



(51) Classification internationale des brevets :
G01N 33/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/056458

(22) Date de dépôt international :
14 mars 2022 (14.03.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2103114 26 mars 2021 (26.03.2021) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
et 4 avenue du Bois-Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON
(FR).

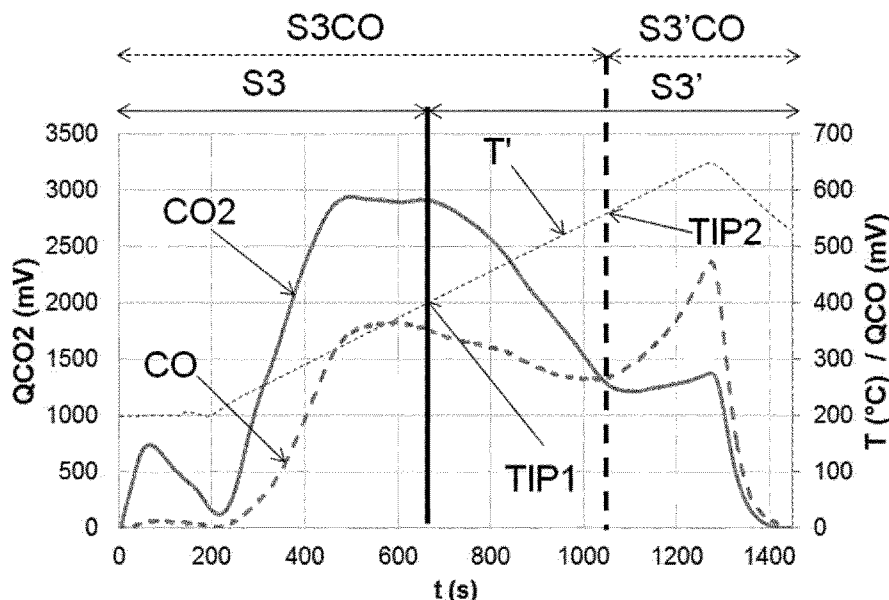
(72) Inventeurs : SEBAG, David ; IFP Energies nouvelles, 1 et
4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CE-
DEX (FR). KOWALEWSKI, Isabelle ; IFP Energies nou-
velles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MAL-
MAISON CEDEX (FR). LAMOUREUX-VAR, Violaine ;
IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). PILLOT, Daniel ;
IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). RAVELOJAONA,
Herman ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois
Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: METHOD FOR THE QUANTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON IN SOILS

(54) Titre : PROCEDE POUR LA QUANTIFICATION ET LA CARACTERISATION DU CARBONE DANS LES SOLS

[Fig. 2B]



(57) Abstract: The invention relates to a method for characterizing and quantifying carbon of a surface deposit, in which: heat is applied to a sample of the deposit in an inert atmosphere; heat is applied to the sample residue in an oxidizing atmosphere; and the quantities of HC, CO and CO₂ released during these heating steps are measured, and used to determine standard TOC and MinC parameters and the ratio of mineral carbon to total carbon in the sample. If the ratio is non-zero, the organic carbon content is equal to the sum of TOC and a percentage of TOC of between 4 and 12%, and the mineral carbon content is equal to MinC minus said TOC percentage. If the ratio is zero, the mineral carbon content is zero and the organic carbon content is equal to the sum of TOC and

KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

MinC.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour caractériser et quantifier le carbone d'une formation superficielle, dans lequel on applique à un échantillon de la formation une chauffe en atmosphère inerte, une chauffe en atmosphère oxydante du résidu de l'échantillon, et on mesure des quantités de HC, de CO et de CO₂ libérés pendant ces chauffes, à partir desquelles on détermine des paramètres standards TOC et MinC et un ratio entre carbone minéral et carbone total de l'échantillon. Si le ratio est non nul, la teneur en carbone organique est égale à la somme de TOC et d'un pourcentage de TOC compris entre 4 et 12%, et la teneur en carbone minéral est égale à MinC moins ce pourcentage de TOC. Si le ratio est nul, la teneur en carbone minéral est nulle et la teneur en carbone organique est égale à la somme de TOC et MinC.

PROCEDE POUR LA QUANTIFICATION ET LA CARACTERISATION DU CARBONE DANS LES SOLS

Domaine technique

5 La présente invention concerne le domaine de la science du sol et des géosciences de l'environnement. Plus particulièrement la caractérisation du carbone contenu dans les formations superficielles, et notamment dans les sols.

Afin de répondre aux enjeux écologiques, ou de respecter certaines législations/directives environnementales, les acteurs de la science du sol et des géosciences de l'environnement
10 (laboratoires de recherche, bureaux d'étude, agences environnementales, exploitants agricoles) sont de plus en plus souvent amenés à mettre en place des protocoles de suivi des impacts des activités humaines sur les stocks de carbone des sols et des éco-agro-systèmes. Ces suivis et ces études d'impact impliquent de pouvoir étudier de larges séries d'échantillons dans des délais relativement courts au regard des méthodologies classiquement employées.
15 De plus, ces méthodes s'accompagnent souvent de contraintes environnementales et sécuritaires qui augmentent les délais et les coûts analytiques, et nécessitent souvent de faire appel à des prestataires spécialisés (par exemple des laboratoires d'analyse).

Les formes organiques du carbone stockées dans les formations superficielles, et notamment dans les sols, représentent un enjeu majeur pour l'agriculture et le climat. Elles jouent en effet
20 un rôle primordial sur la qualité structurale et la valeur fertilisante des sols, mais interviennent surtout dans le cycle du carbone, en représentant le plus important réservoir de carbone organique à la surface de la Terre. Assurer la sécurité alimentaire des populations et favoriser la séquestration du carbone organique dans les sols nécessite de trouver un compromis entre maintenir des stocks de matière organique suffisamment labiles pour libérer les nutriments
25 nécessaires à la croissance végétale tout en favorisant le stockage de formes de carbone suffisamment résistantes pour atténuer, à long terme, les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre.

Les formes inorganiques de carbone sont de minéralogie variable. Essentiellement représentées par des carbonates et des oxalates de calcium (Ca) dans les sols, elles peuvent
30 parfois intégrer d'autres cations (Fe dans la sidérite, Mg dans la dolomite, etc.), notamment en domaine tropical. Indépendamment de leur rôle dans les cycles biogéochimiques (notamment comme puits de carbone), les formes minérales du carbone posent des problèmes techniques pour l'analyse des formes organiques. En effet, aucune méthode de routine ne permet de caractériser les différentes formes de carbone à l'aide d'une seule et unique mesure, et les
35 approches classiquement employées reposent sur des extractions et des séparations

spécifiques (fumigation acide, méthode Walkley and Black, calcimétrie Bernard) suivies d'analyses ciblées à l'aide des équipements scientifiques spécialisés (analyse élémentaire CHN, spectrométrie IR, GC-MS, ^{13}C -RMN).

On connaît aussi des méthodes d'analyse thermique de la matière organique des sols reposant sur des mesures de quantités de composés hydrocarbonés (HC), de monoxyde de carbone (CO) et/ou de dioxyde de carbone (CO_2) libérées au cours du temps par un échantillon soumis à une séquence de chauffe en atmosphère inerte puis/ou à une séquence de chauffe en atmosphère oxydante. Ces méthodes ont été développées initialement dans le domaine de l'industrie pétrolière, à des fins de caractérisation de la fraction organique des roches sédimentaires. On connaît ainsi le dispositif ROCK-EVAL® (IFP Energies nouvelles, France), développé par la demanderesse et décrit notamment dans les brevets FR 2227797 (US 3953171) et FR 2472754 (US 4352673), qui comprend un four de pyrolyse distinct d'un four d'oxydation, un détecteur du type à ionisation de flamme (FID) pour détecter les composés hydrocarbonés (HC) et un détecteur du type infrarouge (IR) pour détecter le monoxyde de carbone (CO) et/ou le dioxyde de carbone (CO_2). On connaît en outre des procédés développés pour des applications particulières du domaine de l'industrie pétrolière, ayant chacun leur propre séquence de températures de chauffe en pyrolyse et/ou de chauffe en atmosphère oxydante. Notamment, on connaît la méthode "ROCK-EVAL® BULK ROCK", dédiée plus particulièrement aux échantillons conventionnels de roches mères (Behar et al., 2001). La séquence de chauffe en atmosphère inerte de cette méthode est caractérisée par une température initiale T1 du four de pyrolyse généralement comprise entre 300°C et 350°C, température qui est maintenue pendant une durée prédéterminée de quelques minutes. C'est durant cette phase que sont libérés les hydrocarbures dits « libres » (correspondant en réalité à des hydrocarbures de poids moléculaire léger à lourd) initialement contenus dans l'échantillon de roche. Leur quantité est estimée via la mesure de la surface d'un premier pic, noté S₁, de la courbe (aussi appelée thermogramme) représentant la quantité de composés hydrocarbonés libérés pendant la séquence de chauffe en atmosphère inerte. Puis, la température de pyrolyse est augmentée progressivement jusqu'à une température T2, généralement de 650°C. Durant cette phase, on assiste à la volatilisation des composés hydrocarbonés très lourds, ainsi qu'au craquage de la matière organique non volatile (kérogène). La quantité de composés hydrocarbonés libérés durant cette phase de craquage thermique est estimée via la mesure de la surface d'un second pic, noté S2. En parallèle, les quantités de CO et de CO_2 sont mesurées et représentées également sous la forme de courbes. Ces courbes présentent deux pics classiquement notés S3CO (respectivement S3CO₂), qui est considéré comme correspondant au CO (respectivement CO_2) généré par le craquage de la matière organique de l'échantillon pendant la chauffe sous atmosphère inerte,

et S3'CO (respectivement S3'CO₂) qui est considéré comme correspondant au CO (respectivement CO₂) généré par la décomposition thermique des formes carbonatées (notamment la calcite) pendant la chauffe sous atmosphère inerte. Puis le résidu de l'échantillon issu de la chauffe en atmosphère inerte est soumis à une chauffe en atmosphère oxydante : à partir d'une température comprise entre environ 300°C et 400°C, et valant de préférence 300°C, on élève la température du résidu de l'échantillon considéré selon un gradient de température compris entre 20 et 40°C/minute, jusqu'à une température de fin d'oxydation comprise entre 750 et 950°C, et valant de préférence 850°C. Durant cette séquence de chauffe en atmosphère oxydante, les quantités de CO et de CO₂ libérées par le résidu de l'échantillon sont mesurées et représentées sous la forme de courbes, conduisant à un pic classiquement noté S4CO (respectivement S4CO₂) qui est considéré comme correspondant à la quantité de CO (respectivement CO₂) généré par la combustion de la matière organique pendant le cycle d'oxydation. A partir de ces mesures, cette méthode définit un certain nombre de paramètres standards, en particulier le paramètre noté TOC (pour "Total Organic Carbon" en anglais) qui correspond à la teneur en carbone de l'échantillon, déterminée à partir de la quantité totale de HC libérée par l'échantillon et des quantités de CO et de CO₂ libérées en-dessous de températures-seuils pendant la phase de pyrolyse et la phase d'oxydation ; et le paramètre noté MinC (pour "Mineral Carbon" en anglais) qui correspond à la teneur en carbone minéral de l'échantillon, déterminée à partir des quantités de CO et de CO₂ libérées par l'échantillon au-dessus de températures-seuils pendant la phase de pyrolyse et la phase d'oxydation.

Technique antérieure

Les documents suivants seront cités au cours de la description :

- Behar F., Beaumont V., De B., Penteado 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 – Revue d'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.

Depuis les années 2000, ce type d'analyses a également été utilisé et adapté pour étudier la fraction organique des formations superficielles et notamment des sols.

Par exemple on connaît la méthode décrite dans le document (Disnar et al., 2003), dans lequel est proposée une adaptation de la séquence de chauffe en pyrolyse consistant en une température initiale de la séquence de chauffe en atmosphère inerte valant 200°C, au lieu de 300°C dans la méthode "ROCK-EVAL® BULK ROCK" décrite précédemment. Cette température initiale plus basse permet de d'étendre le pic S2 défini précédemment aux températures de craquage des composants organiques les plus thermolabiles. Ces constituants thermolabiles sont en effet beaucoup plus abondants dans les formations superficielles que dans les roches sédimentaires. Pour estimer leur contribution et ainsi évaluer la stabilité thermique de la matière organique, cette méthode définit le paramètre R400 qui mesure la proportion relative du pic S2 correspondant aux températures inférieures à 400°C. Par ailleurs, ce même document met en évidence un écart négatif entre le paramètre TOC tel que défini dans la méthode ROCK-EVAL® BULK ROCK et les teneurs en carbone organique mesurées avec des méthodes normalisées (par exemple des analyses élémentaires) et recommande une correction statistique (c'est-à-dire l'application d'un coefficient correcteur établi sur un panel représentatif d'échantillons de sols) pour corriger le paramètre TOC, défini pour le domaine pétrolier, afin qu'il soit vraiment représentatif de la teneur en carbone organique, notamment pour les échantillons riches en matières organiques peu décomposées par rapport à leurs précurseurs biogéniques (litières, composts, tourbes, etc.).

On connaît également le document (Sebag et al., 2006) qui utilise cette séquence de chauffe adaptée, et qui propose en complément une déconvolution du pic S2 pour évaluer le degré de

décomposition des constituants organiques. En effet, les thermogrammes des formations superficielles, en particulier des échantillons organiques, présentent une distribution plurimodale dont les modes principaux sont toujours situés dans des intervalles de température particuliers (300-320°C ; 360-380°C ; 420-440°C ; 470-490°C et 540-560°C). La méthode décrite dans ce document consiste à décomposer le pic S2 en cinq distributions gaussiennes élémentaires centrées sur ces modes. Cette déconvolution mathématique revient à estimer la contribution relative au pic S2 que chaque distribution élémentaire considérée comme relative à une classe de constituants définis par leur seule température de craquage. Ces contributions élémentaires sont ensuite utilisées pour calculer de nouveaux paramètres qui mesurent la stabilité thermique globale de la matière organique (R-index) et le degré de décomposition de la fraction thermolabile (I-index). Cependant, la méthode de déconvolution repose sur une approche itérative pour ajuster la position et la surface de chaque distribution élémentaire en fonction de paramètres statistiques fixés arbitrairement, ce qui réduit la reproductibilité de la décomposition.

On connaît également le document (Sebag et al., 2016) qui décrit une approche alternative en montrant qu'une intégration des thermogrammes représentatifs de la quantité de HC contenus dans l'échantillon par bandes de température (200-340°C ; 340-400°C ; 400-460°C ; 460-520°C et 520-650°C) aboutit à des résultats comparables à la déconvolution mathématique, et sont, qui plus est, parfaitement reproductibles. Cette approche a été utilisée pour de nombreuses applications, mais souffre de quelques limites intrinsèques. Tout d'abord, elle repose sur la définition de températures-seuils définies empiriquement pour que la surface de chaque bande de température approche au mieux la surface de la distribution élémentaire correspondante obtenue par déconvolution. En outre, ces surfaces et les paramètres qui en découlent ne fournissent qu'une information qualitative dans la mesure où les unes comme les autres correspondent à des proportions relatives ou des rapports de proportions relatives. Enfin, cette approche se limite à l'examen des quantités de HC émises au cours de la phase de pyrolyse, alors que la majorité du carbone est représentée par le CO et le CO₂ émis au cours des phases de pyrolyse et d'oxydation.

En outre, malgré ces tentatives d'adaptation ou d'amélioration, les méthodes connues ne fournissent pas des valeurs des paramètres standards TOC et MINC qui soient représentatives respectivement de la teneur d'un échantillon en carbone organique et en carbone minéral dans le cas de formations superficielles. En effet, le paramètre TOC (respectivement MINC) de la méthode "ROCK-EVAL® BULK ROCK" mesure la teneur en carbone à partir des quantités de CO et de CO₂ émises en-dessous (respectivement au-dessus) de températures-seuils considérées comme des limites thermiques entre les formes organiques et minérales de carbone.

Or cette définition est erronée que ce soit pour des formations carbonatées ou non carbonatées. En effet, comme montré dans le document (Malou et al. 2020) cette définition implique notamment le calcul systématique d'un paramètre MINC, même pour les échantillons sans forme minérale de carbone. Mais plus généralement, comme constaté par la
5 demanderesse, ceci implique que, même dans les échantillons contenant des formes minérales de carbone, une part du MINC provient du craquage thermique des constituants organiques au-dessus des températures-seuils. Enfin, comme montré dans le document (Pillot et al. 2014), certaines formes minérales de carbone (comme la sidérite ou les oxalates) sont susceptibles de se décomposer à des températures inférieures aux températures-seuils
10 utilisées pour les calculs des paramètres TOC et de MINC standards.

La présente invention vise à pallier les inconvénients liés à l'utilisation d'un procédé initialement développé pour le domaine pétrolier pour analyser la matière organique des formations superficielles, et notamment des sols. En particulier, la présente invention définit une séquence de chauffe sous atmosphère inerte modifiée, sous la forme d'un gradient
15 thermique et donc restant simple de mise en œuvre, mais mieux adaptée à des échantillons d'une formation superficielle. Une séquence de chauffe sous atmosphère oxydante optionnelle, également mieux adaptée à des échantillons d'une formation superficielle, est en outre décrite dans la présente invention. Par ailleurs, la présente invention définit des corrections à appliquer aux paramètres TOC et MinC déterminés selon l'art antérieur, de
20 manière à déterminer des teneurs en carbone organique et en carbone minéral qui soient plus proches des teneurs en carbone organique et en carbone minéral déterminées par des méthodes normalisées.

Ainsi, la présente invention permet une caractérisation rapide, simple et fiable des formes de carbone présentes dans un échantillon d'une formation superficielle, au moyen de paramètres
25 standards corrigés.

Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé pour caractériser et quantifier le carbone présent dans une formation superficielle, à partir d'un échantillon représentatif de ladite formation
30 superficielle, dans lequel on applique au moins les étapes suivantes audit échantillon :

A) on chauffe ledit échantillon selon une première séquence de chauffe sous atmosphère inerte, et on mesure en continu une quantité de composés hydrocarbonés, une quantité de CO et une quantité de CO₂ libérés pendant ladite première séquence de chauffe, ladite première séquence de chauffe sous atmosphère inerte comprenant au moins un palier

isotherme d'une durée prédéterminée à une température initiale (T0) suivi d'un gradient thermique pour atteindre une température finale (TF), ladite température initiale de pyrolyse (T0) étant comprise entre 80 et 200°C, ladite température finale de pyrolyse (TF) étant comprise entre 600 et 650°C ;

5 B) on chauffe un résidu dudit échantillon issu de ladite première séquence de chauffe selon une seconde séquence de chauffe sous atmosphère oxydante, et on mesure une quantité de CO et une quantité de CO₂ libérés pendant ladite seconde séquence de chauffe, ladite deuxième séquence de chauffe sous atmosphère oxydante débutant à une température initiale comprise entre 150 et 300°C, se terminant à une température finale comprise entre 850 et
10 1200°C, et suivant un gradient thermique ;

C) on détermine une valeur d'un paramètre SCmin représentatif d'une proportion en carbone minéral par rapport au carbone total dudit échantillon à partir d'un ratio entre ladite quantité de CO₂ libéré par ledit résidu dudit échantillon au-delà d'une température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe comprise entre 620 et 680°C, et ladite quantité de CO₂ libéré
15 par ledit résidu pendant ladite deuxième séquence de chauffe ;

D) à partir desdites mesures desdites quantités de HC, de CO, et de CO₂ libérés pendant lesdites première et deuxième séquences de chauffe, on détermine des paramètres définis selon des formules du type :

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

$$20 \quad MinC = \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]$$

où S2 représente ladite quantité de HC libérés pendant ladite première séquence de chauffe, S3 et S3' représentent lesdites quantités de CO₂ libérés pendant ladite première séquence de chauffe respectivement jusqu'à et au-delà d'une première température intermédiaire de ladite première séquence de chauffe comprise entre 370°C et 430°C, S3CO et S3'CO représentent
25 lesdites quantités de CO libérés pendant ladite première séquence de chauffe respectivement jusqu'à et au-delà d'une deuxième température intermédiaire de ladite première séquence de chauffe comprise entre 520°C et 580°C, S4CO₂ et S4CO représentent lesdites quantités respectivement de CO₂ et de CO libérés pendant ladite deuxième séquence de chauffe jusqu'à ladite température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe, et S5 représente
30 ladite quantité de CO₂ libéré pendant ladite deuxième séquence de chauffe au-delà de ladite température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe ;

E) on quantifie une teneur en carbone organique et/ou une teneur en carbone minéral dudit échantillon de la manière suivante :

i) si ladite valeur dudit paramètre SCmin est inférieure ou égale à une valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin, ladite teneur en carbone minéral est nulle et ladite teneur en carbone organique est égale à une somme desdits paramètres TOC et MinC.

ii) si ladite valeur dudit paramètre SCmin est supérieure à ladite valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin :

- on détermine ladite teneur en carbone minéral Cmin selon une formule du type : $C_{min} = MinC - kxTOC$; et/ou

- on détermine ladite teneur en carbone organique Corg selon une formule du type : $C_{org} = TOC + kxTOC$ où k est un facteur correctif compris entre 0.04 et 0.12.

10 Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin peut être comprise entre 0.03 et 0.05, et vaut de préférence 0.04.

Selon une mise en œuvre de l'invention, ledit facteur correctif k peut valoir préférentiellement 0.09.

15 Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite température initiale (T0) de la dite première séquence de chauffe peut être comprise entre 80°C et 150°C, et vaut de préférence 150°C.

Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite température initiale de ladite deuxième séquence de chauffe peut être égale à ladite température initiale (T0) de la dite première séquence de chauffe.

20 Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite première température intermédiaire de la dite première séquence de chauffe peut valoir 400°C.

Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite deuxième température intermédiaire de la dite première séquence de chauffe peut valoir 550°C.

25 Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite première séquence de chauffe peut comprendre un palier isotherme additionnel, à ladite température finale (TF) de la dite première séquence de chauffe.

Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite durée prédéterminée dudit ou desdits paliers isothermes de ladite première séquence de chauffe peut être comprise entre 3 et 5 minutes.

Selon une mise en œuvre de l'invention, ledit gradient thermique de ladite première séquence de chauffe peut être compris entre 1 et 50°C.min⁻¹, de préférence entre 20 et 25°C.min⁻¹.

30 Selon une mise en œuvre de l'invention, ledit gradient thermique de ladite deuxième séquence de chauffe peut être compris entre 20 et 40°C.min⁻¹, de préférence entre 20 et 25°C.min⁻¹

D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

5 Liste des figures

Les figures 1A et 1B illustrent de manière schématique respectivement la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention et une séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon une mise en œuvre de l'invention.

10 Les figures 2A et 2B illustrent des thermogrammes obtenus au moyen d'une mise en œuvre de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention appliquée à un échantillon de sol non carbonaté.

Les figures 2C et 2D illustrent des thermogrammes obtenus au moyen d'une mise en œuvre de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention appliquée à un échantillon de sol carbonaté.

15 Les figures 3A et 3B illustrent des thermogrammes obtenus au moyen d'une mise en œuvre de la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante selon l'invention, obtenus respectivement pour l'échantillon de sol non carbonaté des figures 2A et 2B et pour l'échantillon de sol carbonaté des figures 2C et 2D.

20 La figure 4 illustre l'évolution d'un paramètre MinC en fonction d'un paramètre TOC déterminés pour une pluralité d'échantillons correspondant à quatre classes d'abondance en carbone minéral.

Description des modes de réalisation

25 L'invention concerne un procédé pour caractériser et quantifier le carbone (ou autrement dit les formes de carbone) présentes dans une formation superficielle.

Par "formation superficielle" ("superficial deposit" en anglais), on entend une formation continentale ou littorale, meuble ou secondairement consolidée, provenant de la désagrégation mécanique et/ou chimique de roches préexistantes, et formée à l'interface lithosphère/biosphère/atmosphère. On distingue (i) les "formations superficielles allochtones" 30 (comme les colluvions, alluvions, loess, etc.) qui ont subi ou subissent encore des déplacements proches ou lointains, et ne reposent plus sur leur matériel-parent, et les "formations superficielles autochtones" (comme les arènes, altérites, argiles à silex, etc.) qui ont évolué sur place à partir d'un matériel parent qui constitue encore leur substrat.

Par sol ("soil" en anglais), on entend l'ensemble des couches externes des formations superficielles, dont les propriétés sont directement contrôlées par les actions mutuelles de l'eau, de l'air et des organismes vivants et morts, voire des activités humaines pour les périodes les plus récentes.

- 5 Ces termes sont notamment définis dans le document de référence (Dictionnaire encyclopédique de Science du Sol, Mathieu & Lozet, Lavoisier, 2011).

Le procédé selon l'invention requiert de disposer d'au moins un échantillon représentatif de la formation superficielle : cet échantillon peut avoir été prélevé manuellement dans une fosse ou par carottage à l'aide d'une tarière. Avantageusement, l'échantillon tel que prélevé est
10 tamisé au moyen d'un tamis dont les orifices ont un diamètre de 2 mm, séché à une température inférieure à 40°C, puis broyé jusqu'à obtenir des fragments ayant des dimensions inférieures à 200 µm.

Le procédé selon l'invention peut être avantageusement mais non limitativement mis en œuvre au moyen du dispositif ROCK-EVAL® (IFP Energies nouvelles, France), tel que décrit dans
15 les brevets FR 2227797 (US 3953171) et FR 2472754 (US 4352673). En effet, le dispositif ROCK-EVAL® comprend au moins :

- un four de pyrolyse en atmosphère non oxydante,
- des moyens de transfert des résidus de pyrolyse dans un four d'oxydation,
- un four d'oxydation en atmosphère oxydante,
- 20 - des moyens de mesure de la quantité de composés hydrocarbonés (HC) libérés au cours de la pyrolyse,
- des moyens de mesure du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO₂).

Le procédé peut également être mis en œuvre au moyen d'un unique four de pyrolyse, pouvant
25 fonctionner à la fois en atmosphère non oxydante et en atmosphère oxydante, coopérant avec un dispositif de mesures de la quantité de composés hydrocarbonés libérés au cours de la pyrolyse, et un dispositif de mesure du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

- 1- Séquence de chauffe sous atmosphère inerte (pyrolyse)
- 30 2- Séquence de chauffe sous atmosphère oxydante (oxydation)
- 3- Caractérisation et quantification du carbone présent dans l'échantillon

Les étapes du procédé selon l'invention sont détaillées ci-après de manière non limitative pour un échantillon de sol. Les étapes du procédé selon l'invention peuvent en effet tout aussi bien être appliquées à un échantillon provenant d'une autre couche d'une formation superficielle.

5 1. Séquence de chauffe sous atmosphère inerte (pyrolyse)

Au cours de cette étape, un échantillon de sol est chauffé sous atmosphère inerte (comme par exemple sous un flux d'azote, d'hélium) selon une séquence de températures prédéfinies, variables dans le temps.

10 Selon l'invention, la séquence de chauffe sous atmosphère inerte comprend au moins un palier isotherme de durée non nulle à une température initiale (notée T_0 par la suite) comprise entre 80 et 200°C, suivi par un gradient thermique prédéterminé de manière à élever la température jusqu'à une température finale (notée T_F par la suite) comprise entre 600 et 650°C. Pour ce mode de réalisation, la séquence de chauffe peut comprendre de préférence uniquement un
15 palier isotherme et un gradient thermique. La figure 1A illustre de manière schématique l'évolution de la température T en fonction du temps t d'une telle séquence de températures, présentant un palier isotherme à la température T_0 , suivi d'un gradient thermique jusqu'à la température T_F .

20 De manière préférée, la séquence de chauffe sous atmosphère inerte comprend en outre un deuxième palier isotherme, à la température finale T_F . Autrement dit, un deuxième palier isotherme à la température finale T_F suit la phase de la séquence de chauffe se présentant sous la forme d'un gradient thermique. Cela permet de poursuivre, si besoin, le craquage des composés ayant une température de craquage proche de la température finale T_F de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention. La figure 1B illustre de manière
25 schématique l'évolution de la température T en fonction du temps t d'une telle séquence de températures, présentant deux paliers isothermes, aux températures T_0 et T_F telles que définies ci-dessus. Pour ce mode de réalisation, la séquence de chauffe peut comprendre de préférence uniquement deux paliers isothermes et un gradient thermique.

30 Selon une mise en œuvre de l'invention, le premier palier isotherme peut être de préférence à une température comprise entre 80°C et 150°C, de manière à permettre de récupérer les contributions des composés organiques les plus labiles présents dans un échantillon de sol. De préférence, le premier palier isotherme est à une valeur de 150°C, ce qui est une température suffisante pour récupérer les contributions des composés organiques les plus labiles présents dans la plupart des échantillons de sol.

Selon une mise en œuvre de l'invention, la température finale TF vaut de préférence 600°C. Une telle température permet d'éviter d'obtenir des courbes de CO et de CO₂ présentant des pics incomplets en fin de pyrolyse, notamment lorsque la température maximale atteint 650°C, et en particulier sur des échantillons végétaux (litières, tourbes, composts).

- 5 Selon l'invention, la durée prédéterminée d'un palier isotherme est non nulle (par exemple supérieure à une demi-minute), et peut être préférentiellement comprise entre 3 et 5 minutes. De telles durées permettent de considérer que le craquage des composés ayant une température de craquage proche de la température du palier isotherme est terminé. Selon la mise en œuvre de l'invention selon laquelle la séquence de chauffe sous atmosphère inerte
10 selon l'invention comprend plusieurs paliers isothermes et en particulier deux paliers isothermes aux températures T0 et TF, la durée d'un palier isotherme peut être différente de la durée du ou des autres paliers isothermes.

- Selon une mise en œuvre de l'invention, le gradient thermique peut être compris entre 1 et 50°C.min⁻¹, de préférence être compris entre 20° et 25°C.min⁻¹. De telles valeurs constituent
15 des compromis permettant le craquage thermique des composés, tout en limitant la durée de mise en œuvre du procédé.

- Selon l'invention, on mesure également, en continu, une quantité de composés hydrocarbonés libérés durant la chauffe sous atmosphère inerte, ainsi que la quantité de CO₂ et de CO contenus dans l'effluent résultant de ladite chauffe. Autrement dit, au cours de cette séquence,
20 on mesure en continu la quantité de HC, de CO et de CO₂ libérés par l'échantillon par craquage thermique de la matière organique et par la décomposition thermique des minéraux carbonatés. Ainsi, on obtient à l'issue de cette étape appliquée à un échantillon donné, une première courbe représentative de la quantité de composés hydrocarbonés libérés au cours du temps pendant la phase de pyrolyse, ainsi que deux autres courbes représentatives de la
25 quantité de CO et CO₂ libérés au cours du temps, pendant la phase de pyrolyse. La mesure de la quantité de composés hydrocarbonés peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type à ionisation de flamme (FID). La mesure de la quantité de CO et CO₂ libérés peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type infrarouge (IR). A noter que de tels capteurs mesurent un flux de HC, de CO et/ou de CO₂, et donnent des valeurs mesurées en millivolts (mV). De
30 manière classique, on peut déterminer une quantité de HC, de CO et/ou de CO₂ en déterminant une aire sous la courbe mesurée (éventuellement entre des températures prédéfinies) par ces capteurs, et en divisant cette aire par la masse en mg de l'échantillon. En variante, d'autres moyens de mesure de la quantité de HC, de CO et/ou de CO₂ peuvent être utilisés.

De manière générale, cette séquence particulière de chauffe sous atmosphère inerte est suffisante pour permettre le craquage thermique des classes de composés comprenant du carbone minéral et du carbone organique, notamment :

- 5 - les composés très labiles thermiquement, qui sont particulièrement abondants dans les tissus biologiques frais, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 80 et 360°C ;
- les composés labiles thermiquement, qui sont majoritaires dans les échantillons organiques comme les litières ou les tourbes, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 360 et 420 °C ;
- 10 - les composés résistant thermiquement, qui sont majoritaires dans les échantillons organo-minéraux (sols) ou minéraux (alluvions, colluvions), et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 420°C et 470 °C ;
- les composés réfractaires thermiquement, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 470 et 520 ;
- 15 - et les composés très réfractaires thermiquement, qui sont présents en plus grandes proportions dans des résidus de décomposition ou des fractions exogènes, comme les matières organiques pyrogéniques ou pétrogéniques, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 520 et 650°C.

20 Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention peut être précédée par une phase de montée en température du four de pyrolyse, qui peut être sous la forme d'un gradient thermique, par exemple compris entre 1 et 50°C.min⁻¹, de préférence entre 20° et 25°C.min⁻¹, ou de tout autre forme de courbe de montée en température du four de pyrolyse. Cette phase préliminaire de montée en température du four de pyrolyse permet de mettre le four de pyrolyse à la température du premier palier isotherme

25 de la séquence de chauffe en atmosphère inerte selon l'invention. Cette phase préliminaire peut contribuer à débiter le craquage thermique des composés dont la température de craquage est inférieure à la température du premier palier isotherme, notamment dans le cas de tissus biologiques frais.

30 Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention peut être suivie par une phase d'abaissement de la température du four de pyrolyse, qui peut être sous la forme d'un gradient thermique, par exemple compris entre -1 et -50°C.min⁻¹, de préférence entre -20° et -25°C.min⁻¹, ou de tout autre forme de courbe de baisse en température du four de pyrolyse. Cette phase terminale d'abaissement de la température du four de pyrolyse permet, si besoin, de terminer le craquage thermique des composés associés

35 au dernier palier isotherme de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention.

Selon l'invention, on définit deux températures intermédiaires (notée TIP1 et TIP2 par la suite) comprises entre la température initiale T0 et la température finale TF de la séquence de chauffe en atmosphère inerte. Plus précisément, la première température intermédiaire de la séquence de chauffe en atmosphère inerte est comprise entre 370 et 430°C, et vaut
5 préférentiellement 400°C. La deuxième température intermédiaire de la séquence de chauffe en atmosphère inerte est comprise entre 520 et 580°C, et vaut préférentiellement 550°C. Il s'agit des températures classiquement utilisées dans l'art antérieur pour définir des quantités respectives de CO₂ et de CO intervenant dans la détermination des paramètres standards TOC et MinC.

10 Les figures 2A et 2B (respectivement 2C et 2D) illustrent des thermogrammes obtenus au moyen d'une réalisation de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention appliquée à un échantillon de sol non carbonaté (respectivement pour un sol carbonaté). Plus précisément, sur ces figures, la courbe T représente l'évolution en fonction du temps t de la température du four de pyrolyse pendant cette étape, ou autrement dit la courbe T représente
15 la séquence de chauffe en atmosphère inerte à laquelle sont soumis les échantillons. On peut observer sur ces figures que la séquence de chauffe en atmosphère inerte mise en œuvre pour ces échantillons débute par un premier palier à 200°C, suivi d'un gradient thermique qui permet d'élever la température jusqu'à une température finale de 650°C. Cette séquence de chauffe sous atmosphère inerte comprend une phase terminale d'abaissement de la
20 température du four de pyrolyse. Par ailleurs, sur ces figures, la courbe HC (Figure 2A et 2C) représente l'évolution de l'intensité QHC (en mV) du signal d'un capteur FID mesurant la quantité de composés hydrocarbonés libérés pendant la séquence de chauffe en atmosphère inerte, la courbe CO (Figure 2B et 2D) représente l'évolution de l'intensité QCO (en mV) du signal d'un capteur IR mesurant la quantité de CO libéré pendant la séquence de chauffe en
25 atmosphère inerte et la courbe CO₂ (Figure 2B et 2D) représente l'évolution de l'intensité QCO₂ (en mV) du signal d'un capteur IR mesurant la quantité de CO₂ libéré pendant la séquence de chauffe en atmosphère inerte. On peut observer que la courbe HC de la figure 2A présente un pic principal autour de 800s et un épaulement autour de 480s, alors que la courbe HC de la figure 2C présente un large pic autour de 780s, ce qui s'explique par les
30 contributions relatives des classes de constituants craquant autour des températures correspondantes : les constituants thermiquement stables (craquage autour de 800s) étant relativement plus abondants dans le premier cas par rapport au second. De manière classique, on distingue deux portions dans la courbe de CO₂ libéré pendant la séquence de chauffe sous atmosphère inerte des figures 2B et 2D : une première portion à gauche de la première
35 température intermédiaire TIP1, ici égale à 400°C, notée S3, qui est considérée classiquement (mais de manière erronée dans le cas de formations superficielles) comme correspondant au

CO₂ ayant été généré par le craquage de la matière organique de l'échantillon pendant la chauffe sous atmosphère inerte, et une deuxième portion à droite de la première température intermédiaire TIP1, notée S3', qui est considérée classiquement (mais de manière erronée dans le cas de formations superficielles) comme correspondant au CO₂ généré par le craquage de la matrice minérale pendant la chauffe sous atmosphère inerte. On distingue également deux portions dans la courbe de CO libéré pendant la séquence de chauffe sous atmosphère inerte des figures 2B et 2D : une première portion à gauche de la deuxième température intermédiaire TIP2, ici sensiblement égale à 550°C, notée S3CO, qui est considérée classiquement (mais de manière erronée dans le cas de formations superficielles) comme correspondant au CO ayant été généré par le craquage de la matière organique de l'échantillon pendant la chauffe sous atmosphère inerte, et une deuxième portion à droite de cette deuxième température intermédiaire TIP2, notée S3'CO, qui est considérée classiquement comme correspondant à un mélange de CO généré par le craquage de la matière organique et par la décomposition thermique de la matrice minérale pendant la chauffe sous atmosphère inerte. On peut observer que les courbes CO₂ et CO de la figure 2B présentent un pic autour de 1260s peu marqué comparé à ceux observés sur les courbes CO₂ et CO de la figure 2D ce qui s'explique par la contribution en CO₂ et en CO liée à la décomposition des carbonates dans l'échantillon de sol carbonaté.

2) Séquence de chauffe sous atmosphère oxydante (oxydation)

Au cours de cette deuxième étape, le résidu solide de l'échantillon obtenu à l'issue de la séquence de de chauffe sous atmosphère inerte telle que décrite à l'étape 1 ci-dessus est soumis à une oxydation selon un programme de températures prédéfinies, variables dans le temps.

Le programme de températures de la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante selon l'invention est le suivant : à partir d'une température (notée T'min par la suite) comprise entre 150°C et 300°C, de préférence comprise entre 150°C et 250°C, et valant de manière préférentielle 150°C ou de manière très préférée étant égale à la température du premier palier isotherme de la séquence de chauffe en atmosphère inerte de manière à pouvoir effectuer des comparaisons, on élève la température du résidu de l'échantillon issu de l'étape 1) selon un gradient de température, de préférence compris entre 20 et 40°C.min⁻¹, très préférentiellement entre 20° et 25°C.min⁻¹, jusqu'à une température de fin d'oxydation (notée T'max par la suite) comprise entre 850 et 1200°C, et valant de préférence 900°C de manière à épuiser le stock de carbone minéral.

Selon l'invention, on mesure, en continu, des quantités représentatives de CO et de CO₂ libérés pendant cette seconde séquence de chauffe. Selon une mise en œuvre de l'invention,

cette mesure peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type infrarouge (IR). A noter qu'un tel capteur mesure un flux de CO et/ou de CO₂, et fournit des valeurs mesurées en millivolts (mV). De manière classique, on détermine une quantité de CO et/ou de CO₂ en déterminant une aire sous la courbe mesurée (éventuellement entre des températures prédéfinies) par ce capteur, et on divise cette aire par la masse en mg de l'échantillon. En variante, d'autres moyens de mesure de la quantité de CO et/ou de CO₂ peuvent être utilisés.

De manière générale, la gamme de températures préférentielle pour la température initiale T_{min} de la séquence de chauffe en atmosphère oxydante, plus basse que les températures initiales connues de l'art antérieur (en général 300°C), permet d'éviter des épisodes de combustion instantanée du résidu de l'échantillon au début du cycle d'oxydation.

Selon l'invention, on définit une température intermédiaire (notée TLO par la suite) comprise entre la température initiale T_{min} et la température finale (T_{max}) de la séquence de chauffe en atmosphère oxydante, plus précisément comprise entre 620 et 680°C, et valant préférentiellement à 650 °C. Il s'agit d'une température classiquement utilisée dans l'art antérieur pour définir des quantités intervenant dans la détermination des paramètres standards TOC et MinC.

Les figures 3A et 3B illustrent des thermogrammes obtenus au moyen de la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante selon l'invention, respectivement pour l'échantillon de sol non carbonaté des figures 2A et 2B et pour l'échantillon de sol carbonaté des figures 2B et 2D.

Plus précisément, sur ces figures, la courbe T' représente l'évolution en fonction du temps t de la température du four d'oxydation pendant cette étape, ou autrement dit la courbe T' représente la séquence de chauffe en atmosphère oxydante à laquelle sont soumis les résidus des échantillons. Par ailleurs, la courbe CO₂ (respectivement la courbe CO) représente l'évolution de l'intensité QCO₂ en mV (respectivement QCO) du signal d'un capteur IR mesurant la quantité de CO₂ (respectivement CO) libéré au cours du temps par le résidu issu de l'étape 1) et soumis à la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante T'. De manière classique, on appelle S4CO₂ (respectivement S4CO) la portion de la courbe CO₂ (respectivement courbe CO) à gauche de la température intermédiaire d'oxydation TLO, ici sensiblement égale à 650 °C, et qui est considérée classiquement comme correspondant au CO₂ (respectivement au CO) ayant été généré par le craquage de la matière organique du résidu de l'échantillon pendant la chauffe sous atmosphère oxydante. De manière classique, on appelle S5 la portion de la courbe CO₂ à droite de la température intermédiaire d'oxydation TLO et qui est considérée classiquement comme correspondant au CO₂ ayant été généré par la décomposition des minéraux carbonatés du résidu de l'échantillon pendant la chauffe sous atmosphère oxydante. On peut observer sur ces figures 3A et 3B les flux de CO₂ au-dessus d'une température d'environ 650°C qui sont spécifiques aux sols carbonatés et témoignent de

la présence de formes minérales de carbone. On peut aussi observer que la courbe CO s'achève dans les deux cas autour de la température intermédiaire TLO.

3) Caractérisation et quantification du carbone présent dans l'échantillon

5 A cours de cette étape, il s'agit de caractériser et de quantifier le carbone présent dans l'échantillon de sol, et notamment de déterminer une teneur en carbone organique et/ou une teneur en carbone minéral. Cette étape comprend au moins les deux sous-étapes détaillées ci-dessous.

10 3.1) Détermination d'un paramètre caractérisant la proportion en carbone minéral dans l'échantillon

Selon l'invention, cette première sous-étape vise à déterminer un paramètre caractérisant la proportion de carbone minéral par rapport au carbone total présent dans l'échantillon considéré, à partir de la quantité de CO₂ mesurée à l'étape 2 décrite ci-dessus.

15 Plus précisément, selon l'invention, on détermine un paramètre noté SCmin, représentatif d'une proportion en carbone minéral par rapport au carbone total dans ledit échantillon à partir d'un ratio entre la quantité de CO₂ libéré par le résidu de l'échantillon au-delà de la température intermédiaire TLO de la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante décrite ci-dessus, et la totalité de la quantité de CO₂ libéré par ce résidu pendant la séquence de chauffe sous
20 atmosphère oxydante. Ainsi, le paramètre SCmin est défini par la proportion de CO₂ libéré par décomposition thermique du carbone minéral contenu l'échantillon au cours de la séquence de chauffe en atmosphère oxydante par rapport à la quantité totale de CO₂ émise au cours de cette séquence de chauffe en atmosphère.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer le paramètre SCmin selon une
25 formule du type :

$$SCmin = \frac{S5}{S4CO2 + S5}$$

où S5 et S4CO2 sont définis à l'étape précédente. De manière générale, le terme S5 correspond très majoritairement au CO₂ émis par décomposition des espèces minérales
30 carbonatées et le terme S4CO2 correspond à la quantité de CO₂ émis par combustion du carbone organique résiduel de la pyrolyse au cours de la phase d'oxydation.

Selon l'invention, on définit une valeur seuil du paramètre SCmin en deçà de laquelle on peut considérer que l'échantillon de sol est dépourvu de forme minérale de carbone (c'est-à-dire

que l'échantillon est non carbonaté), ou autrement dit, en deçà de laquelle on peut considérer que toute forme de carbone contenue dans cet échantillon est de nature organique.

Selon une mise en œuvre de l'invention, la valeur seuil du paramètre SC_{min} , notée SC_{min_seuil} , selon laquelle l'échantillon de sol considéré est dépourvu de forme minérale peut être comprise entre 0.03 et 0.05, et vaut de préférence 0.04. Ces valeurs correspondent aux erreurs liées à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, dues à l'appareil de mesure lui-même et à la détermination des quantités de CO_2 libérées en deçà et au-delà de la température intermédiaire TLO définie à l'étape précédente.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut en outre caractériser le carbone d'un échantillon en définissant quatre classes d'abondance des formes minérales de carbone d'un échantillon, les classes d'abondance pouvant être définies en fonction de la valeur du paramètre SC_{min} selon l'invention de la manière suivante :

- Si $SC_{min} < 0.04$, l'échantillon ne comporte pas de forme minérale de carbone ; on note cette classe SC_{min1} par la suite ;
- Si $0.04 < SC_{min} < 0.2$: l'échantillon comporte des formes minérales de carbone sous forme de traces ; on note cette classe SC_{min2} par la suite ;
- Si $0.2 < SC_{min} < 0.6$: l'échantillon comporte des formes minérales de carbone ; on note cette classe SC_{min3} par la suite ;
- Si $SC_{min} > 0.6$: l'échantillon comporte des formes minérales de carbone en abondance ; on note cette classe SC_{min4} par la suite.

3.2) Détermination d'une teneur en carbone organique et/ou une teneur en carbone minéral

Au cours de cette étape, on détermine une teneur en carbone organique et/ou une teneur en carbone minéral à partir des quantités de HC, de CO et de CO_2 mesurées lors des étapes 1) et 2) décrites ci-dessus, et en fonction de la valeur du paramètre SC_{min} décrit à la sous-étape 3.1) précédente.

Selon l'invention, on détermine dans un premier temps les paramètres classiques TOC et MinC définis dans l'art antérieur, puis on détermine la teneur en carbone organique et/ou en carbone minéral à partir de corrections appliquées à ces paramètres classiques, car ils ne sont pas adaptés à des échantillons de formations superficielles. De plus, selon l'invention, les corrections à apporter aux paramètres standards sont fonction de la valeur du paramètre SC_{min} par rapport à la valeur seuil SC_{min_seuil} définie à la sous-étape précédente.

Selon l'invention, on détermine le paramètre TOC et le paramètre MinC tels que connus dans l'art antérieur, et notamment dans le document (Behar et al., 2001), selon des formules du type :

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

$$5 \quad - \quad MinC = \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]$$

Selon l'invention, on définit deux cas possibles en fonction de la valeur du paramètre SCmin :

a) Premier cas : $SCmin \leq SCmin_seuil$

10 Selon l'invention, si la valeur du paramètre SCmin est inférieure ou égale à la valeur seuil $SCmin_seuil$ définie à la sous-étape précédente (c'est-à-dire si l'échantillon considéré est non carbonaté), alors on définit :

- Une teneur en carbone minérale selon la formule suivante : $Cmin = 0$;
- Une teneur en carbone organique selon la formule suivante : $Corg = TOC + MinC$;

15 Ainsi, contrairement à l'enseignement de l'art antérieur qui calculait un paramètre MinC non nul même dans le cas d'une absence de carbone minéral dans l'échantillon, la présente invention permet de déterminer une teneur en carbone minéral représentative de la teneur en carbone minéral réelle d'un échantillon d'une formation superficielle sans forme minérale de carbone. De plus, la teneur en carbone organique selon l'invention est déterminée en prenant en compte, contrairement à l'art antérieur, la totalité des quantités de CO et de CO₂ libérés pendant les séquences de chauffe en atmosphère inerte et en atmosphère oxydante. En effet, la détermination de la teneur en carbone organique selon l'art antérieur ne considérait que les quantités de CO et CO₂ libérés en deçà des températures intermédiaires TIP1 et TIP2 de la séquence de chauffe sous atmosphère inerte définies à l'étape 1), la moitié de la quantité de CO libéré au-delà de la température intermédiaire TIP2, et les quantités en CO et CO₂ libérés en deçà de la température intermédiaire TLO de la séquence de chauffe sous atmosphère oxydante définie à l'étape 2).

b) Deuxième cas : $SCmin > SCmin_seuil$

30 Selon l'invention, si la valeur du paramètre SCmin est supérieure à la valeur seuil $SCmin_seuil$ définie à la sous-étape précédente (c'est-à-dire si l'échantillon considéré est carbonaté), alors on définit :

- Une teneur en carbone minérale selon la formule suivante : $Cmin = MinC - kxTOC$

- Une teneur en carbone organique selon la formule suivante : $Corg = TOC + k \times TOC$

où k est un facteur correctif compris entre 0.04 et 0.12, et vaut préférentiellement 0.09.

Autrement dit, la teneur en carbone organique est égale à la somme du TOC et de la fraction organique thermiquement stable estimée comme valant entre 4 et 12% du TOC, préférentiellement 9%, et la teneur en carbone organique est égale au MinC moins cette fraction thermiquement stable de nature organique.

Ces corrections ont été établies à partir d'une pluralité d'échantillons (environ 50) provenant de formations superficielles ayant des proportions en carbone organique et minéral très variées, plus précisément pour des valeurs du paramètres SCmin variant dans les 4 classes d'abondance SCmin1 à SCmin4 décrites ci-dessus. Pour chacun de ces échantillons, on a déterminé les paramètres classiques TOC et MinC selon l'art antérieur définis ci-dessus. La figure 4 présente l'évolution du paramètre MinC en fonction du paramètre TOC déterminés selon l'art antérieur pour la pluralité d'échantillons. On peut observer sur cette figure une très forte corrélation linéaire (droite REG) entre les paramètres TOC et MinC pour les échantillons des classes SCmin1 et SCmin2. En revanche, la dispersion est beaucoup plus importante pour les échantillons dans lesquels les formes minérales de carbone sont présentes ou abondantes (classe SCmin3), jusqu'à ce que la relation ne soit plus significative pour les échantillons de la classe SCmin 4. Une régression linéaire appliquée pour chacune des classes SCmin1 à SCmin4 conduit aux relations suivantes entre les paramètres TOC et MinC :

$$SCmin1 : MinC = 0.09 \times TOC, \text{ avec } R^2 = 0.96 \text{ et } p < 4.10^{-11}$$

$$SCmin2 : MinC = 0.15 \times TOC \quad \text{avec } R^2 = 0.93 \text{ et } p < 1.10^{-9}$$

$$SCmin3 : MinC = 0.42 \times TOC \quad \text{avec } R^2 = 0.77 \text{ et } p < 0.002$$

$$SCmin4 : MinC = 3.03 \times TOC, \text{ avec } R^2 = 0.35 \text{ et } p > 0.05.$$

où R^2 correspond au coefficient de détermination de la régression linéaire et p correspond à une probabilité d'obtenir la même valeur ou une valeur encore plus extrême que celle observée.

La relation établie pour la catégorie SCmin1 traduit le fait que, dans ces échantillons sans forme minérale de carbone, l'ensemble du carbone comptabilisé dans le MinC est une fraction thermiquement stable du carbone organique. En outre, bien que le panel d'échantillons couvre des situations très variées, la dispersion autour de la droite de régression est très faible ($R^2 = 0.96$ et $p < 4.10^{-11}$), ce qui indique que la fraction organique thermiquement stable est identique dans tous les sols (autour de 9% du TOC). Elle peut donc être considérée comme une propriété générale, indépendante des contextes pédogénétiques. Pour les autres classes d'abondance en carbone minéral SCmin2, SCmin3, et SCmin4, il est raisonnable de penser

que cette propriété est vérifiée, mais qu'elle est de plus en plus masquée par la part croissante des formes minérales de carbone, comme le témoignent l'augmentation concomitante du coefficient directeur de la droite de régression et de la dispersion du nuage de point. Il est donc légitime de généraliser en première approximation la relation établie pour la classe SCmin1 à toutes les classes d'abondance en carbone minéral des formations superficielles.

Ainsi, les définitions des teneurs en carbone minéral et en carbone organique selon l'invention tiennent compte des formes de carbone présentes de la manière suivante : (i) toutes les formes de carbone sont organiques dans les échantillons tels que $SC_{min} \leq SC_{min_seuil}$ et (ii) les autres classes d'abondance de carbone minéral comprennent une part de carbone organique thermiquement stable à laquelle s'ajoute une part de carbone minéral.

Ainsi, à l'issue de ces deux sous-étapes, on obtient une caractérisation et une quantification fiable du carbone présent dans un échantillon d'une formation superficielle, via la détermination d'un paramètre SCmin représentant une proportion en carbone minéral dans l'échantillon, et la détermination de la teneur en carbone organique et/ou en carbone minéral de l'échantillon à partir de corrections apportées aux paramètres TOC et MinC déterminés selon l'art antérieur.

3.3) Détermination du statut thermique des formes organiques de carbone

Au cours de cette sous-étape, qui est optionnelle, il s'agit de déterminer le statut thermique des formes organiques de carbone de l'échantillon. Par statut thermique des formes organiques de carbone présentes dans l'échantillon, on entend un indicateur de la répartition des différentes classes de composés présentes dans l'échantillon et définies chacune par leur température de craquage.

La matière organique d'un sol est un mélange hétérogène complexe comprenant des constituants de nature et d'origine diverses : résidus de la décomposition graduelle des constituants biogéniques les plus labiles, particules libres et constituants impliqués dans les complexes organo-minéraux, constituants pyrogéniques ou pétrogéniques. Le procédé de fractionnement thermique selon l'invention ne permet pas de séparer ces constituants spécifiques. En revanche, il permet de mesurer les contributions des classes de composés définies chacune par leur température de craquage. La stabilité thermique étant considérée comme une variable liée à la stabilité biogéochimique (i.e. la résistance à la décomposition par les microorganismes), les contributions des classes de composés ainsi définies peuvent être utilisées pour décrire l'hétérogénéité de la matière organique des sols.

Par la suite, nous allons introduire les notations définies dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous :

Par la suite, on peut utiliser les paramètres définis dans le tableau 1 ci-après. Plus précisément, les paramètres $S2_i$ (respectivement $S3CO2_i$ et $S3CO_i$), avec i variant de 0 à 6 correspondent aux quantités de HC (respectivement CO_2 et CO) libérés pendant les gammes de températures DT_i définies de la manière suivante : $DT_0 = T0^-$; $T0 < DT_1 \leq T1$; $T1 < DT_2 \leq T2$; $T2 < DT_3 \leq T3$; $T3 < DT_4 \leq T4$; $T4 < DT_5 \leq T5$; $DT_6 = TF+$; et où $T0^-$ correspond au premier palier isotherme à la température $T0$ de la séquence de chauffe en atmosphère inerte, éventuellement précédé d'une phase préliminaire de montée en température du four de pyrolyse ; et où $TF+$ correspond à la température finale TF de la séquence de chauffe en atmosphère inerte, éventuellement suivi d'une phase terminale de palier isotherme à la température TF , ou encore d'une phase d'abaissement de la température du four de pyrolyse, et où $T1$ est une température intermédiaire comprise entre 320 et 360°C, $T2$ est une température intermédiaire comprise entre 400 et 440°C (alternativement, comprise entre 380 et 420°C), $T3$ est une température intermédiaire comprise entre 380 et 420°C (alternativement, comprise entre 440 et 480°C), $T4$ est une température intermédiaire comprise entre 440 et 480°C (alternativement, comprise entre 500 et 540°C), et $T5$ est une température intermédiaire comprise entre 500 et 540°C (alternativement, comprise entre 600 et 650°C). Ces températures intermédiaires correspondent à des minima relatifs observés sur des courbes de HC, de CO et de CO_2 mesurées pour une pluralité d'échantillons de formations superficielles, et notamment de sols, de nature et d'origine variées.

[Table 1]

Température	Mesure HC	Mesure CO_2	Mesure CO
$DT_0 = T0^-$	$S2_0$	$S3CO2_0$	$S3CO_0$
$T0 < DT_1 \leq T1$	$S2_1$	$S3CO2_1$	$S3CO_1$
$T1 < DT_2 \leq T2$	$S2_2$	$S3CO2_2$	$S3CO_2$
$T2 < DT_3 \leq T3$	$S2_3$	$S3CO2_3$	$S3CO_3$
$T3 < DT_4 \leq T4$	$S2_4$	$S3CO2_4$	$S3CO_4$
$T4 < DT_5 \leq T5$	$S2_5$	$S3CO2_5$	$S3CO_5$
$DT_6 = T5+$	$S2_6$	$S3CO2_6$	$S3CO_6$

Par la suite, on peut utiliser en outre les paramètres définis dans le tableau 2 ci-après. Plus précisément, les paramètres $S4CO2_i$ et $S4CO_i$, avec i variant de 0 et 4, correspondent aux quantités de CO_2 et CO libérés pendant les gammes de températures DT'_i définies de la manière suivante : $DT'_0 \leq T'min$; $T'min < DT'_1 \leq T'int1$; $T'int1 < DT'_2 \leq T'int2$; $T'int2 < DT'_3 \leq$

T'int3 et T'int3 < DT'4 ≤ T'max, où T'int1, T'int2, et T'int3 sont des températures intermédiaires comprises entre T'min et T'max et sont telles que T'int1 est comprise entre 420 et 480°C et vaut de préférence 460°C, T'int2 est comprise entre 520 et 580°C et vaut de préférence 550°C, et T'int3 est comprise entre 630 et 670°C et vaut de préférence 650°C. Ces températures intermédiaires correspondent à des minima relatifs observés par la demanderesse sur des courbes de CO et de CO₂ mesurées pour une pluralité d'échantillons de formations superficielles, et notamment de sols, de nature et d'origine variées. Considérant que, selon la littérature, la température de combustion est une approximation de la stabilité thermique, les flux de CO et CO₂ mesurés dans les gammes de température DT'1, DT'2 et DT'3 peuvent être rapportés à des classes de constituants organiques de stabilité croissante. Considérant que la limite de stabilité thermique de la calcite est proche de T'int3, les flux de CO₂ mesurés dans la gamme de température DT'4 peuvent être rapportés à des formes minérales de carbone.

[Table 2]

DT' ₀ ≤ T'min	S4CO ₂₀	S4CO ₀
T'min < DT' ₁ ≤ T'int1	S4CO ₂₁	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

Selon une première réalisation de cette variante de l'invention comprenant une sous-étape de détermination du statut thermique des formes de carbone de l'échantillon, on peut définir un indice de décomposition ID et un indice de stabilité IS à partir des contributions des classes de composés définies ci-dessus selon des formules du type :

- Indice de décomposition $ID = \log [S2_1 + S2_2] / S2_3$

- Indice de stabilité $IS = [S2_3 + S2_4 + S2_5 + S2_6] / 100$

Ainsi, ces deux indices sont directement liés à la fraction la plus réactive du carbone organique (c'est-à-dire la part de carbone pyrolysé sous forme de composés hydrocarbonés).

L'indice de stabilité IS mesure les contributions relatives des classes de composés thermiquement stables (S2₃, S2₄, S2₅ et S2₆) qui sont particulièrement abondantes dans les formations superficielles et les couches profondes des sols, par opposition aux classes de composés plus labiles (S2₁ et S2₂) et plus abondantes dans les tissus végétaux peu décomposés présents dans les couches organiques et les couches superficielles des sols.

L'indice de décomposition ID mesure le rapport entre ces classes de composés les plus labiles ($S2_1$ et $S2_2$) et la classe de composés intermédiaire ($S2_3$) qui est particulièrement abondante dans les couches organiques et organo-minérales des sols. De manière générale, l'indice de décomposition ID mesure le degré de transformation de la matière organique au fur et à mesure que les composés des classes de composés les plus labiles sont décomposés et que les composés des classes de composés les plus stables s'accumulent.

Selon une deuxième réalisation de cette variante de l'invention comprenant une sous-étape de détermination du statut thermique des formes de carbone de l'échantillon, on détermine le statut thermique des formes de carbone d'un échantillon à partir des contributions relatives des différentes classes de composés d'un échantillon pour calculer une teneur en carbone organique C_{org} thermiquement labile (c'est-à-dire résultant du craquage thermique et de la combustion en-dessous de $T3$) et une teneur en carbone organique C_{org} thermiquement stable (c'est-à-dire résultant du craquage thermique et de la combustion en-dessous de $T3$).

Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer au moins un des paramètres caractérisant le statut thermique de l'échantillon suivants :

- une teneur en carbone organique pyrolysé thermiquement labile, notée COPL, définie selon une formule du type :

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

avec KCOPL compris entre 1 et 2, et valant préférentiellement 1.3359.

- une teneur en carbone organique pyrolysé thermiquement stable, notée COPS, définie selon une formule du type :

$$COPS (\%C) = (S2_S \times 0.083) + ([KCOPS * S3CO2_S] \times \frac{12}{440}) + ([\frac{1}{2} S3CO_S] \times \frac{12}{280})$$

avec KCOPS compris entre 0.1 et 1, et valant préférentiellement 0.6274.

- une teneur en carbone organique résiduel thermiquement labile, notée CORL, définie selon une formule du type :

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

- une teneur en carbone organique résiduel thermiquement stable, notée CORS, définie selon une formule du type :

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

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

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

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

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

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

Ces teneurs partielles sont particulièrement utiles pour comprendre la dynamique de la matière organique dans les sols car elles permettent de comparer les stocks totaux de carbone organique avec les contributions des différentes formes de carbone, et d'effectuer un suivi de l'évolution de ces stocks au cours du temps. Elles permettent notamment d'explorer les relations entre les stocks en carbone organique thermiquement labile et en en carbone organique thermiquement stable qui sont directement corrélés dans les sols, ce qui indique que le transfert d'un stock à l'autre s'opère effectivement dans les sols.

Ainsi, la présente invention permet la caractérisation et la quantification de manière simple, rapide et fiable des formes de carbone présentes dans un échantillon d'une formation superficielle, que la formation superficielle soit carbonatée ou non. En particulier, la présente invention définit des teneurs en carbone organique et/ou en carbone minéral prenant en compte une quantité estimée de CO₂ libéré par craquage thermique de la matière organique de l'échantillon pendant la séquence de chauffe en atmosphère inerte au-delà d'une température qui était considérée comme une température intermédiaire dans l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour caractériser et quantifier le carbone présent dans une formation superficielle, à partir d'un échantillon représentatif de ladite formation superficielle, caractérisé en ce qu'on applique au moins les étapes suivantes audit échantillon :

A) on chauffe ledit échantillon selon une première séquence de chauffe sous atmosphère inerte, et on mesure en continu une quantité de composés hydrocarbonés, une quantité de CO et une quantité de CO₂ libérés pendant ladite première séquence de chauffe, ladite première séquence de chauffe sous atmosphère inerte comprenant au moins un palier isotherme d'une durée prédéterminée à une température initiale (T₀) suivi d'un gradient thermique pour atteindre une température finale (T_F), ladite température initiale de pyrolyse (T₀) étant comprise entre 80 et 200°C, ladite température finale de pyrolyse (T_F) étant comprise entre 600 et 650°C ;

B) on chauffe un résidu dudit échantillon issu de ladite première séquence de chauffe selon une seconde séquence de chauffe sous atmosphère oxydante, et on mesure une quantité de CO et une quantité de CO₂ libérés pendant ladite seconde séquence de chauffe, ladite deuxième séquence de chauffe sous atmosphère oxydante débutant à une température initiale comprise entre 150 et 300°C, se terminant à une température finale comprise entre 850 et 1200°C, et suivant un gradient thermique ;

C) on détermine une valeur d'un paramètre SC_{min} représentatif d'une proportion en carbone minéral par rapport au carbone total dudit échantillon à partir d'un ratio entre ladite quantité de CO₂ libéré par ledit résidu dudit échantillon au-delà d'une température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe comprise entre 620 et 680°C, et ladite quantité de CO₂ libéré par ledit résidu pendant ladite deuxième séquence de chauffe ;

D) à partir desdites mesures desdites quantités de HC, de CO, et de CO₂ libérés pendant lesdites première et deuxième séquences de chauffe, on détermine des paramètres définis selon des formules du type :

$$\begin{aligned}
 TOC &= [S2 * 0.083] + \left[S3 * \frac{12}{440} \right] + \left[(S3CO + \frac{S3'CO}{2}) * \frac{12}{180} \right] + \left[S4CO_2 * \frac{12}{440} \right] \\
 &\quad + \left[S4CO * \frac{12}{280} \right] \\
 MinC &= \left[S3' * \frac{12}{440} \right] + \left[\frac{S3'CO}{2} * \frac{12}{280} \right] + \left[S5 * \frac{12}{440} \right]
 \end{aligned}$$

où S2 représente ladite quantité de HC libérés pendant ladite première séquence de chauffe, S3 et S3' représentent lesdites quantités de CO₂ libérés pendant ladite première

séquence de chauffe respectivement jusqu'à et au-delà d'une première température intermédiaire de ladite première séquence de chauffe comprise entre 370°C et 430°C, $S3CO$ et $S3'CO$ représentent lesdites quantités de CO libérés pendant ladite première séquence de chauffe respectivement jusqu'à et au-delà d'une deuxième température intermédiaire de ladite première séquence de chauffe comprise entre 520°C et 580°C, $S4CO2$ et $S4CO$ représentent lesdites quantités respectivement de CO₂ et de CO libérés pendant ladite deuxième séquence de chauffe jusqu'à ladite température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe, et $S5$ représente ladite quantité de CO₂ libéré pendant ladite deuxième séquence de chauffe au-delà de ladite température intermédiaire de ladite deuxième séquence de chauffe.

E) on quantifie une teneur en carbone organique et/ou une teneur en carbone minéral dudit échantillon de la manière suivante :

i) si ladite valeur dudit paramètre SCmin est inférieure ou égale à une valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin, ladite teneur en carbone minéral est nulle et ladite teneur en carbone organique est égale à une somme desdits paramètres TOC et MinC.

ii) si ladite valeur dudit paramètre SCmin est supérieure à ladite valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin :

on détermine ladite teneur en carbone minéral Cmin selon une formule du type : $C_{min} = MinC - kxTOC$; et/ou on détermine ladite teneur en carbone organique Corg selon une formule du type : $C_{org} = TOC + kxTOC$ où k est un facteur correctif compris entre 0.04 et 0.12.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite valeur seuil prédéfinie dudit paramètre SCmin est comprise entre 0.03 et 0.05, et vaut de préférence 0.04.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit facteur correctif k vaut préférentiellement 0.09.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite température initiale (T0) de la dite première séquence de chauffe est comprise entre 80°C et 150°C, et vaut de préférence 150°C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite température initiale de ladite deuxième séquence de chauffe est égale à ladite température initiale (T0) de la dite première séquence de chauffe.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite première température intermédiaire de la dite première séquence de chauffe vaut 400°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite deuxième température intermédiaire de la dite première séquence de chauffe vaut 550°C.

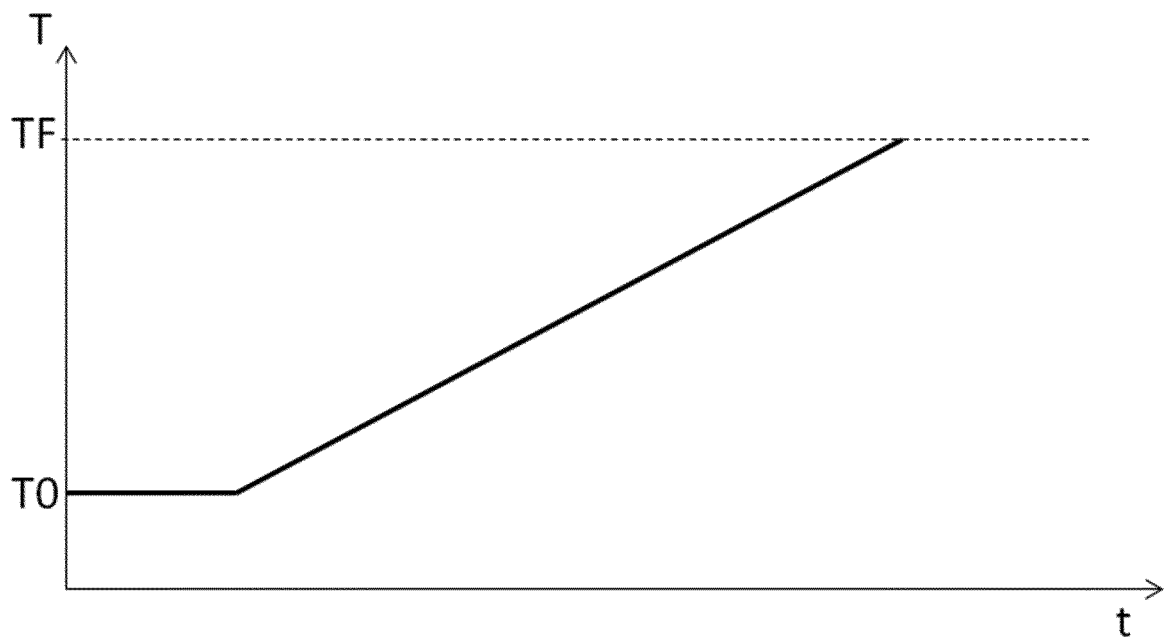
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite première séquence de chauffe comprend un palier isotherme additionnel, à ladite température finale (TF) de la dite première séquence de chauffe.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite durée prédéterminée dudit ou desdits paliers isothermes de ladite première séquence de chauffe est comprise entre 3 et 5 minutes.

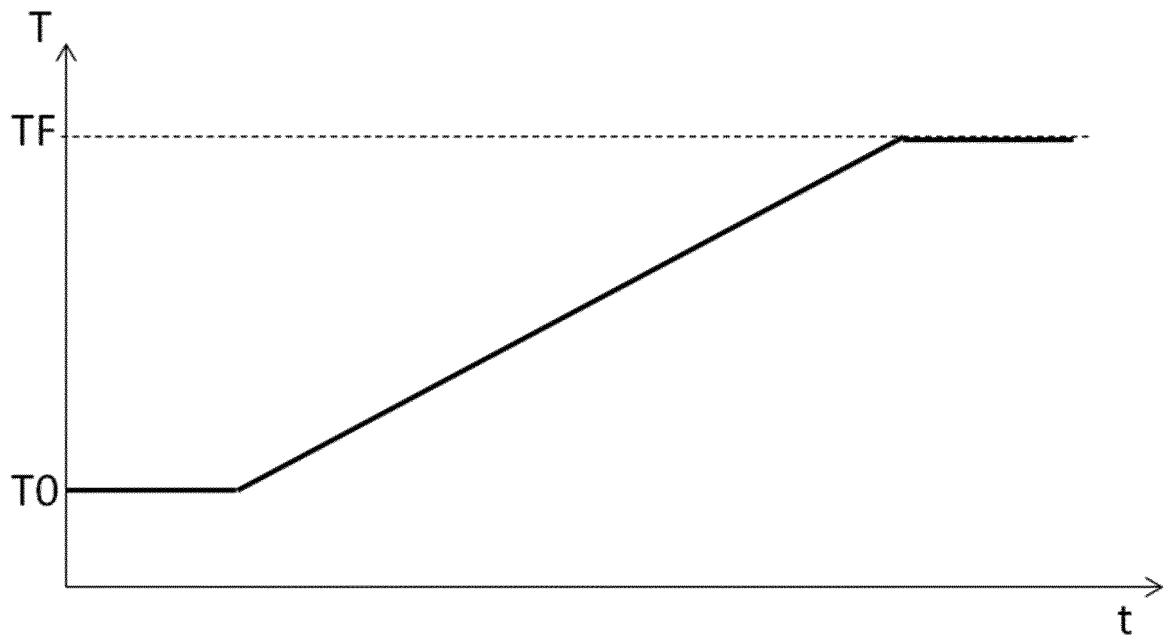
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit gradient thermique de ladite première séquence de chauffe est compris entre 1 et 50°C.min⁻¹, de préférence entre 20 et 25°C.min⁻¹.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit gradient thermique de ladite deuxième séquence de chauffe est compris entre 20 et 40°C.min⁻¹, de préférence entre 20 et 25°C.min⁻¹.

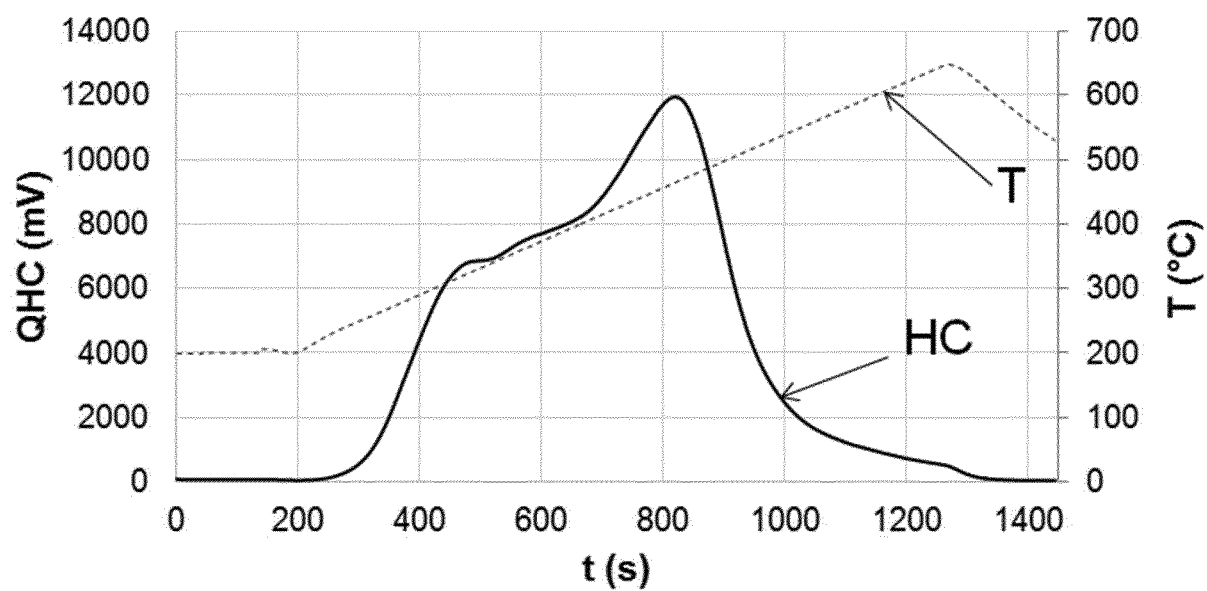
[Fig. 1A]



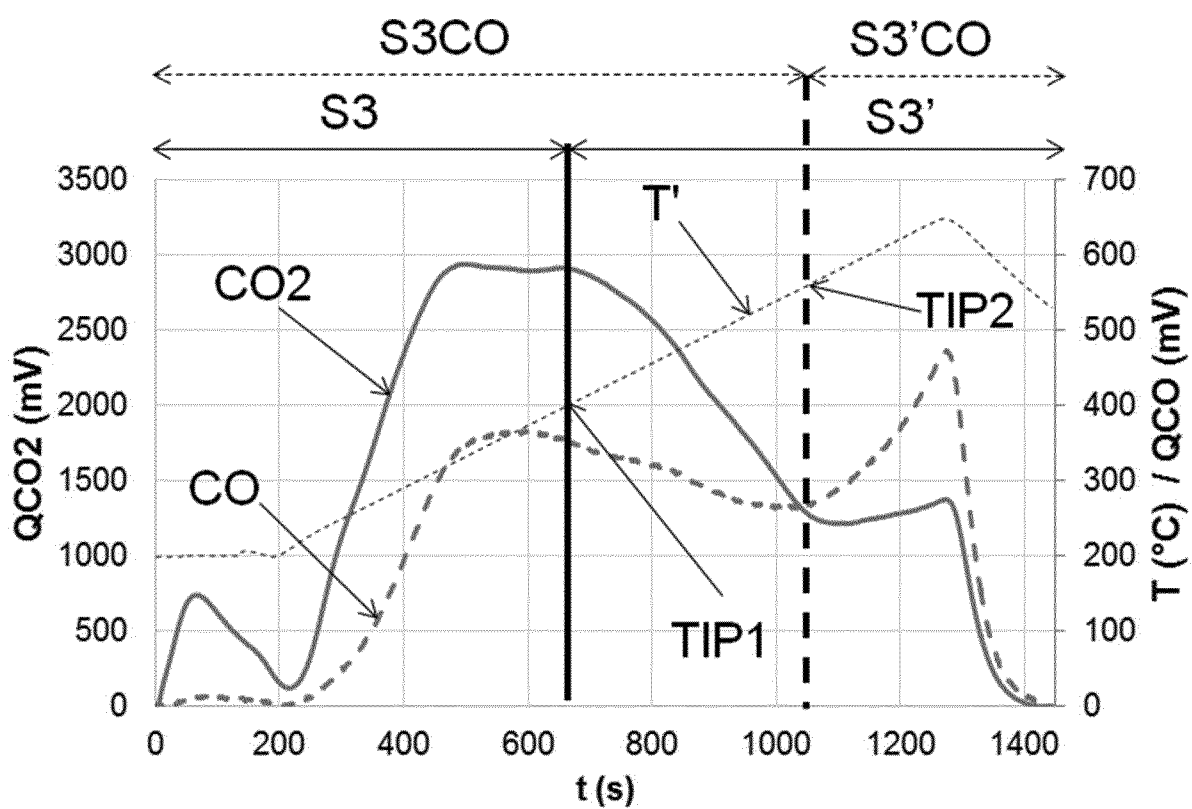
[Fig. 1B]



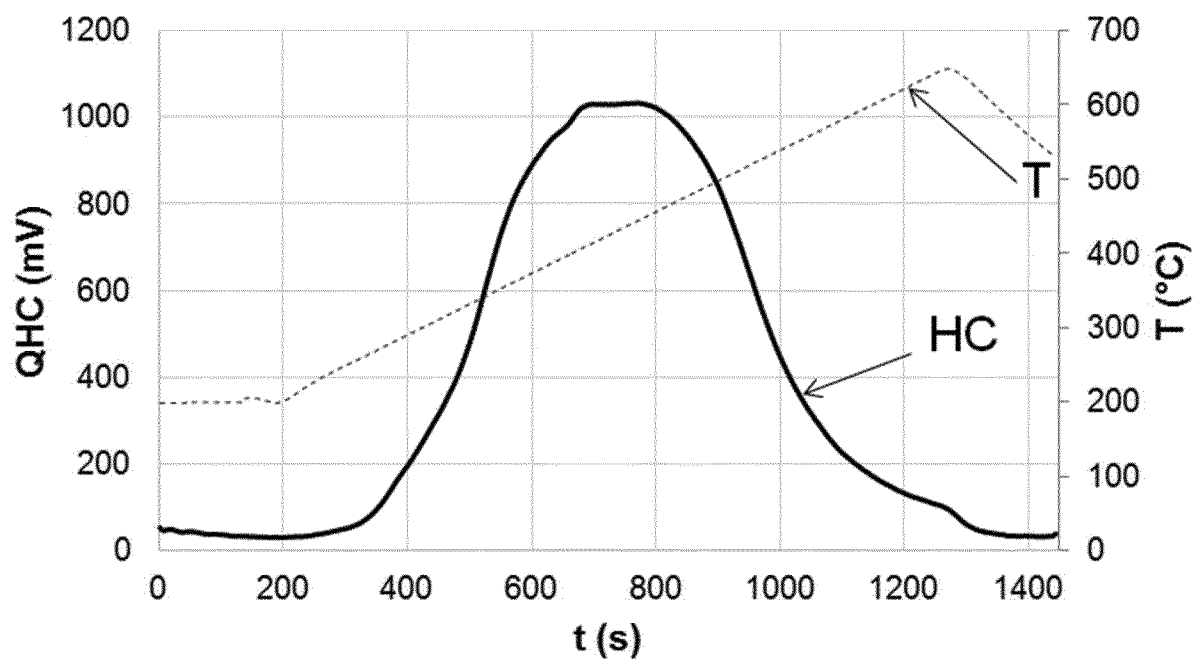
[Fig. 2A]



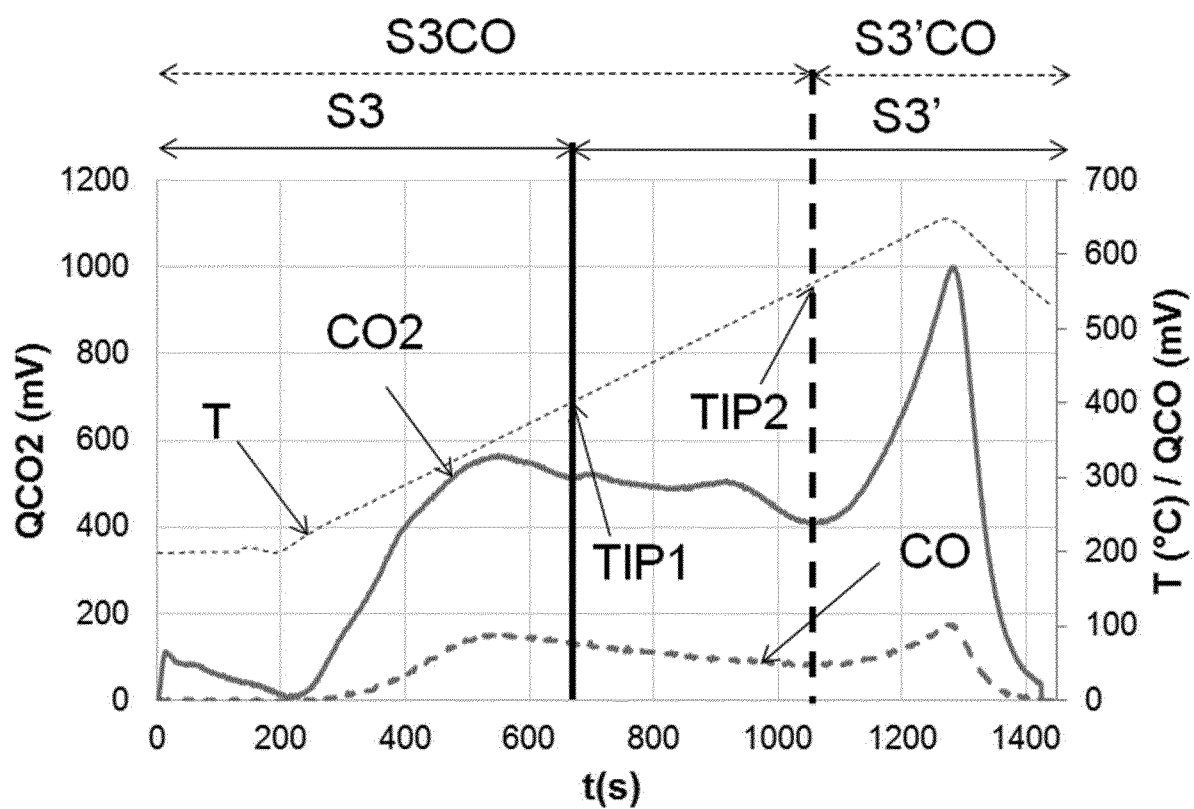
[Fig. 2B]



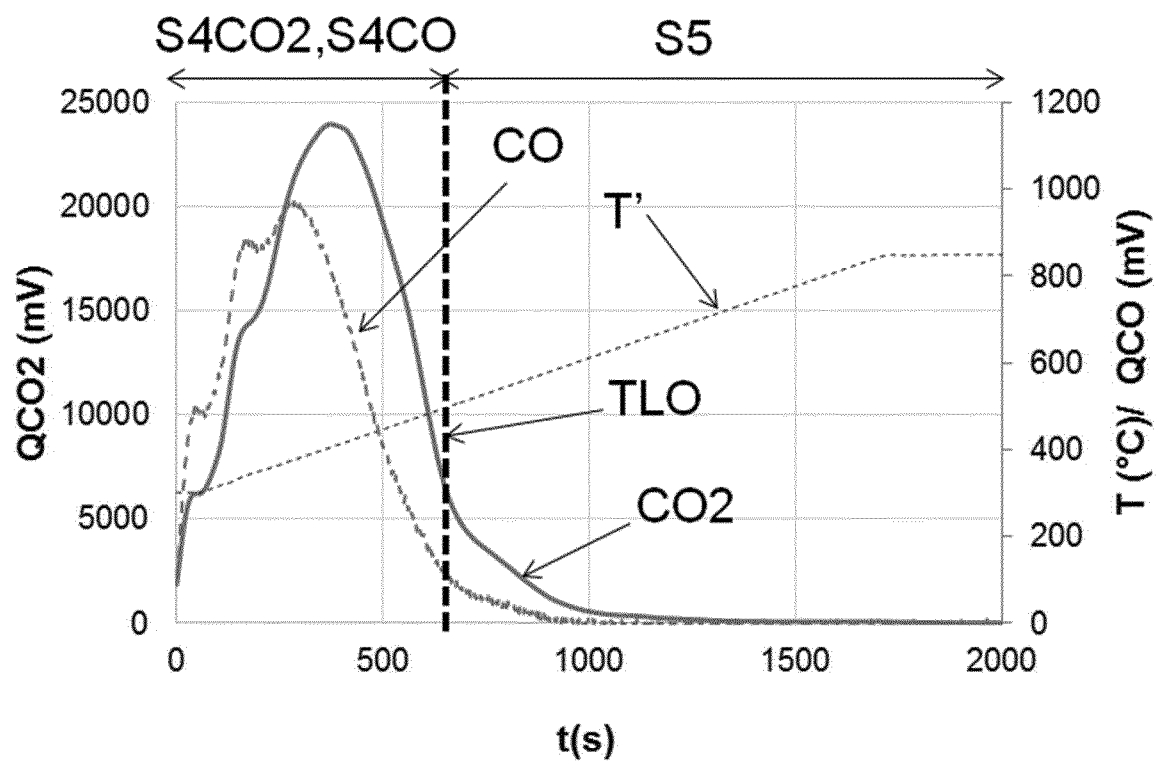
[Fig. 2C]



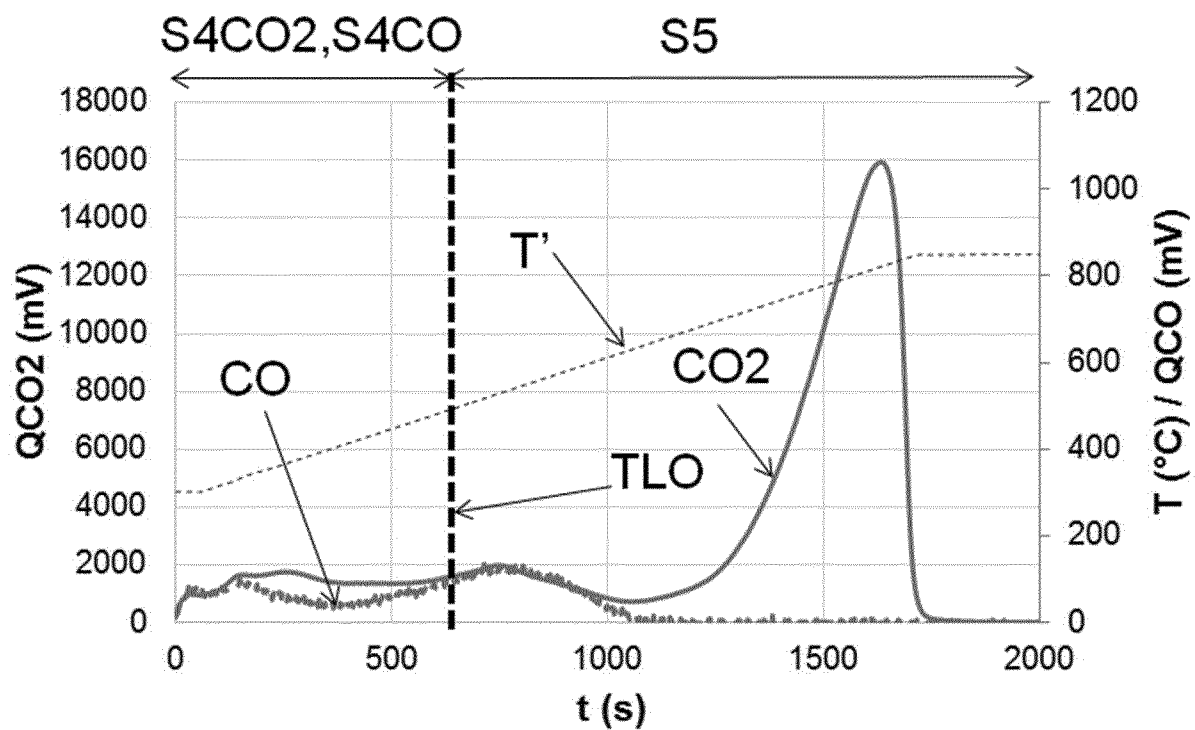
[Fig. 2D]



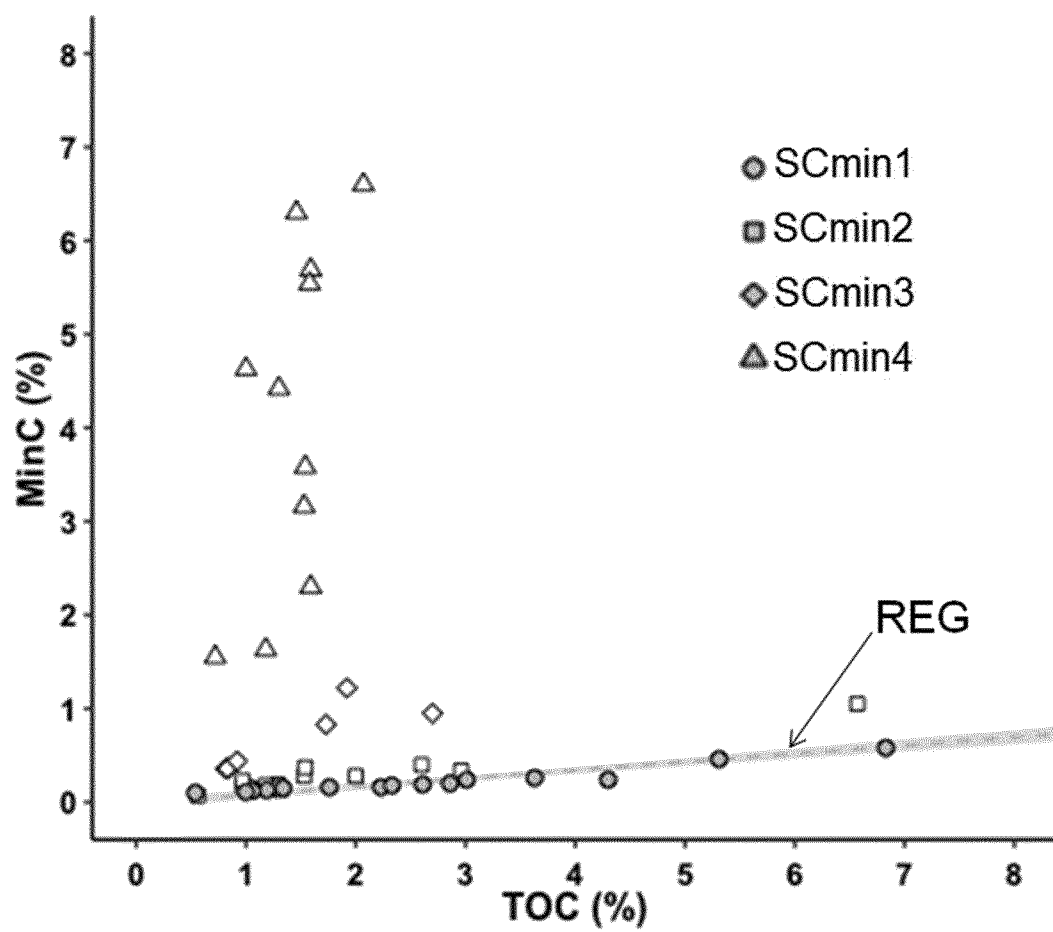
[Fig. 3A]



[Fig. 3B]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/056458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 33/24 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	F. BEHAR ET AL. "Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments" <i>OIL & GAS SCIENCE AND TECHNOLOGY &NDASH; REVUE DE L&RSQUO;INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE</i> , Vol. 56, No. 2, 01 March 2001 (2001-03-01), pages 111-134 DOI: 10.2516/ogst:2001013 ISSN: 1294-4475, XP055113461 cited in the application page 114, right-hand column, line 7 - page 121, left-hand column, line 20; figures 3,4	1-11		
A	JOHANNES ET AL. "Evaluation of oil potential and pyrolysis kinetics of renewable fuel and shale samples by Rock-Eval analyzer" <i>JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, NL</i> , Vol. 79, No. 1-2, 19 April 2007 (2007-04-19), pages 183-190 DOI: 10.1016/J.JAAP.2006.12.001 ISSN: 0165-2370, XP022062360 page 184, right-hand column, lines 4-22	1-11		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 25 April 2022		Date of mailing of the international search report 09 May 2022		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gilow, Christoph Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/056458

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MALOU OSCAR PASCAL ET AL. "The Rock-Eval signature of soil organic carbon in arenosols of the Senegalese groundnut basin. How do agricultural practices matter?" <i>AGRICULTURE, ECOSYSTEMS AND ENVIRONMENT</i>, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Vol. 301, 26 June 2020 (2020-06-26), [retrieved on 2020-06-26] DOI: 10.1016/J.AGEE.2020.107030 ISSN: 0167-8809, XP086227123 cited in the application abstract	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/056458

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N33/24
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	F. BEHAR ET AL: "Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments", OIL & GAS SCIENCE AND TECHNOLOGY &NDASH; REVUE DE L&RSQUO;INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, vol. 56, no. 2, 1 mars 2001 (2001-03-01), pages 111-134, XP055113461, ISSN: 1294-4475, DOI: 10.2516/ogst:2001013 cité dans la demande page 114, colonne de droite, ligne 7 - page 121, colonne de gauche, ligne 20; figures 3,4 ----- -/-	1-11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 avril 2022

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/05/2022

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gilow, Christoph

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/056458

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JOHANNES ET AL: "Evaluation of oil potential and pyrolysis kinetics of renewable fuel and shale samples by Rock-Eval analyzer", JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, NL, vol. 79, no. 1-2, 19 avril 2007 (2007-04-19), pages 183-190, XP022062360, ISSN: 0165-2370, DOI: 10.1016/J.JAAP.2006.12.001 page 184, colonne de droite, lignes 4-22 -----	1-11
A	MALOU OSCAR PASCAL ET AL: "The Rock-Eval signature of soil organic carbon in arenosols of the Senegalese groundnut basin. How do agricultural practices matter?", AGRICULTURE, ECOSYSTEMS AND ENVIRONMENT, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 301, 26 juin 2020 (2020-06-26), XP086227123, ISSN: 0167-8809, DOI: 10.1016/J.AGEE.2020.107030 [extrait le 2020-06-26] cité dans la demande abrégé -----	1-11