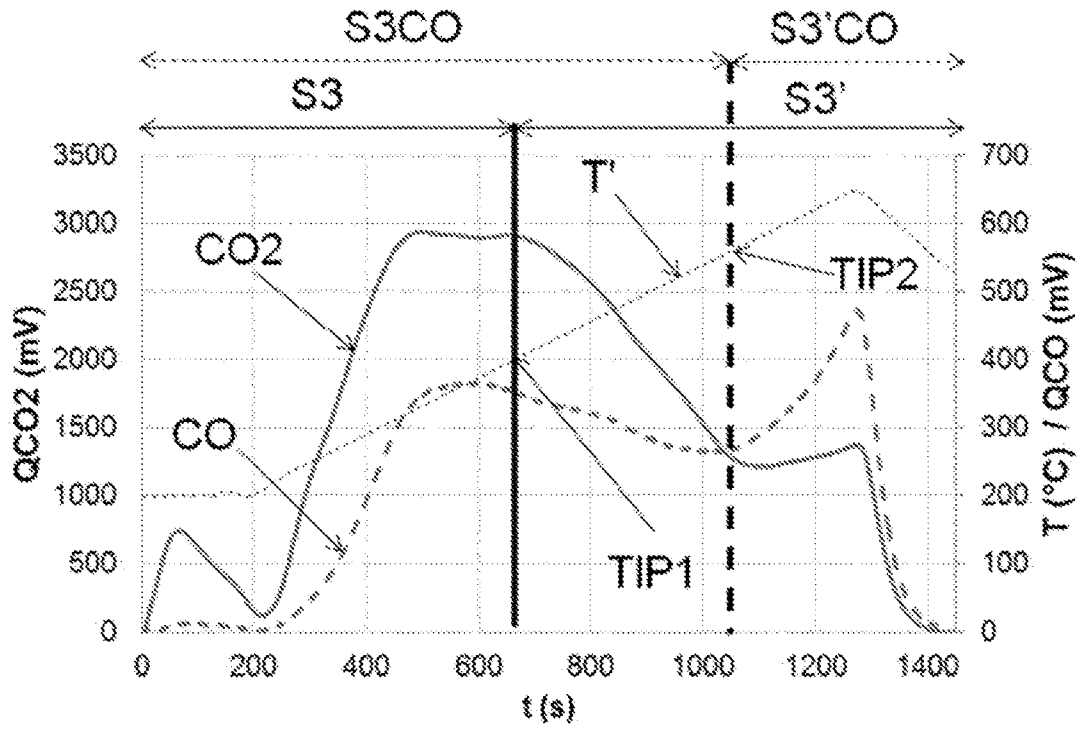
[Fig. 1B]



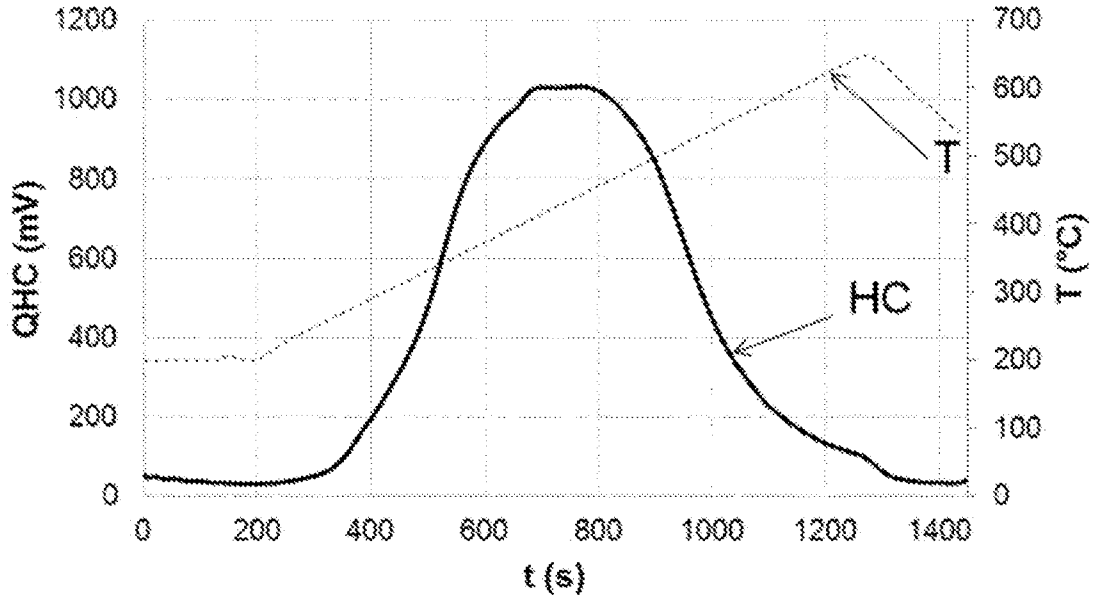
[Fig. 2A]



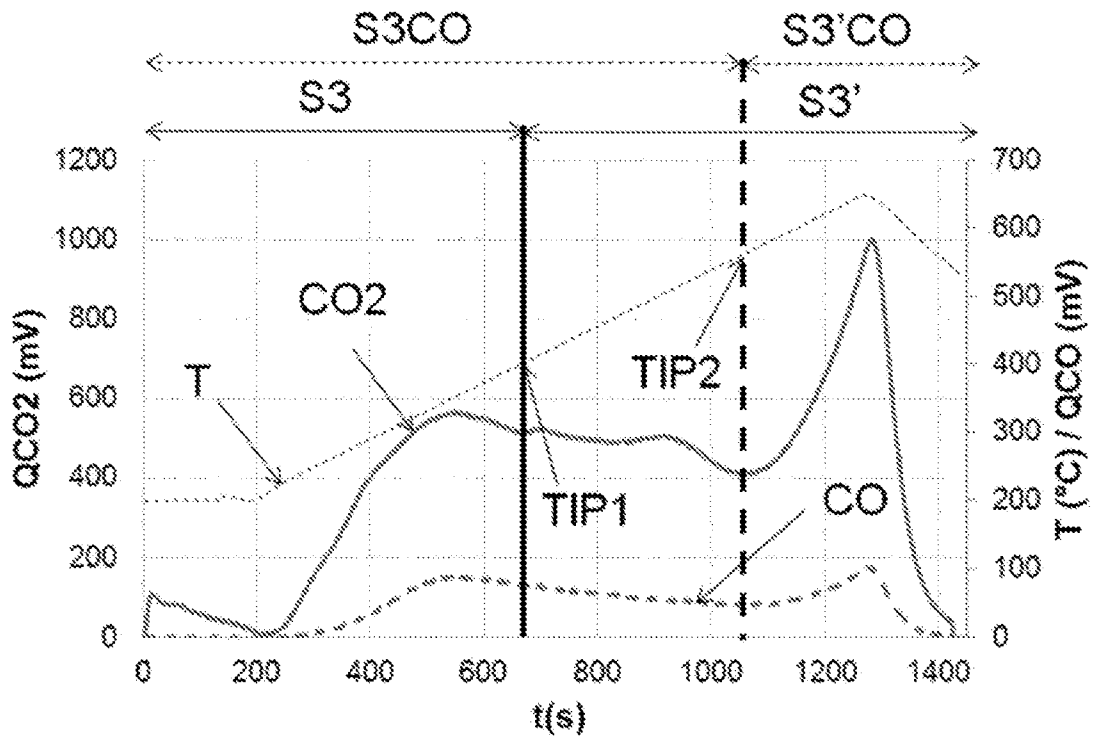
[Fig. 2B]



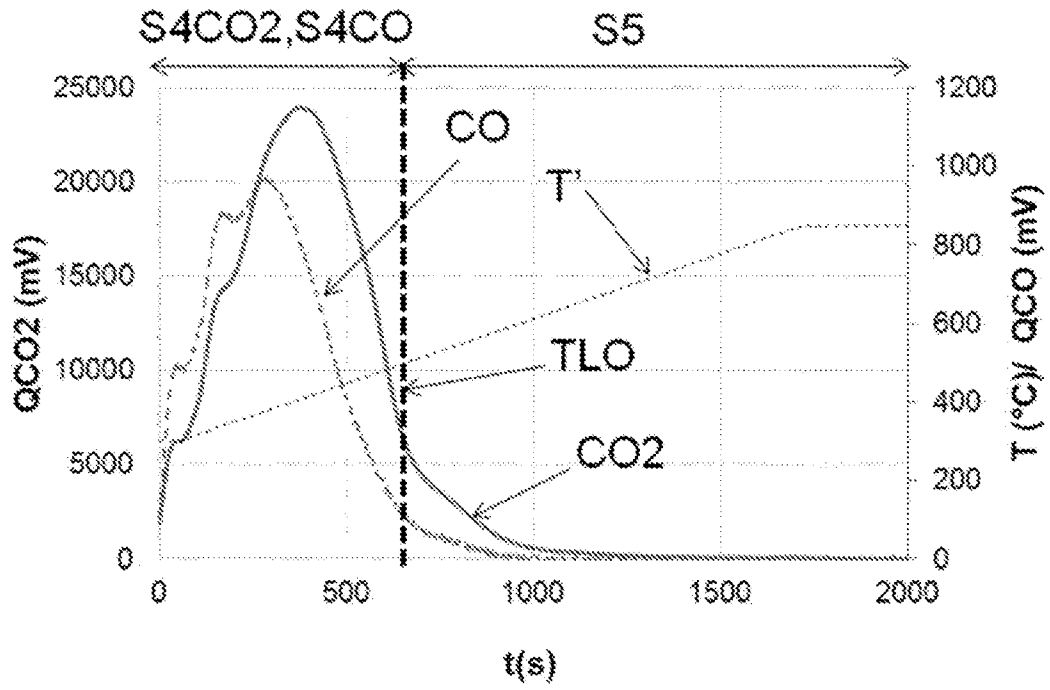
[Fig. 2C]



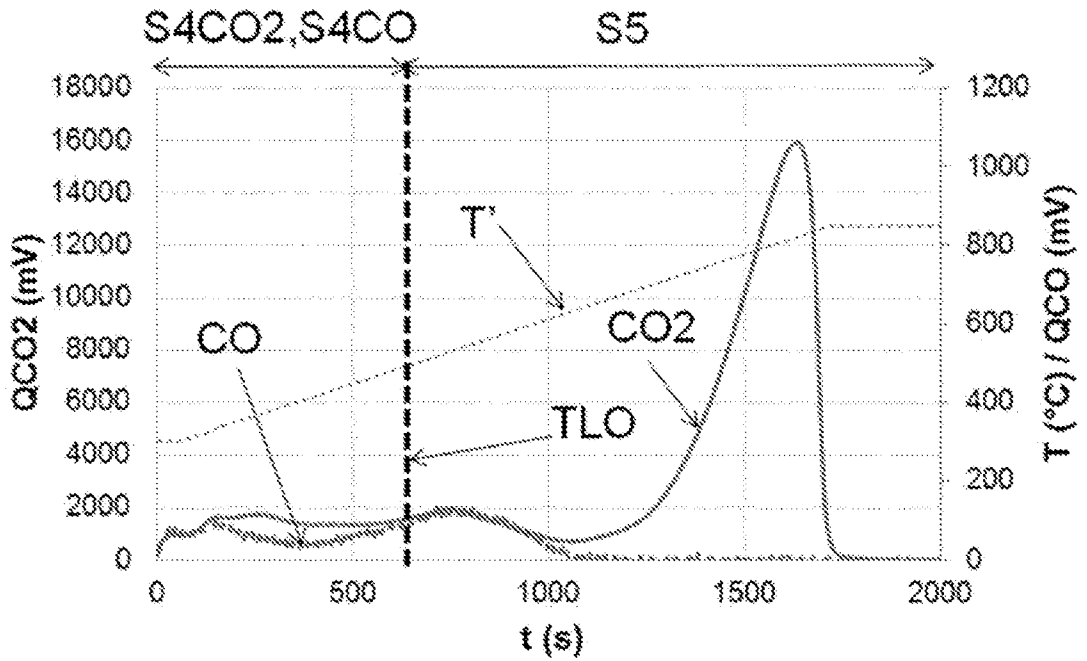
[Fig. 2D]



[Fig. 3A]



[Fig. 3B]



[Fig. 4]

