

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2012 (27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/175669 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/58 (2006.01) *E21B 47/10* (2012.01)
C09K 8/70 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/062084
- (22) Date de dépôt international :
22 juin 2012 (22.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11 55515 22 juin 2011 (22.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL SA** [FR/FR]; 2 Place Jean Millier, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PERRIAT, Pascal** [FR/FR]; 11 rue Constantine, F-69001 Lyon (FR). **CROWTHER, Nicolas** [GB/FR]; Nano-h Sas, Parc d'activité GVIO, 2 Place de l'Europe, Bâtiment A, F-38070 Saint-Quentin-Fallavier (FR). **MARTINI, Matteo** [IT/FR]; 13 rue de Rempart d'Ainay, F-69002 Lyon (FR). **TILLEMENT, Olivier** [FR/FR]; 305 rue des Fours, F-69270 Fontaines Saint-Martin (FR). **BRICHART, Thomas** [FR/FR]; 4 rue Ruplinger, F-69004 Lyon (FR). **AGNET, Nicolas** [FR/FR]; C/° Total, CSTJF Avenue Larribau, F-64000 Pau (FR).
- (74) Mandataire : **BOURGAREL, Denis**; Cabinet Plasseraud, 235 cours Lafayette, F-69006 Lyon (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : TRACER FLUIDS WITH A MEMORY EFFECT FOR THE STUDY OF AN OIL DEPOSIT

(54) Titre : FLUIDES TRACEURS A EFFET MEMOIRE POUR L'ETUDE D'UN GISEMENT PETROLIER

(57) Abstract : The field of the invention is that of the exploration for and exploitation of oil deposits. Specifically, the invention relates to the development of nanoparticles and tracer fluids containing same, which are to be injected into a well and collected by reversing the flow of fluid through the same well. The tracer fluids according to the invention have the advantage of producing a fluorescent signal with a memory effect, i.e. a signal modified on the basis of the physicochemical conditions encountered in the medium through which the nanoparticles pass after being injected into the geological subsoil. The analysis of the fluorescent signals in the fluids collected after diffusion makes it possible to deduce information on the characteristics of the oil deposit from said signals.

(57) Abrégé : Le domaine de cette invention est celui de l'exploration et de l'exploitation de gisements pétroliers. Plus précisément, cette invention concerne la mise au point de nanoparticules et de fluides traceurs les contenant, destinés à être injecté dans un puits, et recueillis par inversion du flux du fluide par le même puits. Les fluides traceurs selon l'invention ont l'avantage de produire un signal fluorescent à effet mémoire, c'est-à-dire un signal modifié en fonction des conditions physicochimiques rencontrées dans le milieu traversé par les nanoparticules après injection dans le sous-sol géologique. L'analyse des signaux fluorescents dans les fluides recueillis après diffusion permet d'en déduire des informations sur les caractéristiques du gisement pétrolier.



WO 2012/175669 A1

FLUIDES TRACEURS A EFFET MEMOIRE POUR L'ETUDE D'UN GISEMENT PETROLIER

Le domaine de cette invention est celui de l'exploration et de l'exploitation de gisements
5 pétroliers. Plus précisément, cette invention concerne la mise au point de nanoparticules et
de fluides traceurs les contenant, destinés à être injecté dans un puits, et recueillis par
inversion du flux du fluide par le même puits.

Les fluides traceurs selon l'invention ont l'avantage de produire un signal fluorescent à
10 effet mémoire, c'est-à-dire un signal modifié en fonction des conditions physicochimiques
rencontrées dans le milieu traversé par les nanoparticules après injection dans le sous-sol
géologique. L'analyse des signaux fluorescents dans les fluides recueillis après diffusion
permet d'en déduire des informations sur les caractéristiques du gisement pétrolier.

15 ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

Il est bien connu dans l'art antérieur d'utiliser des traceurs pour obtenir des informations
sur un gisement pétrolier ou plus généralement sur une ressource d'un sous-sol géologique,
un gisement d'hydrocarbure, eau, gaz, huile ou pétrole. Des techniques utilisant par
20 exemple des traceurs avec des coefficients de partition différents ont été décrites. Le
principe est fondé notamment sur la chromatographie. L'un des traceurs interagit plus
spécifiquement avec certains fluides contenus dans la roche, par exemple, l'huile, et sa
diffusion sera freinée en présence d'huile. En quantifiant le retard de diffusion par rapport
à un traceur qui interagit peu ou pas du tout avec son environnement (traceur furtif), on en
25 déduit la quantité d'huile contenue dans le gisement.

Ces méthodes d'analyse peuvent être conduites à partir d'un seul puits (« Single Well
Tracer Test ») ou de deux puits, comprenant un puits d'injection et un puits de production.

30 Concernant l'état de la technique propre à de tels traceurs pour des eaux d'injection (fluide
de traçage) permettant de sonder des gisements pétroliers par diffusion entre un puits
d'injection et un puits de production, on peut citer les brevets US 4,231,426-B1 et
4,299,709-B1 qui divulguent des fluides traceurs aqueux comprenant de 0,01 à 10 % en
poids d'un sel de nitrate associé à un agent bactéricide.

35

Le brevet US 3 623 842 décrit une méthode de mesure d'une saturation en huile au
voisinage d'un puits (« Single Well Tracer Test ») consistant à injecter un premier traceur

partitionnant (eau/huile), celui-ci libérant un traceur furtif après un certain temps de diffusion dans le milieu poreux.

5 Le site de "Institute for Energy Technology" (IFE) met en ligne une présentation power point intitulée SIP 2007 – 2009 « *New functional tracers based on nanotechnology and*
radiotracer generators Department for Reservoir and Exploration Technology » (dernière
modification en date du 7 mars 2011). En particulier, ce document suggère l'utilisation de
nanoparticules modifiées en surface, à titre de traceur pour le contrôle des flux dans des
gisements pétroliers et des puits de pétrole et dans des études de procédés. Plus
10 précisément encore, cette présentation décrit également des traceurs fonctionnalisés
capables d'émettre un signal modulé en fonction des conditions physico-chimiques
traversées.

Dans un tout autre domaine, la demande de brevet français FR2867180-A1 décrit des
15 nanoparticules hybrides comprenant, d'une part, un cœur constitué d'un oxyde de terre
rare, éventuellement dopé avec une terre rare ou un actinide ou un mélange de terres rares
ou bien un mélange de terres rares et d'actinide et, d'autre part, un enrobage autour de ce
cœur, ledit enrobage étant constitué majoritairement de polysiloxane fonctionnalisé par au
moins un ligand biologique greffé par liaison covalente. Le cœur peut être à base Gd_2O_3
20 dopé par du Tb^{3+} ou par de l'uranium et l'enrobage de polysiloxane peut être obtenu en
faisant réagir un aminopropyltriéthoxysilane, un tétraéthylsilicate et de la triéthylamine.

Ces nanoparticules sont utilisées en tant que sondes pour la détection, le suivi, et la
quantification de systèmes biologiques.

25 On connaît par ailleurs une dizaine de familles de molécules adaptées et validées
actuellement comme traceur pour eaux d'injection dans des gisements pétroliers. Ces
familles de molécules sont par exemple les acides benzoïques fluorés ou les acides
naphtalènes sulfoniques.

30 Il est également connu que les objets fluorescents ont souvent une fluorescence étroitement
liées aux conditions physicochimiques rencontrées avec une très forte variation possible de
leurs spectres d'émission, leurs spectres d'excitation, leur durée de vie d'émission ou leurs
rendements quantiques.

35 Par exemple, certains composés présentent une émission ou une durée de vie d'émission
(temps de déclin de fluorescence) fortement dépendante de la température et sont ainsi

utilisés en mesure délocalisée de température (J. Lakowicz, « Principles of fluorescence spectroscopy », Springer 2006, page 216).

5 D'autres composés comme la fluorescéine et ses dérivées sont quant à eux très sensibles aux conditions de pH et peuvent avoir une intensité d'émission qui varie de plusieurs ordre de grandeur entre un pH acide et basique (N. Clonis, W.H. Sawyer, « Spectral properties of the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution », J. Fluorescence, 1996, 6, 147).

10 Ces variations peuvent être irréversibles ou réversibles en fonction des composés. Si l'utilisation de composés fluorescents comme traceur est connue, l'utilisation de la modification de fluorescence "irréversible" est généralement considérée comme un inconvénient pour l'interprétation des courbes de traçage et des quantifications.

15 Or, la dégradation du signal de fluorescence peut néanmoins donner des informations sur le milieu rencontré et pourrait alors être utilisé comme signal à "effet mémoire" des conditions rencontrées.

20 Dans le domaine biologique, quelques essais de modification de fluorescence liés à des effets mémoires ont été proposés : ils sont en relation avec la rencontre d'une biomolécule ou d'une cellule spécifique. On peut citer par exemple la demande de brevet US2010/0272651, il y est suggéré d'utiliser des traceurs fluorescents en relation avec des indicateurs pour la détermination de pharmacocinétiques ou biodistributions particulières au sein d'organismes.

25 Néanmoins, à ce jour, l'utilisation de signaux à « effet mémoire » dans le domaine pétrolier n'a jamais été décrite ni même suggérée.

30 De fait, les inventeurs ont du mettre au point de nouveaux traceurs présentant une fluorescence modifiée détectable par temps résolu (lié à l'émission de lanthanide en particulier), même en présence d'un fort bruit de fond lié aux composés organiques présents dans les différentes huiles.

PROBLEME TECHNIQUE ET OBJECTIFS A ATTEINDRE

35 Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants:

- proposer un nouveau procédé d'étude d'un milieu solide, par exemple un gisement pétrolier, par diffusion d'un liquide au travers dudit milieu solide, qui soit simple à mettre en œuvre et économique ;
- remédier aux inconvénients des traceurs pour eaux d'injection de gisements pétroliers selon l'art antérieur ;
- fournir des nanoparticules présentant un signal de fluorescence à effet mémoire, c'est-à-dire dont le spectre d'émission et/ou d'excitation est modifié en fonction des conditions physico-chimiques du milieu traversé ;
- fournir un nouveau fluide traceur comprenant ces nanoparticules utilisables notamment dans un procédé d'étude d'un milieu solide, par exemple un gisement pétrolier par diffusion dudit liquide au travers dudit milieu solide et récupération par le même puits par inversion du flux.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

- Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne en premier lieu un procédé d'étude d'un sous-sol géologique, tel qu'un gisement pétrolier, par diffusion d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- on injecte, dans le sous-sol à étudier, un liquide d'injection comprenant des nanoparticules:
 - de diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;
 - aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
 - dont une partie au moins est constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
 - et, dont le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprennent au moins une ou plusieurs entités fluorescentes susceptible(s) de produire au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, c'est-à-dire un signal de fluorescence modifié de manière irréversible en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées dans le sous-sol ;
 - on recueille le liquide d'injection ayant diffusé, à différents temps suivant la période d'injection;
 - et on détecte le ou les signaux fluorescents à effet mémoire émis par les nanoparticules en fonction du temps, l'analyse du ou des signaux fluorescents à effet mémoire détectés permettant d'en déduire des informations sur les conditions physico-chimiques du sous-sol géologique étudié, par exemple du gisement pétrolier.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, au moins une partie des nanoparticules comprend

- au moins un fluorophore organique, et,
 - au moins un fluorophore organométallique,
- la combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce que la nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire.

L'invention concerne également un fluide traceur utilisable notamment dans le procédé selon l'invention, et caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules :

- de diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;
- aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
- dont une partie au moins est constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
- et, dont le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprend au moins un fluorophore organique et au moins un fluorophore organométallique, la combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce que la nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, ledit signal étant détectable par fluorescence en temps résolu.

Dans un mode de réalisation spécifique, les nanoparticules sont capables d'émettre au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, et au moins un signal de fluorescence stable, c'est-à-dire qui ne varie pas en fonction des conditions physico-chimiques rencontrés ou dont la variation n'est pas irréversible.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Procédé d'étude d'un sous-sol géologique

Le sous-sol étudié (e.g. des roches) peut être de nature géologique variée. De préférence, il s'agit d'étudier un gisement sous-terrain d'hydrocarbures, et plus particulièrement un gisement pétrolier. Il s'agit en particulier de mesurer la proportion de pétrole et d'eau aux abords d'un puits ainsi que d'en caractériser les propriétés physico-chimiques tels que le pH ou le potentiel redox.

35 *Les nanoparticules:*

Les fluides d'injection utilisés dans le procédé selon l'invention comprennent des nanoparticules avec les caractéristiques suivantes :

- elles présentent un diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;

- elles sont aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
 - elles ont une partie au moins constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
 - le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprennent au moins une ou plusieurs entités fluorescentes susceptible(s) de produire au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, c'est-à-dire un signal de fluorescence modifié de manière irréversible en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées dans le sous-sol.
- 10 Ces nanoparticules sont détectables, c'est-à-dire que l'on peut identifier leur présence ou non dans le milieu au-delà d'une certaine concentration et que l'on peut même quantifier leur concentration dès lors qu'elles sont présentes dans le milieu.
- Ces nanoparticules sont aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin, qui
- 15 sédimente peu. Par exemple, cette suspension ne présente pas de précipitation ou d'agglomération avec le temps, e.g. après 6 mois à température ambiante.
- Suivant une modalité avantageuse de ce procédé, le cœur des nanoparticules contient au moins un matériau choisi dans le groupe comprenant : les semi-conducteurs, les métaux nobles (e.g. Au, Ag, Pt), les fluorures, les vanadates ou les oxydes de terres rares et leurs mélanges et/ou alliages; de préférence un lanthanide ; leurs alliages et leurs mélanges, et, plus préférentiellement encore, un lanthanide choisi dans le sous-groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, et leurs mélanges et/ou alliages.
- 25 Le cas échéant, les nanoparticules contiennent en outre, une matrice de préférence transparente, choisie dans le groupe de matériaux comprenant: silices, polysiloxanes, alumines, zircons, aluminates, aluminophosphates, oxydes métalliques (par exemple TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , ...) et leurs mélanges et/ou alliages, cette matrice incluant en son sein et/ou à sa surface:
- 30 i. des entités luminescentes choisies dans le groupe comprenant : les semi-conducteurs, les oxydes, les fluorures ou les vanadates de terres rares, les molécules fluorescentes organiques (de préférence la fluorescéine et/ou la rhodamine), les ions de métaux de transition, les ions de terres rares liés ou non à des molécules complexantes et/ou à des molécules
- 35 ii. éventuellement d'autres entités permettant une modification des propriétés de luminescence et choisies dans le groupe comprenant : particules de métal noble et leurs mélanges et/ou alliages;

iii. et les mélanges de ces entités (i) et (ii).

Les nanoparticules ont de préférence, une matrice fonctionnalisée à la surface, c'est à dire qui comporte des radicaux R greffés, de préférence par covalence, de préférence à base de

5 liaisons silanes Si-R en surface et issus:

- 10 i. de composés hydrophiles éventuellement chargés, de préférence des composés organiques hydrophiles, de masses molaires inférieures à 5 000 g/mol et, mieux encore inférieures à 450 g/mol, de préférence choisis parmi les composés organiques comportant au moins l'une des fonctions suivantes:
alcool, acide carboxylique, amine, amide, ester, éther-oxyde, sulfonate, phosphonate et phosphinate, et les mélanges de ces composés hydrophiles éventuellement chargés,
- 15 ii. de composés hydrophiles neutres, de préférence un polyalkylèneglycol, plus préférentiellement encore un polyéthylèneglycol, acide Diéthylène-TriaminePentaAcétique (DTPA), DTPA dithiolé (DTDTPA) ou un acide succinique, et les mélanges de ces composés hydrophiles neutres,
- iii. d'un ou plusieurs composés, de préférence de polymères, hydrophobes;
- iv. ou de leurs mélanges.

20 La matrice peut comprendre le cas échéant, d'autres matériaux, choisis dans le groupe constitué par les silices, les alumines, les zircones, les aluminates, les aluminophosphates, les oxydes métalliques, ou encore les métaux (exemple : Fe, Cu, Ni, Co...) passivés en surface par une couche du métal oxydé ou d'un autre oxyde et leurs mélanges et alliages.

25 Dans un mode de réalisation particulier, lesdites nanoparticules comprennent :

- un cœur constitué d'un métal noble ou d'un alliage de métaux nobles,
- une matrice comprenant (i) des polysiloxanes, (ii) un fluorophore organique, et (iii) un fluorophore organométallique, lesdits fluorophores étant liés de manière covalente aux polysiloxanes, ladite matrice étant fonctionnalisée à sa surface
- 30 pour former des liaisons silanes Si-R, lesdits radicaux -R étant constitués pour au moins 50%, de préférence au moins 75%, de composés hydrophiles neutres ou chargés, de préférence parmi des polyéthers ou des polyols, ou leurs mélanges.

35 Avantageusement, la matrice des nanoparticules comporte des radicaux -R greffés à raison d'au moins un radical R pour 10 nm² de surface et de préférence au moins un pour 1 nm².

Pour contrôler les interactions entre, d'une part, le milieu solide à étudier, à savoir par exemple le sous-sol géologique (e.g. roches) contenant le gisement pétrolier et, d'autre part, les nanoparticules, il est possible selon une disposition avantageuse de l'invention, d'ajuster la balance hydrophile lipophile et/ou le potentiel zêta de la matrice des nanoparticules en fonction du sous-sol à étudier.

Pour ce faire, par exemple, soit on prévoit une même charge de surface pour les nanoparticules et les roches du milieu solide, afin de créer une répulsion et limiter les interactions, soit on module les charges respectives pour que les nanoparticules et les roches du milieu solide interagissent de façon contrôlée et/ou spécifiques par rapport à certaines roches.

Les nanoparticules selon l'invention ont un diamètre moyen de préférence compris entre 20 nm et 100 nm, par exemple, compris entre 20 nm et 50 nm. Dans un mode de réalisation avantageux, les nanoparticules selon l'invention ont un indice de polydispersité inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, par exemple inférieur à 0,1.

La distribution de taille des nanoparticules est par exemple mesurée à l'aide d'un granulomètre commercial, tel qu'un granulomètre Malvern Zêta sizer Nano-S basé sur la PCS (Photon Correlation Spectroscopy). Cette distribution est caractérisée par un diamètre moyen et un indice de polydispersité.

Au sens de l'invention, par « diamètre moyen » on entend la moyenne harmonique des diamètres des particules. L'indice de polydispersité fait référence à la largeur de la distribution en taille dérivant de l'analyse des cumulants selon la norme ISO 13321:1996.

Une caractéristique essentielle du procédé d'étude selon l'invention réside dans l'utilisation de nanoparticules capables de produire un signal à effet mémoire.

Au sens de l'invention, on parle de signal fluorescent à effet mémoire, un signal dont les caractéristiques, par exemple l'intensité de fluorescence du spectre d'émission, du spectre d'excitation, la durée de vie d'émission ou les rendements quantiques, sont modifiées de manière irréversible en fonction de certaines conditions physico-chimiques rencontrées dans le sous-sol traversé. Ainsi, la nature et/ou l'intensité de l'altération du signal fluorescent permet d'en déduire certaines conditions physico-chimiques de l'environnement traversé.

Les conditions physico-chimiques étudiées incluent par exemple, la température du sous-sol, le pH, la teneur en hydrocarbure ou encore le potentiel redox du sous-sol traversé.

- 5 Dans un mode de réalisation avantageux, on utilisera des nanoparticules comprenant au moins une ou plusieurs entités fluorescentes permettant de produire au moins un signal de fluorescence à effet mémoire et une ou plusieurs entités fluorescente produisant un signal stable, c'est-à-dire, au contraire de l'effet mémoire, un signal qui n'est pas modifié de manière irréversible en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées. A titre
- 10 d'exemples d'entités fluorescentes produisant un signal stable, on peut citer les lanthanides ou d'autres entités dont la luminescence n'est pas sensible à l'environnement local du fait que les orbitales *f* mises en jeu sont peu disponibles pour interagir avec les éléments présents dans leur sphère de coordination et donc modifier leur propriétés de luminescence.
- 15 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, au moins une partie des nanoparticules comprend :
- i. au moins un fluorophore organique, et,
 - ii. au moins un fluorophore organométallique,
- la combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce que la
- 20 nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire.

Il est connu que le signal de fluorescence de certains fluorophores organiques est modifié de manière irréversible en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées par le traceur portant des fluorophores, et notamment en fonction du pH, de la température, et/ou

25 du potentiel redox.

A titre d'exemple de fluorophore organique susceptible d'être utilisé, en combinaison avec un fluorophore organométallique, pour obtenir un signal fluorescent à effet mémoire, on peut citer la fluorescéine (par exemple fluorescéine isothiocyanate FITC), la rhodamine

30 (par exemple Rhodamine B isothiocyanate RBITC) ou d'autres entités fluorescentes qui ont des spectres d'émission dans la même zone que la fluorescéine ou la rhodamine, par exemple les produits avec les dénominations commerciales Alexa Fluor, Cy Dyes, Atto, FluoProbes.

35 De préférence, les fluorophores organométalliques des nanoparticules sont choisis parmi les vanadates ou les oxydes de terres rares, ou leurs mélanges. Dans un mode de réalisation spécifique, ils sont choisis parmi les lanthanides, leurs alliages et leurs mélanges, liés à des molécules complexantes.

Dans un mode de réalisation préféré, les fluorophores organométalliques sont détectables par fluorescence résolue dans le temps. Les lanthanides liés à des molécules complexantes sont alors particulièrement préférés.

5

Les métaux de la série des lanthanides comprennent les éléments de numéros atomiques de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, on choisira les lanthanides dans le groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb et leurs mélanges et/ou alliages, liés à des molécules complexantes, et de préférence l'euprimum et le terbium.

10

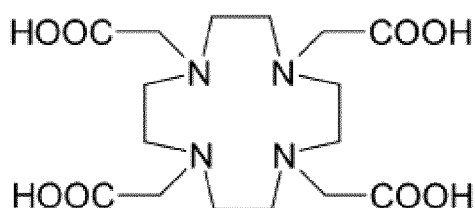
Par « molécules complexantes » ou « agent chélatant », on entend toute molécule capable de former avec un agent métallique, un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination.

15 Dans un mode de réalisation préféré, on choisira un agent complexant ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple au moins 8, et une constante de dissociation du complexe, pK_d , supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

20 Au sens de l'invention, par constante de dissociation pK_d , on entend la mesure de l'équilibre entre les ions à l'état complexé par les ligands et ceux libres dissociés dans le solvant. Précisément, c'est moins le logarithme en base 10 du produit de dissociation ($-\log(K_d)$), défini comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de l'état complexés à l'état ionique.

25 De tels agents complexants sont de préférence des molécules chélatantes polydentates choisies parmi les familles de molécules de type polyamines, polyacides carboxyliques et possédant un nombre de site potentiel de coordination élevée de préférence supérieur à 6, comme certains macrocycles.

30 Dans un mode de réalisation plus préféré, on choisira le DOTA, ou acide 1,4,7,10-tétrazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique, de formule suivante :



ou l'un de ses dérivés.

Par « agent cyclique », on entend une molécule organique, comportant au moins un cycle
5 ou hétérocycle aromatique, de préférence choisi parmi le benzène, la pyridine ou leurs
dérivés, et susceptibles d'amplifier le signal fluorescent émis par le fluorophore
organométallique et/ou le fluorophore organique, par exemple un agent complexant lié au
lanthanide. Ces agents cycliques, intéressants s'ils sont caractérisés par une forte
10 absorbance sont utilisés en particulier pour amplifier le signal fluorescent émis par les
fluorophores (effet d'antenne par transfert de l'excitation de l'agent vers le fluorophore).

L'agent cyclique peut être greffé de manière covalente soit directement aux polysiloxanes
de la matrice, soit au fluorophore organométallique et/ou organique.

15 Dans un mode de réalisation spécifique, les fluorophores organométalliques constitués
d'un lanthanide avec un agent complexant sont greffés aux polysiloxanes de la matrice des
nanoparticules de manière covalente via une fonction amide.

Fluorophore organique et fluorophore organométallique contenues dans une même
20 nanoparticule sont choisis de sorte à produire un signal de fluorescence à effet mémoire, de
préférence détectable par fluorescence en temps résolu.

Dans un mode de réalisation plus particulièrement préféré, les nanoparticules comprennent
au moins un fluorophore organique choisi parmi la fluorescéine ou l'un de ses dérivés et au
25 moins un fluorophore organométallique choisi parmi l'euporium (Eu) ou le terbium (Tb),
lié à un agent complexant.

Dans un autre mode de réalisation préféré, les nanoparticules comprennent au moins un
fluorophore organique choisi parmi la rhodamine ou l'un de ses dérivés, et au moins un
30 fluorophore organométallique choisi parmi Eu ou Tb, lié à un agent complexant.

Afin de multiplier les informations sur l'environnement étudié, le liquide d'injection peut
comprendre un mélange de nanoparticules, chaque type de nanoparticules étant caractérisé
par l'émission d'un ou plusieurs signaux de fluorescence spécifiques, et en ce que lesdits
35 signaux émis par chaque type de nanoparticules sont détectables par des moyens de
détection multiplex.

La détection multiplex permet d'analyser plusieurs signaux de fluorescence (caractérisées par exemple par des longueurs d'ondes différentes) en parallèle sur le même échantillon. Aussi, on utilisera des entités fluorescentes de longueurs d'onde d'émission et/ou d'excitation différentes selon chaque type de nanoparticules.

5

D'autres signaux émis par les nanoparticules peuvent également être détectés en parallèle, et par exemple des signaux détectables par analyse chimique, par ICP et/ou par analyse magnétique (température de transition magnétique, par exemple de Curie ou de Néel).

- 10 Afin d'augmenter encore le niveau d'information susceptible d'être recueilli, le liquide d'injection comprend au moins deux types de nanoparticules qui se distinguent par leur balance hydrophile/lipophile et/ou leur potentiel zêta, de sorte qu'une partie des nanoparticules présente un signal fluorescent retardé par rapport à l'autre partie des nanoparticules du fait de leur interaction avec le sous-sol. Ainsi, par exemple, des
- 15 nanoparticules interagissant avec certaines roches du sous-sol verront leur signal à effet mémoire plus fortement modulé par rapport aux nanoparticules interagissant peu ou pas du tout avec ces mêmes roches.

- Des nanoparticules utilisables dans le procédé de l'invention et de leur préparation sont
- 20 présentées dans les Exemples ci-dessous.

Méthodologie

- Dans une application préférée du procédé selon l'invention, on injecte le liquide
- 25 d'injection et on le recueille dans le même puits (le puits d'injection et le puits de production sont identiques) par inversion du flux du liquide injecté.

- Suivant une modalité remarquable du procédé selon l'invention, préalablement à l'analyse du liquide ayant diffusé, on concentre celui-ci, de préférence par filtration ou dialyse, et,
- 30 plus préférentiellement encore, par filtration tangentielle et de préférence par utilisation de membrane de seuils de coupures inférieurs à 300 kDa

- On peut mesurer la quantité de traceur dans le liquide ayant diffusé, par détection par fluorescence et/ou par analyse chimique et/ou par ICP et/ou par analyse magnétique
- 35 (température de transition magnétique, par exemple de Curie ou de Néel).

Suivant une variante pour la mesure de la quantité de traceur dans le liquide ayant diffusé, on procède au moins à une détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire

enclenchée la détection avec retard (e.g. quelques microsecondes) après une impulsion d'excitation sur une ou plusieurs entités fluorescentes contenues dans la nanoparticule et susceptible d'émettre un signal « stable », c'est-à-dire qui n'a pas été modulé de manière irréversible en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées.

5

On mesure le ou les signaux fluorescents à effet mémoire, de préférence en fonction du temps suivant l'injection, là encore, de préférence par fluorescence en temps résolu. En comparant le ou les signaux obtenus en fonction du temps par rapport à un signal stable, on en déduit les modifications induites par les conditions physico-chimiques rencontrées lors

10

de la diffusion du liquide d'injection au voisinage du puits.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention permet d'obtenir des informations sur les variations de température subies par le fluide traceur dans le sous-sol traversé. Dans un autre mode de réalisation particulier, on en déduit les variations de pH

15

dans le sous-sol traversé. Dans un autre mode de réalisation particulier, on en déduit le taux d'exposition à certains hydrocarbures.

Liquide d'injection (eaux) pour l'étude d'un milieu solide, à savoir e.g. un gisement pétrolier.

20

Selon un autre de ses objets, l'invention concerne un liquide d'injection (ou fluide traceur) dans un gisement pétrolier utilisable notamment dans le procédé défini supra, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules :

25

- de diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;
 - aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
 - dont une partie au moins est constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
 - et, dont le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprend au moins un fluorophore organique et au moins un fluorophore organométallique, la
- combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce

30

que la nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, ledit signal étant détectable par fluorescence en temps résolu.

Avantageusement, ce liquide comprend de l'eau et des nanoparticules (ou mélange de

35

nanoparticules) telles que définies ci-dessus.

Utilisation des nanoparticules

5 Selon un autre de ses objets, l'invention concerne une nouvelle utilisation des nanoparticules telles que définies ci-dessus comme traceurs dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier destinées à l'étude dudit gisement par diffusion de ces eaux d'injection au travers dudit gisement, en vue notamment d'évaluer les volumes de pétrole en réserve dans le gisement.

10 Selon une autre application, par exemple dans des méthodes d'exploration ou de prospection incluant la fracturation hydraulique, on peut cartographier l'historique de température des nanoparticules après diffusion au voisinage d'un puits d'injection puis en déduire la présence d'une ou plusieurs lignes de fracturation.

15 **EXEMPLES.**

Description des figures

20 ♦ La figure 1 montre les spectres d'émission des trois solutions selon la préparation 1 ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 330 nm (Fig. 1a), et 395 nm (Fig. 1b) mesurés avec un délai de 0.1 ms et un temps d'acquisition 5 ms

♦ La figure 2 montre le spectre d'émission des trois solutions selon la préparation 3 ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 285 nm (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms).

25 ♦ La figure 3 montre le spectre d'émission des deux solutions selon la préparation 2 ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 330 nm, (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms).

30 ♦ La figure 4 montre le spectre d'émission des trois solutions selon la préparation 4 ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 285 nm, (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms).

35 ♦ La figure 5 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour l'euporium à 615 nm des trois solutions selon la préparation 1 à différents pH (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms).

♦ La figure 6 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour l'euporium à 615 nm des deux solutions de nanoparticules selon la préparation 1 dans le DEG et un mélange DEG/eau (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms).

- 5 ♦ La figure 7 montre le spectre d'excitation des trois solutions de colloïdes préparées selon la préparation 1 ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde d'émission de 615 nm, délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms.

10 **Préparation 1. Solution colloïdale de nanoparticules avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivés de fluorescéine et des complexes (DTPA) d'euporium.**

Dans une bouteille de 10 mL, 200 mg d'acide diéthylènetriamine-pentaacétiquebis-anhydride (DTPABA), 0,130 mL d'APTES et 0,065 mL de triéthylamine
15 sont introduits avec 4 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) sous agitation vigoureuse. Après 24 heures, 200 mg d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté et le mélange est agité pendant 48 heures
Dans une bouteille de 2,5 mL, 20 mg de FITC (fluorescéine isothiocyanate) sont introduits avec 0,5 mL d'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) sous agitation vigoureuse. On homogénéise à température ambiante pendant 30 minutes. Dans un ballon de 500 mL, 36
20 mL de Triton X-100 (tensioactif), 36 mL de *n*-hexanol (co-tensioactif), 150 mL de cyclohexane (huile) et 21 mL de solution aqueuse contenant 9 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 16,7 mM, 9 mL de MES (Sodium 2-mercaptoéthanesulfonate) à 32,8 mM et 3 mL de NaBH_4 à 412 mM sont introduits sous agitation vigoureuse. Après 5 minutes, 0,400 mL de solution contenant la fluorescéine est ajoutée dans la microémulsion avec 1 mL de la solution
25 contenant le complexe d'euporium. Ensuite, 0,200 mL d'APTES et 1,5 mL de TEOS (tétraéthylorthosilicate) sont également ajoutés à la microémulsion.

La réaction de polymérisation de la silice est complétée par l'addition de 0,800 mL de NH_4OH après 10 minutes. On laisse la micromémulsion sous agitation pendant 24 h à
30 température ambiante.

Ensuite, 190 μL de Silane-gluconamide (N-(3-Triéthoxysilylpropyl)gluconamide) à 50% dans l'éthanol est ajouté à la microémulsion sous agitation à température ambiante.

Après 24 h, 190 μ L de Silane-gluconamide sont à nouveau ajoutés à la solution toujours sous agitation à température ambiante.

Après 24 h, la microémulsion est déstabilisée dans une ampoule à décanter par ajout d'un
5 mélange de 250 mL d'eau distillée et 250 mL d'isopropanol. La solution est laissée à décanter au moins 15 minutes et la phase inférieure contenant les particules est récupérée.

La solution colloïdale récupérée est ensuite placée dans un système de filtration tangentielle VIVASPIN® à 300 kDa et centrifugée à 4000 tr/min jusqu'à obtention d'un
10 taux de purification supérieur à 500.

La solution ainsi obtenue est alors filtrée à 0,2 μ m et diluée par 5 dans du DEG (diéthylèneglycol). La solution obtenue est composée de particules de taille moyenne 50,25 nm et d'indice de polydispersité 0,091 à très bonne stabilité colloïdale en milieu aqueux
15 salé (jusqu'à 100 g de sels/L)

Préparation 2 : Solution colloïdale de nanoparticules avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de rhodamine B et des complexes (DTPA) d'euprium.

20

La synthèse est similaire à celle décrite pour la préparation 1 à la différence que les 20 mg de fluorescéine isothiocyanate sont remplacées par 20 mg de rhodamine B isothiocyanate (RBITC). Le reste de la synthèse est identique. La solution ainsi obtenue est composée de particules de taille moyenne 48 nm et d'indice de polydispersité 0,072.

25

Préparation 3 : Solution colloïdale de nanoparticules avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de fluorescéine et des complexes (DTPA) de terbium.

30 La synthèse est similaire à celle décrite pour la préparation 1 à la différence que les 200 mg d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont remplacés par 200 mg de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le reste de la synthèse est identique. La solution ainsi obtenue est composée de particules de taille moyenne 43 nm et d'indice de polydispersité 0,069.

Préparation 4 : Solution colloïdale de nanoparticules avec un cœur d'or et une matrice de silice encapsulant des fluorophores organiques dérivées de rhodamine B et des complexes (DTPA) de terbium.

5

La synthèse est similaire à celle décrite pour la préparation 1 à la différence que les 20 mg de fluorescéine isothiocyanate sont remplacés par 20 mg de rhodamine B isothiocyanate (RBITC) et que les 200 mg d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont remplacés par 200 mg de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le reste de la synthèse est identique. La solution ainsi obtenue est composée de particules de
10 taille moyenne 46 nm et d'indice de polydispersité 0,073.

Résultats

**Exemple 1 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction de la
15 température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 1**

Trois échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la préparation 1 sont chauffés à 80°C respectivement pendant 0, 1 et 72 heures. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'émissions en
20 particuliers ceux en temps résolus. La figure 1 montre le spectre d'émission des trois solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 330 nm (Fig. 1a), et 395 nm (Fig. 1b). Les courbes de luminescence (fig. 1a) montrent une nette augmentation de l'intensité d'émission des particules (pic à 615 nm, spécifique de l'euporium) en relation avec le temps de traitement thermique à 80°C lorsque l'excitation
25 est réalisée à 330 nm, alors qu'à 395 nm aucune variation n'est observée (fig. 1b). Le rapport des pics d'émissions entre ces différentes excitations peut donc servir de sondes pour mesurer le temps d'exposition des particules à la température 80°C.

**Exemple 2 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction de la
30 température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 3**

Trois échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la préparation 3 sont chauffés à 80°C respectivement 0, 1 et 72 h. L'étude en fluorescence est

ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'émissions en particuliers ceux en temps résolu. La figure 2 montre le spectre d'émission des trois solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 285 nm.

- 5 Les courbes de luminescence montrent une nette augmentation de l'intensité d'émission des particules (pic à 550 nm, spécifique du terbium) en relation avec le temps de traitement thermique à 80°C. L'intensité des pics d'émissions peut donc servir de sondes pour mesurer le temps d'exposition des particules à la température 80°C, avec une augmentation de l'intensité en fonction du temps d'exposition.

10

Exemple 3 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction de la température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 2

- Deux échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la
15 préparation 2 sont chauffés à 80°C respectivement 0 et 1 h. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'émissions en particuliers ceux en temps résolu. La figure 3 montre le spectre d'émission des deux solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 330 nm.

- 20 Les courbes de luminescence montrent une nette diminution de l'intensité d'émission des particules (pic à 550 nm, spécifique du terbium) en relation avec le temps de traitement thermique à 80°C. L'intensité des pics d'émissions peut donc servir de sondes pour mesurer le temps d'exposition des particules à la température 80°C, avec une diminution de l'intensité en fonction du temps d'exposition.

25

Exemple 4 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction de la température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 4

- Trois échantillons de 10 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la
30 préparation 4 sont chauffés à 80°C respectivement 0, 1 et 72 h. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'émissions en particuliers ceux en temps résolu. La figure 4 montre le spectre d'émission des trois solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde excitation 285 nm.

Les courbes de luminescence montrent une nette diminution de l'intensité d'émission des particules (pic à 550 nm, spécifique du terbium) en relation avec le temps de traitement thermique à 80°C. L'intensité des pics d'émissions peut donc servir de sondes pour mesurer le temps d'exposition des particules à la température 80°C, avec une diminution

5 de l'intensité en fonction du temps d'exposition.

Exemple 5 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction du pH de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 1

10 Trois échantillons de 1 mL de solutions colloïdales de nanoparticules sont obtenus selon la préparation 1 et dispersés dans 10 mL de solution aqueuse ramenée par un mélange soude/acide chlorhydrique à un pH respectivement de 1, 5 et 12. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'émissions en particuliers ceux en temps résolu. La figure 5 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour

15 l'euporium à 615 nm des trois solutions à ces différents pH ambiante.

Les courbes de luminescence montrent une nette augmentation du spectre d'excitation des particules en relation avec l'augmentation de pH. L'intensité des pics d'émissions (ou excitation) peut donc servir de sondes pour mesurer le pH d'exposition des particules.

20

Exemple 6 : Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction de la nature su fluide de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 1

Deux échantillons de 5 mL de solutions colloïdales de nanoparticules sont obtenus selon la

25 préparation 1 et dispersées respectivement dans 5 mL d'eau et dans 5 mL de DEG. Les deux solutions sont ensuite chauffées à 80°C pendant 3 jours. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'excitations en particuliers ceux en temps résolu. La figure 6 montre le spectre d'excitation à une émission fixée pour l'euporium à 615 nm des deux solutions.

30

Les courbes de luminescence montrent une nette dégradation du spectre d'excitation des particules en relation avec la teneur croissante en eau. L'intensité des pics d'émissions (ou

excitation) peut donc servir de sondes pour mesurer le taux d'exposition des particules à des teneurs en eau différents.

Exemple 7: Détection d'un signal fluorescent à effet mémoire en fonction des variations de température de l'environnement utilisant des nanoparticules selon la préparation 1

Trois échantillons de 1 mL de solutions colloïdales de nanoparticules obtenus selon la préparation 1 sont mélangées à 9 mL d'eau sont chauffés pendant 1 h à respectivement 60, 80 et 100°C. L'étude en fluorescence est ensuite réalisée et indique une forte variation des spectres d'excitation en particuliers ceux en temps résolu. La figure 7 montre le spectre d'excitation des trois solutions ramenées à température ambiante avec comme longueur d'onde d'émission de 615 nm.

Les courbes de luminescence montrent une nette variation de l'intensité d'excitation de la composante à 330 nm des particules en relation avec la température du traitement. L'intensité des pics d'excitation peut donc servir de sondes pour mesurer la température d'exposition des particules, avec une diminution de l'intensité en fonction de la température d'exposition.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'étude d'un sous-sol géologique, tel qu'un gisement pétrolier, par diffusion d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- on injecte, dans le sous-sol à étudier, un liquide d'injection comprenant des nanoparticules:
 - de diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;
 - aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
 - dont une partie au moins est constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
 - et, dont le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprennent au moins une ou plusieurs entités fluorescentes susceptibles de produire au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, c'est-à-dire un signal de fluorescence modifié en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées dans le sous-sol ;
 - on recueille le liquide d'injection ayant diffusé, à différents temps suivant la période d'injection;
 - et on détecte le ou les signaux fluorescents à effet mémoire émis par les nanoparticules en fonction du temps, l'analyse du ou des signaux fluorescents à effet mémoire détectés permettant d'en déduire des informations sur les conditions physico-chimiques du sous-sol géologique étudié, par exemple du gisement pétrolier.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide d'injection est recueilli par le puits d'injection en inversant le flux du fluide après injection et diffusion.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une partie des nanoparticules comprend
- i. au moins un fluorophore organique, et,
 - ii. au moins un fluorophore organométallique,
- la combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce que la nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le fluorophore organométallique est choisi parmi les ions de terres rares liés à un agent complexant, de préférence parmi les lanthanides liés à un agent complexant.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit liquide d'injection comprend un mélange de nanoparticules, chaque type de nanoparticules étant caractérisé par l'émission d'un ou plusieurs signaux fluorescents spécifiques, et en ce que lesdits signaux émis par chaque type de nanoparticules sont détectables par des moyens de détection multiplex.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le ou les signaux fluorescents à effet mémoire sont détectés par fluorescence en temps résolu.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matrice des nanoparticules comporte des radicaux R greffés par covalence à base de liaisons silanes Si-R en surface et issus:
- i. de composés hydrophiles chargés, de préférence des composés organiques hydrophiles de masses molaires inférieures à 5 000 g/mol et, mieux encore inférieures à 450 g/mol, de préférence choisies parmi les composés organiques comportant au moins l'une des fonctions suivantes: alcool, acide carboxylique, amine, amide, ester, éther-oxyde, sulfonate, phosphonate et phosphinate, et les mélanges de ces composés hydrophiles chargés,
 - ii. de composés hydrophiles neutres, de préférence un polyalkylèneglycol, plus préférentiellement encore un polyéthylèneglycol, acide DiéthylèneTriamine-PentaAcétique (DTPA), DTPA dithiolé (DTDTPA) ou un acide succinique, et les mélanges de ces composés hydrophiles neutres,
 - iii. d'un ou plusieurs composés hydrophobes;
 - iv. ou de leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le liquide d'injection comprend au moins deux types de nanoparticules qui se distinguent par leur balance hydrophile/lipophile et/ou leur potentiel zêta, de sorte qu'une partie des nanoparticules présente un signal fluorescent retardé par rapport à l'autre partie des nanoparticules du fait de leur interaction avec le sous-sol.

- 5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'au moins une partie des nanoparticules a une balance hydrophile/lipophile et/ou le potentiel zêta ajusté de sorte à ne pas interagir avec le milieu du sous-sol dans lequel elles diffusent et au moins une autre partie des nanoparticules a une balance hydrophile/lipophile et/ou un potentiel zêta ajusté de sorte à interagir avec des roches spécifiques du sous-sol.
- 10 10. Fluide traceur utilisable notamment dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules :
- de diamètre moyen compris entre 20 et 200 nm;
 - aptes à former une suspension colloïdale stable en milieu salin;
 - dont une partie au moins est constituée d'un cœur et, le cas échéant d'une matrice enrobant le cœur;
 - 15 • et, dont le cœur et/ou, le cas échéant, la matrice, comprend au moins un fluorophore organique et au moins un fluorophore organométallique, la combinaison des deux types de fluorophores étant choisie de sorte à ce que la nanoparticule produise au moins un signal de fluorescence à effet mémoire, ledit signal étant détectable par fluorescence en temps résolu.
- 20 11. Fluide traceur selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit fluorophore organométallique est choisi parmi les ions de terres rares liés à un agent complexant.
- 25 12. Fluide traceur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les ions de terres rares sont choisis dans le groupe des lanthanides constitués par Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb et leurs mélanges et/ou alliages.
- 30 13. Fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en qu'au moins une partie des nanoparticules comprend au moins un fluorophore organique choisi parmi la fluorescéine et au moins un fluorophore organométallique comprenant un lanthanide choisi parmi l'euporium ou le terbium, ledit lanthanide étant lié à un agent complexant.
- 35 14. Fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en qu'au moins une partie des nanoparticules comprend au moins un fluorophore organique choisi parmi la rhodamine ou l'un de ses dérivés et au moins un

fluorophore organométallique choisi parmi l'euporium ou le terbium lié à un agent complexant.

- 5 15. Fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que l'agent complexant est choisi dans le groupe constitué par le DTPA, le DOTA et leurs dérivés.
- 10 16. Utilisation d'un fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans l'étude d'un gisement d'hydrocarbure, par exemple un gisement pétrolier.
- 15 17. Utilisation d'un fluide traceur selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans un procédé d'exploration ou de prospection d'un gisement d'hydrocarbure comprenant une étape de fracturation hydraulique, pour la cartographie des lignes de fractures.

1/4

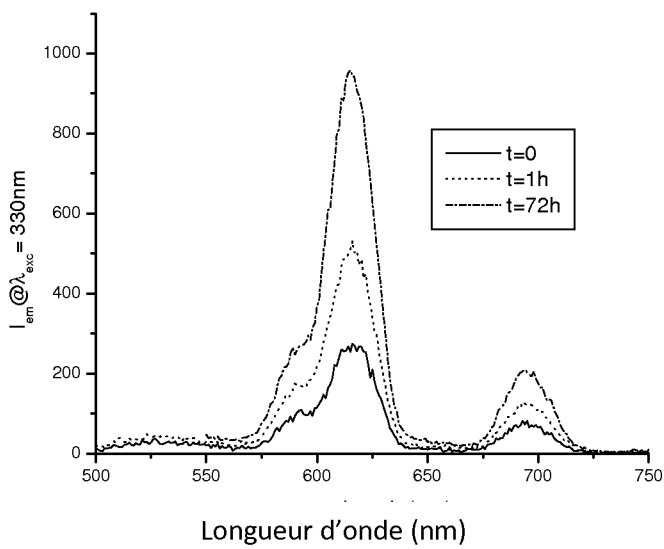


Figure 1a

5

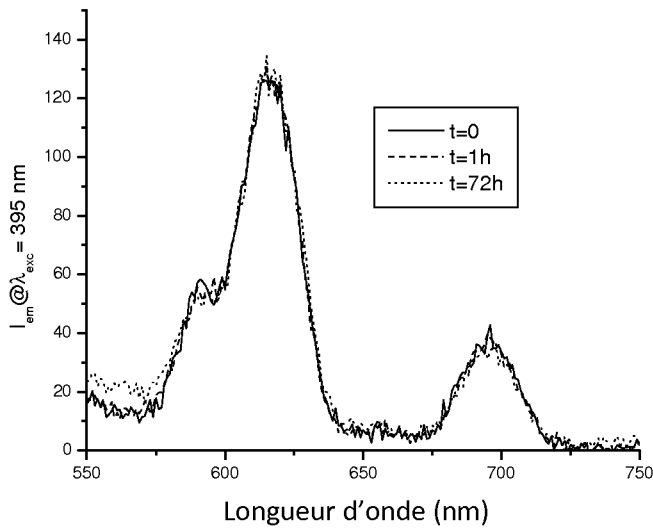


Figure 1b

10

15

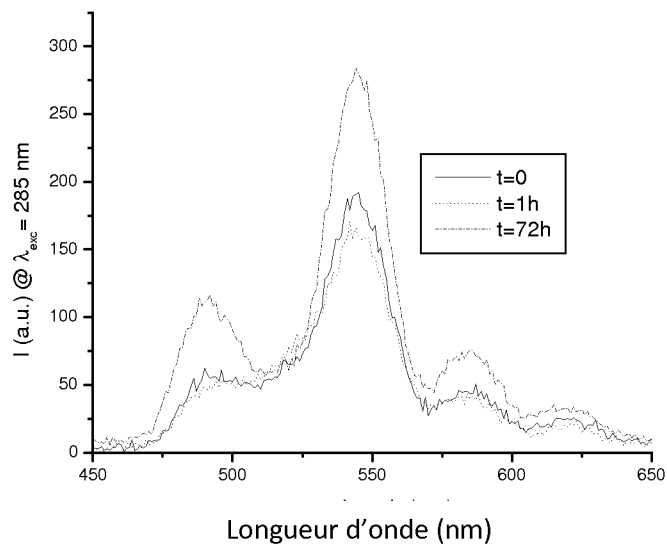


Figure 2

5

10

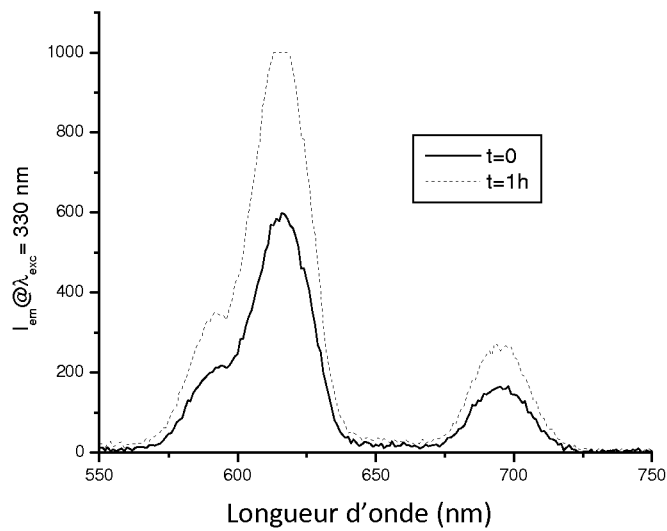


Figure 3

15

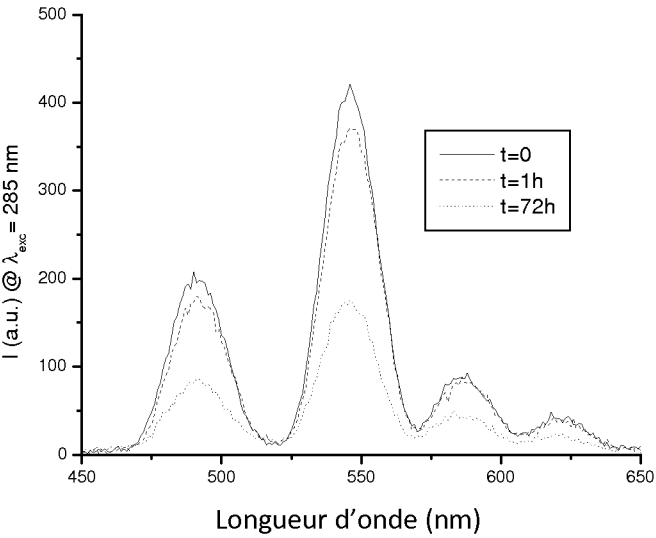
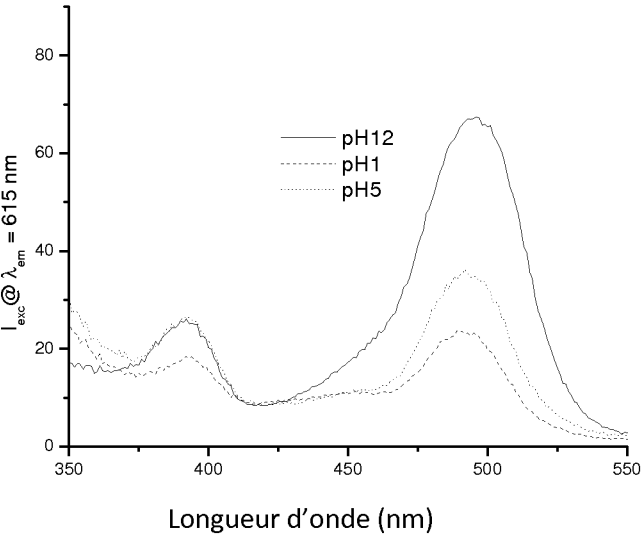


Figure 4

5



10 Figure 5

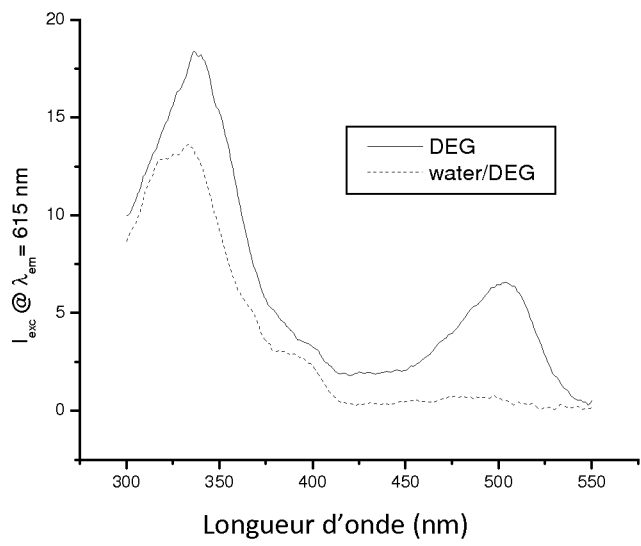
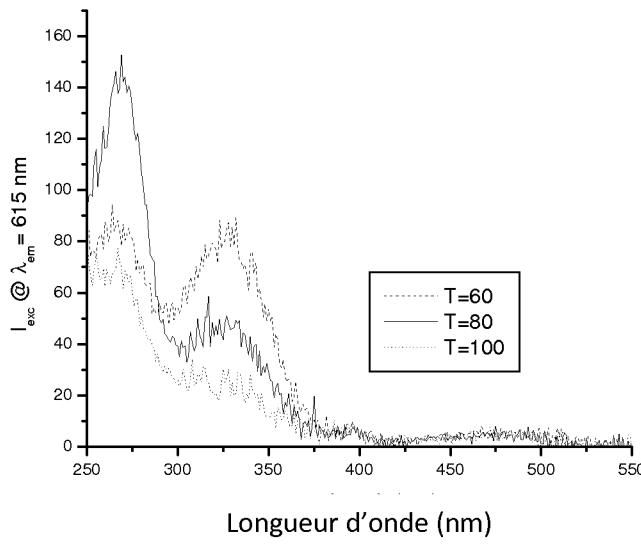


Figure 6

5



10 Figure 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/062084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/58 C09K8/70 E21B47/10
ADD.

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)

C09K E21B A61K

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INSTITUTE FOR ENERGY TECHNOLOGY: "New functional tracers based on nanotechnology and radiotracer generators", INTERNET CITATION, 17 September 2007 (2007-09-17), pages 1-23, XP002588385, Retrieved from the Internet: URL: http://www.ife.no/departments/reservoir_and_exploration_tech/files/nanostrategi-rele2007-2009/fss_download/Attachmentfile[retrieved on 2010-07-14] cited in the application the whole document	1,2,5-9
A	FR 2 922 106 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON I ETA [FR] UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]) 17 April 2009 (2009-04-17) claims ----- -/-	10-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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

20 September 2012

Date of mailing of the international search report

28/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/062084

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/102023 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; GREEN DARRELL [GB]; STUBBS DAVID [GB]) 13 September 2007 (2007-09-13) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/062084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2922106	A1	17-04-2009	CA 2702919 A1 30-04-2009
			CN 101827614 A 08-09-2010
			EP 2200659 A2 30-06-2010
			FR 2922106 A1 17-04-2009
			JP 2011500652 A 06-01-2011
			US 2011027375 A1 03-02-2011
			WO 2009053644 A2 30-04-2009

WO 2007102023	A1	13-09-2007	AT 484651 T 15-10-2010
			AU 2007222221 A1 13-09-2007
			BR PI0708570 A2 31-05-2011
			CA 2636988 A1 13-09-2007
			CN 101384794 A 11-03-2009
			DK 1991759 T3 10-01-2011
			EA 200870324 A1 30-12-2008
			EP 1991759 A1 19-11-2008
			NZ 569759 A 30-03-2012
			US 2009025470 A1 29-01-2009
			WO 2007102023 A1 13-09-2007
			ZA 200806458 A 25-11-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/062084

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K8/58 C09K8/70 E21B47/10 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) C09K E21B A61K		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	INSTITUTE FOR ENERGY TECHNOLOGY: "New functional tracers based on nanotechnology and radiotracer generators", INTERNET CITATION, 17 septembre 2007 (2007-09-17), pages 1-23, XP002588385, Extrait de l'Internet: URL: http://www.ife.no/departments/reservoir_and_exploration_tech/files/nanostrategie2007-2009/fss_download/Attachmentfile [extrait le 2010-07-14] cité dans la demande le document en entier -----	1,2,5-9
A	FR 2 922 106 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON I ETA [FR] UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]) 17 avril 2009 (2009-04-17) claims ----- -/--	10-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 septembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/09/2012
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 Zimpfer, Emmanuel

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	WO 2007/102023 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; GREEN DARRELL [GB]; STUBBS DAVID [GB]) 13 septembre 2007 (2007-09-13) le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/062084

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2922106	A1	17-04-2009	CA 2702919 A1	30-04-2009
			CN 101827614 A	08-09-2010
			EP 2200659 A2	30-06-2010
			FR 2922106 A1	17-04-2009
			JP 2011500652 A	06-01-2011
			US 2011027375 A1	03-02-2011
			WO 2009053644 A2	30-04-2009

WO 2007102023	A1	13-09-2007	AT 484651 T	15-10-2010
			AU 2007222221 A1	13-09-2007
			BR PI0708570 A2	31-05-2011
			CA 2636988 A1	13-09-2007
			CN 101384794 A	11-03-2009
			DK 1991759 T3	10-01-2011
			EA 200870324 A1	30-12-2008
			EP 1991759 A1	19-11-2008
			NZ 569759 A	30-03-2012
			US 2009025470 A1	29-01-2009
			WO 2007102023 A1	13-09-2007
			ZA 200806458 A	25-11-2009
