

(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  
19 juin 2014 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/091144 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
E21B 47/10 (2012.01) C09K 11/08 (2006.01)  
E21B 47/11 (2012.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/053019

(22) Date de dépôt international :  
10 décembre 2013 (10.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1261855 11 décembre 2012 (11.12.2012) FR

(71) Déposant : TOTAL SA [FR/FR]; 2 Place Jean Millier La  
Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : AGENET, Nicolas; CSTJF Avenue Larri-  
bau, F-64000 Pau (FR). PERRIAT, Pascal; 11 Rue  
Constantine, F-69001 Lyon (FR). CROWTHER, Nicolas;  
Nano-H SAS Parc d'activité GVIO 2 place de l'Europe, Bâ-  
timent A, F-38070 Saint-quentin Fallavier (FR). MARTI-  
NI, Matteo; 13 Rue de rempart d'Ainay, F-69002 Lyon  
(FR). TILLEMENT, Olivier; 305 Rue des fours, F-69270  
Fontaines Saint-martin (FR). BRICHART, Thomas; 4  
Rue Ruplinger, F-69004 Lyon (FR).

(74) Mandataires : FLEURANCE, Raphaël et al.; 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
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), 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 :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : FLUORESCENT TRACERS FOR MARKING OILFIELD INJECTION WATERS

(54) Titre : TRACEURS FLUORESCENTS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS

(57) Abstract : The field of said invention is that of the exploration and use of oil deposits. More specifically, said invention relates to a method for studying geological subsoil, preferably an oil deposit, by propagating an injection liquid into said subsoil, the injection liquid including at least one water-soluble fluorescent tracer, said tracer consisting of a metal complex. The invention also relates to the use of a fluorescent metal complex as a water-soluble tracer, in the injection waters of an oil deposit.

(57) Abrégé : Le domaine de cette invention est celui de l'exploration et de l'exploitation de gisements pétroliers. Plus précisément, cette invention concerne un procédé d'étude d'un sous-sol géologique, de préférence un gisement pétrolier, par propagation d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, le liquide d'injection comprenant au moins un traceur fluorescent soluble en phase aqueuse, ledit traceur consistant en un complexe métallique. L'invention concerne également l'utilisation d'un complexe métallique fluorescent comme traceur soluble en phase aqueuse dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier.



WO 2014/091144 A2

## TRACEURS FLUORESCENTS POUR LE MARQUAGE D'EAUX D'INJECTION DE CHAMPS PETROLIERS

### 5 DOMAINE DE L'INVENTION

Le domaine de cette invention est celui de l'exploration et de l'exploitation de gisements pétroliers.

- 10 Plus précisément, cette invention concerne la mise au point de traceurs pour suivre le mouvement de fluides injectés dans un sous-sol géologique, en particulier un gisement pétrolier. Les fluides injectés se propagent à travers un milieu solide géologique qui constitue le sous-sol. En suivant le parcours des fluides injectés, il est possible d'étudier ce milieu solide. Dans le cadre d'un gisement pétrolier, l'objectif est notamment de contrôler
- 15 les flux entre un ou des puits d'injection et un ou des puits de production et/ou d'évaluer les volumes de pétrole en réserve et d'eau dans le gisement. In fine, le suivi des fluides injectés peut permettre d'optimiser l'exploration et l'exploitation pétrolière.

### ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

20

- Il est bien connu dans l'exploitation pétrolière d'un gisement, que le plus souvent, on n'extraît pas plus de la moitié, voire moins, du pétrole présent à l'origine dans le gisement. La récupération par les moyens primaires, c'est-à-dire l'utilisation de l'énergie d'extraction résultant de gaz ou de liquides présents dans le sous-sol sous l'effet d'une certaine pression
- 25 dans le gisement, permet seulement d'extraire de faibles pourcentages du pétrole total présent dans le gisement. Pour compléter cette récupération primaire, on procède à une récupération dite secondaire : elle consiste à mettre en œuvre ce que l'on dénomme une production par « poussée d'eau » (« *water drive* » selon la terminologie anglo-saxonne) ou « injection d'eau » (« *water flooding* » selon la terminologie anglo-saxonne), c'est-à dire
- 30 en injectant de l'eau à un endroit du gisement dans un puits appelé « puits d'injection », de manière à pousser le pétrole du gisement hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé « puits de production ».

- Pour connaître le comportement de l'eau d'injection, il est connu d'y ajouter des traceurs
- 35 aisément détectables dans le liquide. Ces traceurs permettent de suivre l'eau d'injection. La mesure de la quantité de traceur au niveau des puits de production permet de connaître le volume et la répartition du fluide d'injection dans la formation.

En outre, l'interaction traceur/pétrole peut permettre de déterminer la proportion des liquides du réservoir que constitue le gisement pétrolier. C'est l'un des paramètres les plus importants qui peut être déterminé par l'utilisation de tels traceurs, puisque ce paramètre permet, d'une part, d'ajuster le programme d'injection d'eau, et d'autre part, d'évaluer la  
5 quantité de pétrole restant à produire.

Dès lors que le fluide contenant le traceur a été détecté au(x) puits de production, le procédé d'étude permettant l'analyse, le contrôle et la récupération optimisée de pétrole, nécessite que la concentration en traceur dans le fluide produit en sortie soit mesurée  
10 continuellement ou non, de manière à pouvoir tracer des courbes de concentration en traceurs en fonction du temps ou en fonction du volume de fluide produit.

Les traceurs dans les eaux d'injection pour gisements pétroliers permettent également de détecter des aberrations dans les débits provoqués par des différentiels de pression dans le gisement, qui sont provoqués par des facteurs autres que l'injection d'eau et qui dégradent  
15 les performances.

Pour que le traceur soit utilisable dans ces eaux d'injection pour l'optimisation de la récupération de pétrole, il est préférable qu'il réponde aux spécifications suivantes :

- 20 - économique ;
- pouvant être détecté qualitativement et quantitativement aisément, quels que soient les matériaux présents dans le fluide en sortie du puits de production. Par exemple, une solution aqueuse de chlorure de sodium ne peut être utilisée comme traceur car la plupart des champs pétrolifères contiennent de l'eau de mer et donc du chlorure de sodium  
25 en quantité substantielle, de sorte que la détection de chlorure de NaCl utilisé comme traceur serait particulièrement difficile ;
- compatible avec les fluides naturellement présents dans le gisement, et avec la roche pétrolifère en elle-même, ainsi qu'avec les fluides injectés dans le gisement, tels que les eaux d'injection ;
- 30 - conservatif, c'est-à-dire non aisément absorbable dans le milieu solide traversé ou éliminable du fluide de traçage, puisque, dans la technique analytique utilisée, on détermine la concentration en traceur dans les fluides produits en sortie et on la compare avec celle des fluides injectés dans le(s) puits d'injection ;
- résistant à la contamination bactérienne, aux hautes températures et hautes  
35 pressions existant dans les gisements pétroliers ;
- pouvant interagir ou non avec l'environnement du gisement, à savoir les milieux géologiques pétrolifères ou non ;

- disponibles en grand nombre, avec des signaux différents pour des détections simultanées possibles, par exemple dans plusieurs puits d'injection, ou des essais de traçages successifs dans le temps.

- 5 Pour pouvoir déterminer la quantité de pétrole contenue dans le gisement pétrolier, le traceur peut de préférence en outre être partitionnant, c'est-à-dire soluble dans la phase aqueuse et dans la phase huileuse en des proportions différentes. Le coefficient de partage du traceur entre la phase aqueuse et la phase huileuse peut être déterminé expérimentalement.

10

Concernant l'état de la technique propre à de tels traceurs pour des eaux d'injection permettant de sonder des gisements pétroliers par propagation entre un puits d'injection et un puits de production, on peut citer les brevets US 4,231,426 et US 4,299,709 qui divulguent des fluides traceurs aqueux comprenant de 0,01 à 10 % en poids d'un sel de  
15 nitrate associé à un agent bactéricide choisi parmi les composés aromatiques, par exemple benzène, toluène et xylène.

20

La demande de brevet canadien CA 2 674 127 A1 est relative à un procédé consistant à utiliser un isotope naturel du carbone 13 pour l'identification de percée précoce des eaux d'injection dans des puits de pétrole.

25

Par ailleurs, il existe 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 naphthalène-sulfoniques.

30

Les molécules traceurs connues et utilisées ont une signature chimique/radioactive spécifique. Ces traceurs connus peuvent se détecter avec une grande sensibilité mais présentent néanmoins trois inconvénients majeurs :

- leur quantification réclame un processus assez complexe et cher, et ne peut se faire que dans un centre spécialisé, souvent éloigné des sites de production ;
- ces molécules peu nombreuses ne permettent pas d'effectuer un multi-marquage ou des marquages répétés ;
- certains de ces marqueurs connus sont voués à disparaître en raison de leur impact  
35 négatif sur l'environnement.

En outre, le site de "*Institute for Energy Technology*" (IFE) a mis en ligne une présentation intitulée SIP 2007 – 2009 « *New functional tracers based on nanotechnology and*

*radiotracer generators Department for Reservoir and Exploration Technology* ». En particulier, ce document suggère l'utilisation de nanoparticules modifiées en surface comme support pour des traceurs chimiques, par exemple des composés fluorescents. Toutefois, la préparation de tels traceurs requiert plusieurs étapes de synthèse : formation  
5 de la nanoparticule, traitement physique et/ou chimique et fonctionnalisation.

Dans ce contexte, la présente invention vise à remédier aux inconvénients des traceurs pour eaux d'injection de gisements pétroliers selon l'art antérieur.

10 Un des objectifs de la présente invention est de proposer un nouveau procédé d'étude d'un sous-sol géologique, par exemple un gisement pétrolier, par propagation d'un liquide au travers dudit sous-sol géologique, qui soit simple à mettre en œuvre et économique. En particulier, on souhaite que les traceurs soient eux-mêmes simples à produire et économiques. Toutefois, on souhaite simultanément que ces nouveaux traceurs possèdent  
15 des propriétés avantageuses de l'art antérieur, notamment :

- que ces traceurs soient éco-compatibles pour être utilisés dans des eaux d'injection de gisements pétroliers, c'est-à-dire que leur rejet dans l'environnement soit acceptable d'un point de vue écologique ;
- que ces traceurs soient stables sur le plan physique, chimique et biologique dans  
20 les milieux solides géologiques que constituent les gisements pétroliers ;
- que ces traceurs soient aisément détectables, et qu'ils possèdent de préférence une sensibilité et/ou une facilité de détection substantiellement améliorée par rapport aux traceurs connus jusqu'à ce jour ;
- que ces traceurs soient éventuellement partitionnants, pour déterminer la quantité  
25 de pétrole contenue dans un gisement ;
- que ces traceurs émettent éventuellement plusieurs signaux différents, pour réaliser une multi-détection et multiplier les analyses au cours du temps ou de l'espace.

### 30 **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, de préférence un gisement pétrolier, par propagation d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, caractérisé en ce qu'il comprend  
35 les étapes suivantes :

- i. on injecte, dans le sous-sol à étudier, un liquide d'injection comprenant au moins un traceur fluorescent soluble en phase aqueuse, ledit traceur comprenant un complexe métallique ;

- ii. on recueille le liquide d'injection s'étant propagé, à différents temps suivant la période d'injection;
- iii. et on détecte le ou les signaux fluorescents émis par le traceur fluorescent dans le liquide d'injection recueilli.

5

L'invention porte également sur l'utilisation d'un complexe métallique fluorescent comme traceur soluble en phase aqueuse dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquelles sont destinées à l'étude dudit gisement par propagation au travers de celui-ci, en vue notamment de contrôler les flux entre un puits d'injection et un puits de production et/ou d'évaluer les volumes de pétrole en réserve dans le gisement.

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert que les complexes métalliques fluorescents pouvaient avantageusement être utilisés comme traceurs dans les eaux d'injection de gisements pétroliers. En particulier, ces nouveaux traceurs se sont révélés être conservatifs, c'est-à-dire non aisément absorbables dans le milieu solide traversé ou éliminables du fluide de traçage. Ces traceurs peuvent avantageusement suivre parfaitement les eaux d'injection dans leur propagation au travers des sous-sols géologiques, tout particulièrement des gisements pétroliers, sans présenter d'interaction avec le sous-sol géologique traversé, spécifiquement sans attraction ni répulsion.

Alternativement, ces traceurs peuvent être conçus de manière à ce que leurs interactions avec le milieu géologique traversé soient contrôlables à dessein. En outre, ces traceurs peuvent être partitionnants.

## 25 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1A** représente le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) en considérant la raie d'émission à 545 nm et la **figure 1B** représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 229 nm du traceur DOTA(Tb) préparé selon l'exemple 1.

La **figure 2A** représente le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) en considérant la raie d'émission à 615 nm et la **figure 2B** représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 394 nm du traceur DOTA-GA(Eu) préparé selon l'exemple 2.

La **figure 3A** représente le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) en considérant la raie d'émission à 615 nm et la **figure 3B** représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 394 nm du traceur DOTA<sup>Et</sup>(Eu) préparé selon l'exemple 3.

Les **figures 4A** et **4B** représentent des courbes de perméation comparatives entre un traceur de référence (tracé clair) et le DOTA(Tb) préparé selon l'exemple 1 (tracé foncé ; ▲ : émission à 545 nm ; ◆ : émission à 490 nm). En abscisse, le volume écoulé. En ordonnée, l'absorption ou la fluorescence, normalisée aux valeurs initiales.

Les **figures 5A** et **5B** représentent des courbes de perméation comparatives entre un traceur de référence (tracé clair) et le DOTA-GA(Eu) préparé selon l'exemple 2 (tracé foncé ; ▲ : émission à 616 nm ; ◆ : émission à 593 nm). En abscisse, le volume écoulé. En ordonnée, l'absorption ou la fluorescence, normalisée aux valeurs initiales.

La **figure 6** représente des courbes de perméation comparatives entre un traceur de référence (tracé clair) et le DOTA<sup>Et</sup>(Eu) préparé selon l'exemple 3 (tracé foncé ; ▲ : émission à 615 nm ; ◆ : émission à 595 nm). En abscisse, le volume écoulé. En ordonnée, l'absorption ou la fluorescence, normalisée aux valeurs initiales.

La **figure 7** représente les spectres d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) à 392 nm du traceur DOTA<sup>Et</sup>(Eu) préparé selon l'exemple 3, dilué dans de l'eau de production (tracé foncé) et après mise en contact avec une phase huileuse (tracé clair).

## DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet un procédé d'étude d'un sous-sol géologique, de préférence un gisement pétrolier, mettant en œuvre un traceur fluorescent soluble en phase aqueuse.

Le traceur de la présente invention permet de produire un ou plusieurs signaux de fluorescence détectables. De préférence, le signal fluorescent produit est stable dans le temps et est peu influencé par les conditions physico-chimiques de l'environnement traversé (par exemple températures, pH, compositions ioniques, solvants, conditions redox...).

Contrairement à certains traceurs décrits dans l'art antérieur, le traceur fluorescent selon l'invention est soluble en phase aqueuse. Cela signifie que ce traceur est capable de se dissoudre dans l'eau en formant un mélange homogène. Le traceur ne forme donc pas de suspension, comme peut le faire un composé particulaire. De préférence, le traceur selon l'invention ne comprend pas de support solide non soluble. En particulier, le traceur selon l'invention ne comprend pas de nanoparticules. Par nanoparticule, on entend en particulier les particules solides dont le diamètre moyen est compris entre 20 nm et 100 nm. Les nanoparticules peuvent être classiquement à base de silice, ou bien de tout autre matériau solide, par exemple les alumines, les zircons, les aluminates, les aluminophosphates, les oxydes métallique, les métaux et leurs mélanges. Tout particulièrement, le traceur selon l'invention ne comprend pas de nanoparticules comprenant un cœur constitué essentiellement de métal et d'une matrice à base de polysiloxane.

Le signal fluorescent émis par le traceur est avantageusement dû à un complexe métallique. Ce complexe métallique comprend au moins un cation métallique et au moins un agent complexant, appelé également ligand, formant une ou plusieurs liaisons chimiques avec le cation. Le traceur fluorescent peut comprendre un complexe métallique ou un mélange de plusieurs complexes métalliques différents, avec des métaux différents et/ou des agents complexants différents. L'utilisation d'un complexe métallique fluorescent est avantageuse par rapport à l'utilisation d'un composé organique fluorescent car la fluorescence émise par un composé organique est difficile à différencier de la fluorescence des fluorophores organiques naturellement présents dans le sous-sol géologique. L'utilisation d'un complexe métallique fluorescent permet au contraire de détecter facilement le signal fluorescent émis par le traceur dans le liquide d'injection recueilli.

Selon un mode de réalisation préféré, le traceur fluorescent selon l'invention est constitué d'un complexe métallique, ledit complexe métallique étant constitué d'un cation métallique et d'un agent complexant.

30

Le métal dudit complexe métallique est de préférence choisi dans le groupe constitué par les terres rares, le vanadium et leurs mélanges. On désigne par « terres rares » l'ensemble constitué par le scandium, l'yttrium et les lanthanides. De façon très préférée, le métal du complexe métallique du traceur est un lanthanide. Les métaux de la série des lanthanides sont les éléments de numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, on choisira les lanthanides dans le groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

35



Par « agent complexant », on entend toute molécule capable de former avec un cation métallique un complexe. Un même cation métallique peut être complexé par un ou par plusieurs agents complexants. Lorsque le complexe métallique comprend plusieurs agents complexants, ceux-ci peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques. L'agent complexant peut être monodentate, bidentate, tridentate, quadridentate, ou avoir cinq sites de coordination ou plus.

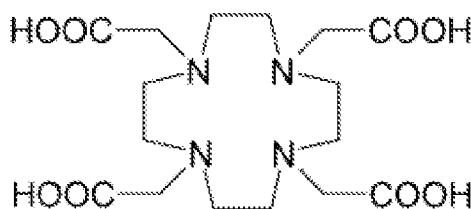
Dans un mode de réalisation préféré, on choisira un agent complexant ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple au moins 8.

10

Avantageusement, l'agent complexant est choisi de façon à ce que le complexe métallique ait une constante de dissociation  $pK_d$  supérieure à 10 et de préférence supérieure à 15. Au sens de l'invention, on entend par « constante de dissociation » la valeur de la constante d'équilibre entre le cation métallique à l'état complexé par l'agent complexant, et le cation métallique et l'agent complexant libres dissociés dans le solvant. Précisément, c'est l'opposé du logarithme de 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 complexé à l'état ionique.

L'agent complexant est de préférence une molécule chélatante polydentate choisie parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique, et possédant un nombre de sites de coordination élevé, de préférence supérieur à 6. Il s'agit de préférence de molécules cycliques.

Dans un mode de réalisation plus préféré, l'agent complexant dudit complexe métallique selon l'invention est l'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique, de formule suivante :



couramment appelé DOTA, ou l'un de ses dérivés.

Parmi les dérivés du DOTA, on peut par exemple citer le DOTA-GA (acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-

triyl)triacétique) et le DOTAEt (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate de tétraéthyle).

5 Dans un mode de réalisation préféré, le complexe métallique du traceur selon l'invention est un lanthanide, de préférence Tb, Eu ou Gd, complexé par DOTA ou l'un de ses dérivés.

10 L'agent complexant du complexe métallique selon l'invention peut éventuellement être fonctionnalisé par un ou plusieurs groupes -R, lesdits groupes -R étant pour au moins 50% d'entre eux, de préférence au moins 75% d'entre eux, des groupes hydrophobes. Cette fonctionnalisation peut avantageusement moduler les interactions du traceur fluorescent selon l'invention avec son environnement, en particulier avec les sels présents dans l'eau d'injection, avec des phases huileuses et avec les roches du milieu géologique.

15 De préférence, lesdits groupes -R sont pour au moins 50% d'entre eux, de préférence au moins 75% d'entre eux, des groupes alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement fluorés.

20 En outre, un agent cyclique peut être greffé de manière covalente à l'agent complexant du complexe métallique selon l'invention. Par « agent cyclique », on entend une molécule organique comportant au moins un cycle ou hétérocycle aromatique, de préférence choisi parmi le benzène, la pyridine ou leurs dérivés, et susceptible d'amplifier le signal fluorescent émis par le traceur fluorescent.

25 Le traceur fluorescent selon l'invention peut être utilisé pour étudier un sous-sol géologique, et de préférence un gisement pétrolier.

Ledit traceur est de préférence utilisé en solution dans un liquide d'injection. L'utilisation d'un liquide d'injection dans un gisement pétrolier, caractérisé en ce qu'il comprend un traceur comme défini ci-avant peut également être un objet de l'invention.

30 Le liquide d'injection est de préférence une solution aqueuse couramment appelée « eau d'injection ». Il peut s'agir d'eau pure ou d'eau contenant des minéraux. De préférence, l'eau d'injection pour l'étude d'un gisement pétrolier est essentiellement constituée par de l'eau produite par ledit gisement. Cela permet avantageusement d'éviter des problèmes de compatibilité entre l'eau d'injection et la nature du gisement pétrolier. La concentration en traceur dans le liquide d'injection peut être déterminée par l'homme du métier en tenant compte du volume total d'eau présent dans le gisement pétrolier, à analyser, de la dispersivité du milieu, de la connectivité hydraulique entre le puits d'injection et le ou les puits de production, et la limite de quantification de la méthode d'analyse. De préférence,

35

le traceur est injecté avec la quantité minimale d'eau et dans le temps le plus court pour obtenir une injection ponctuelle d'un point de vue temporel.

5 Les liquides d'injection peuvent comprendre, outre les traceurs fluorescents, les éléments suivants : des tensioactifs, des petits polymères hydrophiles, des polyalcools (par exemple du diéthylène-glycol), des sels et autres molécules classiquement utilisées en injection pétrolière.

10 Dans l'étape i) du procédé selon l'invention, un liquide d'injection comprenant au moins un traceur fluorescent tel que décrit ci-avant est injecté dans un sous-sol géologique. L'injection peut être faite par un puits couramment appelé « puits d'injection ». Le liquide d'injection est injecté à une température et un débit compatible avec ledit sous-sol et avec les équipements de pompage en surface.

15 Le liquide d'injection est alors amené à se propager dans le sous-sol géologique.

Dans l'étape ii) du procédé selon l'invention, le liquide d'injection s'étant propagé est recueilli à différents temps suivant la période d'injection. La récupération du liquide d'injection peut être faite par un puits différent du puits d'injection, couramment appelé  
20 « puits de production ».

Enfin, dans l'étape iii) du procédé selon l'invention, on détecte le ou les signaux fluorescents émis par le traceur fluorescent dans le liquide d'injection recueilli.

25 Préalablement à l'analyse du liquide s'étant propagé, et bien que cela complique le procédé selon l'invention, il est possible de concentrer le liquide s'étant propagé, par exemple au moyen d'une chromatographie.

De préférence, on cherche à détecter le ou les signaux fluorescents émis par le traceur.  
30 Dans un mode de réalisation préféré, pour mesurer la quantité de traceurs dans le liquide s'étant propagé, on privilégie une détection par fluorescence en temps résolu.

La méthode de détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire enclenchée avec retard après excitation (i.e. quelques microsecondes), est par exemple décrite dans l'article  
35 « Ultrasensitive Bioanalytical Assays Using Time-Resolved Fluorescence Detection », *Pharmac. Ther.* Vol. 66, pp. 207-235, 1995. Cette méthode permet d'éliminer une grande partie de la luminescence intrinsèque au milieu solide étudié et de ne mesurer que celle relative à l'objet traçant.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un complexe métallique fluorescent comme traceur soluble en phase aqueuse dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquelles sont destinées à l'étude dudit gisement par propagation au travers de celui-ci. Les complexes métalliques peuvent être tels que décrits ci-dessus.

Cette utilisation peut avoir plusieurs objectifs. D'une part, elle peut servir à contrôler les flux entre un puits d'injection et un puits de production. D'autre part, si le complexe métallique est partitionnant, l'utilisation peut servir à évaluer les volumes de pétrole en réserve dans le gisement.

## EXEMPLES

### 15 **Procédé de Préparation 1 : Préparation de traceurs DOTA(Tb)**

L'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique (DOTA) a été acheté chez Sigma-Aldrich et utilisé tel quel.

20 Une masse de 11,73 g de DOTA a été pesée et insérée dans un récipient de 1 litre. Un volume de 900 mL d'eau distillée a été ajouté et la solution a été agitée pendant 24 h. Une masse de 8,96 g de  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a ensuite été ajoutée à la solution et le volume total a été porté à 990 mL. Le pH a alors été fixé à  $6,0 \pm 0,1$  à l'aide de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution a alors été placée, dans son récipient fermé, dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pour 24 h. Au  
25 bout de 24 h, la solution a été sortie de l'étuve et laissée pour refroidir à température ambiante. Après 24 h, le pH de la solution a été à nouveau fixé à  $6,0 \pm 0,1$ . La solution a été à nouveau placée à l'étuve pour 24 h. Cette opération a été répétée de nombreuses fois jusqu'à ce que le pH ne varie plus après 48 h à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ . La solution est enfin complétée à 1 L.

30

Les **figures 1A et 1B** représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission du traceur DOTA(Tb) ainsi préparé. Les spectres ont été réalisés avec un délai de 0,1 ms. Ces données montrent que le traceur présente une bonne propriété de fluorescence en temps résolu.

35

**Procédé de Préparation 2 : Préparation de traceur DOTA-GA(Eu)**

L'acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétrazacyclo dodécane-1,4,7-triyl)triacétique (DOTA-GA) a été acheté chez CheMatech S.A.S. et a été utilisé tel quel.

Une masse de 10,54 g de DOTA-GA a été pesée et insérée dans un récipient de 1 litre. Un volume de 900 mL d'eau distillée a été ajouté et la solution a été agitée pendant 24 h. Une masse de 7,33 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a ensuite été ajoutée à la solution et le volume total a été porté à 990 mL. Le pH a alors été fixé à  $6,0 \pm 0,1$  à l'aide de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution a alors été placée, dans son récipient fermé, dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pour 24 h. Au bout de 24 h, la solution a été sortie de l'étuve et laissée pour refroidir à température ambiante. Après 24 h, le pH de la solution a été à nouveau fixé à  $6,0 \pm 0,1$ . La solution a été à nouveau placée à l'étuve pour 24 h. Cette opération a été répétée de nombreuses fois jusqu'à ce que le pH ne varie plus après 48 h à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ . La solution est enfin complétée à 1 L.

Les **figures 2A et 2B** représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission du traceur DOTA-GA(Eu) ainsi préparé. Les spectres ont été réalisés avec un délai de 0,1 ms. Ces données montrent que le traceur présente une bonne propriété de fluorescence en temps résolu.

**Procédé de Préparation 3 : Préparation de traceur DOTAEt(Eu)**

Le 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétrazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate de tétra éthyle (DOTAEt) a été acheté chez CheMatech S.A.S. et a été utilisé tel quel.

Une masse de 979 mg de DOTAEt a été pesée et insérée dans un récipient de 1 litre. Un volume de 900 mL d'eau distillée a été ajouté et la solution a été agitée pendant 24 h. Une masse de 662 mg de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a ensuite été ajoutée à la solution et le volume total a été porté à 990 mL. Le pH a alors été fixé à  $6,0 \pm 0,1$  à l'aide de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution a alors été placée, dans son récipient fermé, dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pour 24 h. Au bout de 24 h, la solution a été sortie de l'étuve et laissée pour refroidir à température ambiante. Après 24 h, le pH de la solution a été à nouveau fixé à  $6,0 \pm 0,1$ . La solution a été à nouveau placée à l'étuve pour 24 h. Cette opération a été répétée de nombreuses fois jusqu'à ce que le pH ne varie plus après 48 h à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ . La solution est enfin complétée à 1 L.

Les **figures 3A et 3B** représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission du traceur DOTAEt(Eu) ainsi préparé. Les spectres ont été réalisés avec un délai de 0,1 ms. Ces données montrent que le traceur présente une bonne propriété de fluorescence en temps résolu.

5

### **Test de perméation**

Une cartouche permettant à un fluide de percoler à travers une carotte cylindrique de roche poreuse dans le sens longitudinal, sans perte de fluide par le côté de celle-ci, a été fabriquée comme décrit ci-dessous.

10

La carotte cylindrique, deux bouchons de même diamètre spécialement usinés pour permettre le vissage de raccords, des tubes en PVC transparent, un patron en PTFE, de la colle Araldite et un tube de joint silicone commercial ont été utilisés.

15

Un des deux bouchons a été enfoncé dans le patron, fixé avec la silicone, puis laissé sécher pendant 30 minutes. La colle Araldite a été préparée dans une coupelle en aluminium, puis la carotte a été placée sur le bouchon et collée. Le tout a été laissé sécher quelques minutes. La procédure a été répétée avec le bouchon du dessus. Le tube PVC a été découpé à la longueur correspondante, puis de la silicone a été mise sur la base du tube et le tube a été retourné sur le patron. Le tout a été placé à l'étuve à 50°C pendant ½ heure.

20

Le volume de résine époxy a été déterminé en tenant compte du phénomène d'imbibition dans la roche (volume équivalent à 0,4 cm de diamètre de la colonne). La résine époxy était composée à 70% d'une base de résine (Epon 828 – Miller-Stephenson Chemical Company, Inc) et à 30% d'un durcisseur (Versamid 125 – Miller-Stephenson Chemical Company, Inc). Dans un gobelet plastique à usage unique, la résine a été mélangée avec le durcisseur pendant 10 minutes, puis le mélange a été placé à 50°C pendant 40 à 50 minutes jusqu'à obtention d'un mélange transparent et fluide. Le mélange a alors été versé lentement le long du tube PVC, puis laissé à température ambiante pendant deux heures. L'ensemble a ensuite été placé à 70°C pendant deux heures, puis laissé refroidir à température ambiante.

25

30

Une solution d'eau de mer synthétique est composée d'eau minérale (contenant 35 ppm de SiO<sub>2</sub> dissous) dans laquelle sont dissous les sels suivants :

35

| Sels                            | Concentration (g/L) |
|---------------------------------|---------------------|
| NaCl                            | 24,80               |
| KCl                             | 0,79                |
| MgCl <sub>2</sub>               | 5,25                |
| CaCl <sub>2</sub>               | 1,19                |
| NaHCO <sub>3</sub>              | 0,10                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4,16                |

A cette solution, une quantité connue d'iodure de potassium a été ajoutée – l'ion iodure ayant un comportement de traceur idéal pour les tests de perméation – de manière à se trouver à une concentration de 1 g/L en KI. L'ensemble est dégazé par agitation vive sous vide pendant 5 à 10 minutes.

Des traceurs selon l'invention ont été préparés selon les exemples décrits ci-dessus. Les solutions de traceurs obtenues ont été diluées dans la solution d'eau de mer synthétique 100 fois pour les traceurs obtenus selon les exemples 1 et 2, et 300 fois pour les traceurs obtenus selon l'exemple 3.

Le montage de test de perméation comprend une pompe à double seringues permettant de fixer un débit compris entre 1 et 1000 mL par heure, typiquement entre 20 et 100 mL/h. Celle-ci dirige un fluide vers une cartouche contenant la roche poreuse. Le fluide percole à travers celle-ci, la pression différentielle de part et d'autre de la roche est suivie par un capteur. Le fluide est enfin dirigé vers un collecteur de fractions.

Dans ces fractions, il a été mesuré d'une part l'absorption UV à  $\lambda = 254$  nm du fluide. Celle-ci était très faible lorsque le fluide ne contenait pas d'iodure, et devenait importante en présence de celui-ci. L'absorption UV permettait donc de suivre la perméation du traceur idéal. D'autre part, il a été mesuré la fluorescence des fractions dans des conditions qui permettent de détecter le(s) traceur(s) fluorescent(s) présent(s). Cette technique permet donc de suivre la perméation des traceurs fluorescents.

La roche avait les caractéristiques suivantes :

Type : Bentheimer

Nature du matériau : grès, avec argiles (< 5%).

Dimensions : 5 cm de diamètre ; 12,5 cm de longueur

Perméabilité : 800 mD environ

Porosité : 20 %

Traceurs utilisés : préparés selon les exemples 1, 2 ou 3.

Le débit imposé par la pompe était de 60 mL/h. Les fractions collectées en sortie de roche étaient d'un volume de 5 mL.

- 5 Les **figures 4 (A et B), 5 (A et B) et 6** montrent les courbes de perméation des traceurs préparés respectivement selon les exemples 1, 2 et 3 en comparaison avec le contrôle KI (traceur idéal). Les résultats de perméation montrent que les complexes métalliques selon l'invention peuvent être aisément utilisés comme traceurs dans des eaux d'injection. On observe en effet une très bonne corrélation entre les traceurs fluorescents selon l'invention et le traceur idéal pris en référence (KI). En particulier, un taux de passage des traceurs fluorescents supérieur à 99% est obtenu avec un écart moyen par rapport au traceur idéal inférieur à 10%.

#### **Test de partitionnement**

15

Le traceur préparé selon l'exemple 3 a été dilué 100 avec de l'eau de production d'un champ pétrolier. Le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) à 392 nm de ce traceur a été enregistré.

- 20 Un volume de 5 mL de cette solution a été mis en contact avec 5 mL de pétrole issu de ce même champ pétrolier. Le mélange a été agité par retournements manuels réguliers. La phase aqueuse de ce mélange a été prélevée après 24 h. Le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms) à 392 nm de ce traceur a de nouveau été enregistré.

25

Les deux spectres d'émission sont comparés sur la **figure 7**. La baisse d'intensité du signal d'émission des traceurs après mise en contact avec le pétrole démontre le caractère partitionnant du traceur.

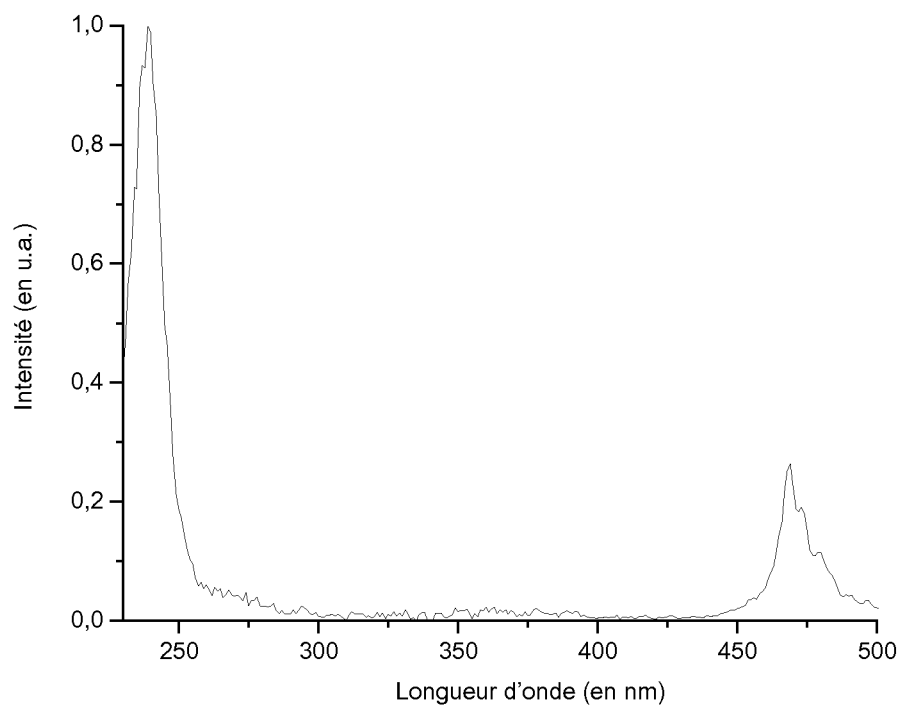
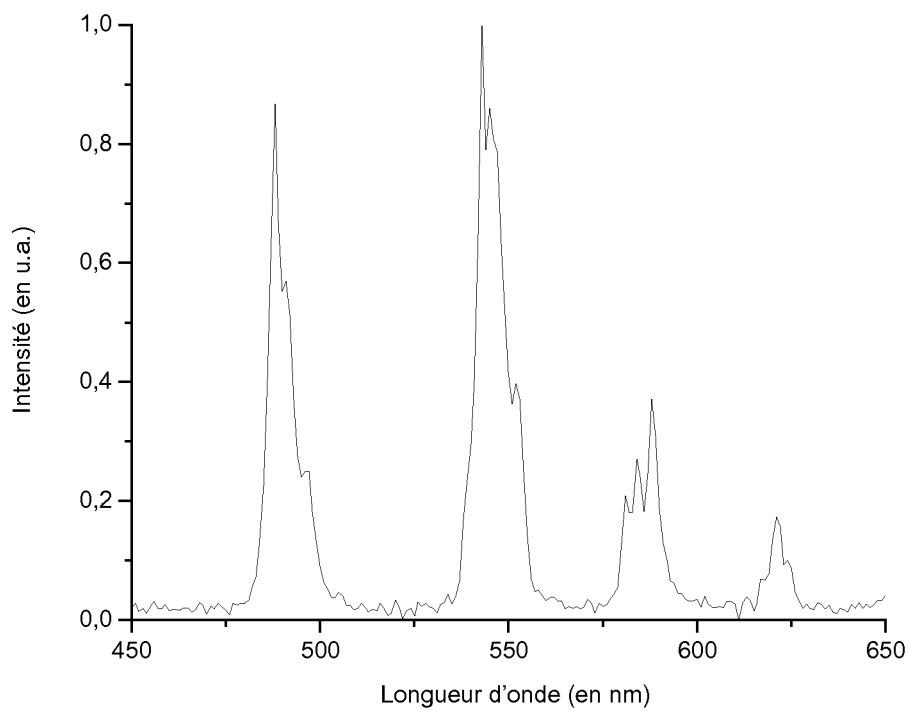


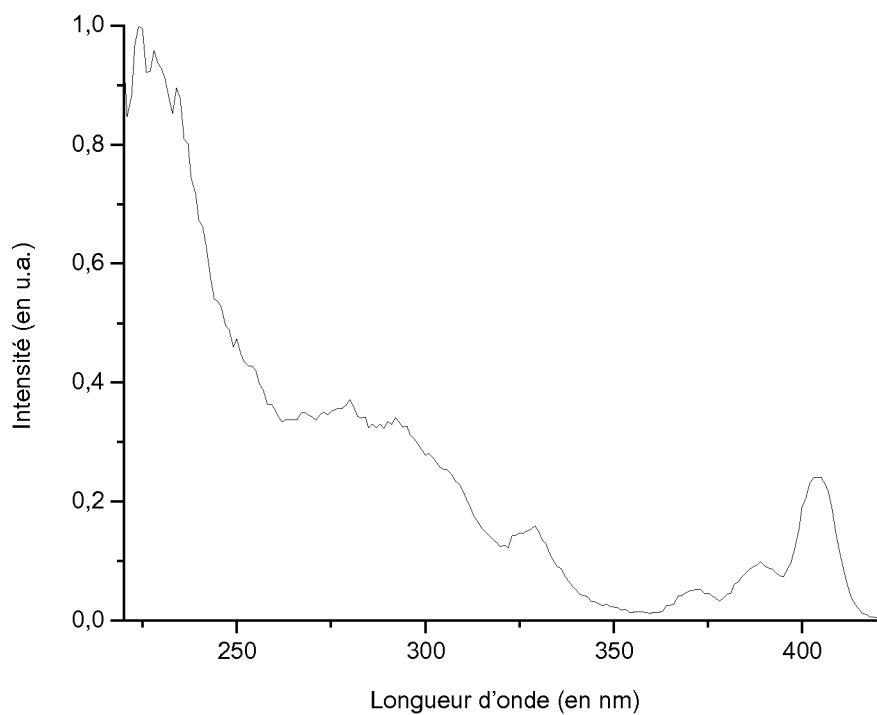
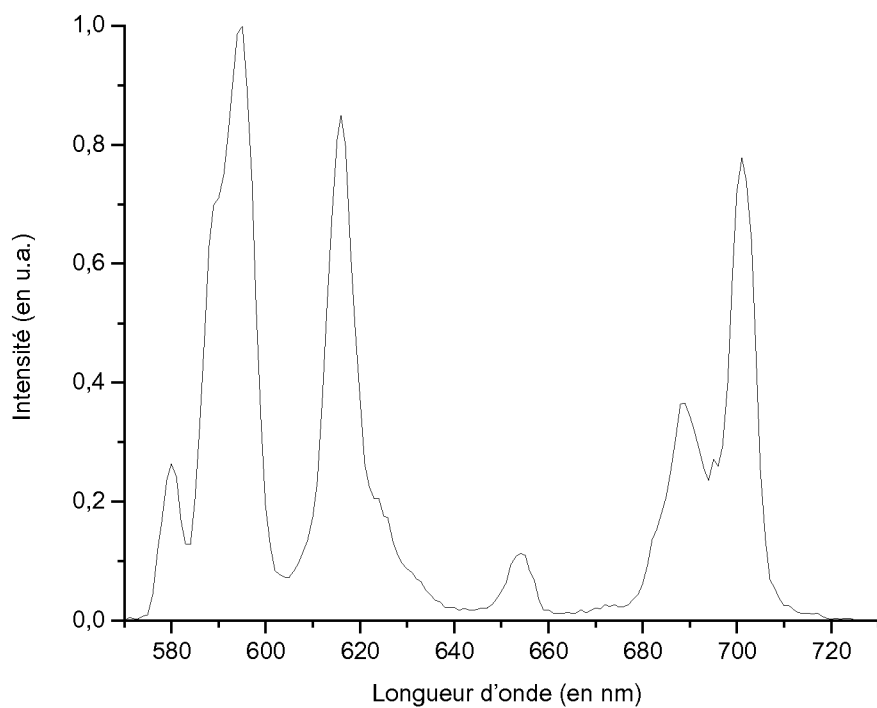
**REVENDICATIONS**

1. Procédé d'étude d'un sous-sol géologique, de préférence un gisement pétrolier, par propagation d'un liquide d'injection dans ledit sous-sol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
  - i. on injecte, dans le sous-sol à étudier, un liquide d'injection comprenant au moins un traceur fluorescent soluble en phase aqueuse, ledit traceur consistant en un complexe métallique ;
  - ii. on recueille le liquide d'injection s'étant propagé, à différents temps suivant la période d'injection;
  - iii. et on détecte le ou les signaux fluorescents émis par le traceur fluorescent dans le liquide d'injection recueilli.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit complexe métallique comprend un cation métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par les terres rares, le vanadium et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal est un lanthanide.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit complexe métallique comprend un agent complexant qui a une coordinance d'au moins 6, de préférence d'au moins 8.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent complexant dudit complexe métallique est le DOTA ou l'un de ses dérivés.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent complexant est fonctionnalisé par un ou plusieurs groupes -R, lesdits groupes -R étant pour au moins 50% d'entre eux, de préférence au moins 75% d'entre eux, des groupes hydrophobes.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits groupes -R sont pour au moins 50% d'entre eux, de préférence au moins 75% d'entre eux, des groupes alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.
8. Utilisation d'un complexe métallique fluorescent comme traceur soluble en phase aqueuse dans des eaux d'injection d'un gisement pétrolier, lesquelles sont destinées à l'étude dudit gisement par propagation au travers de celui-ci.

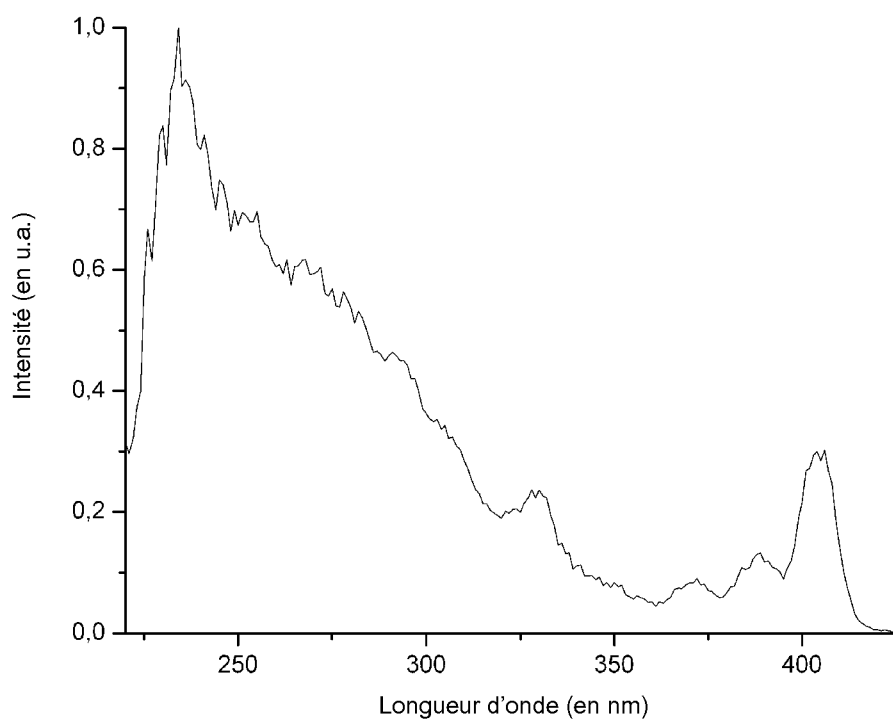
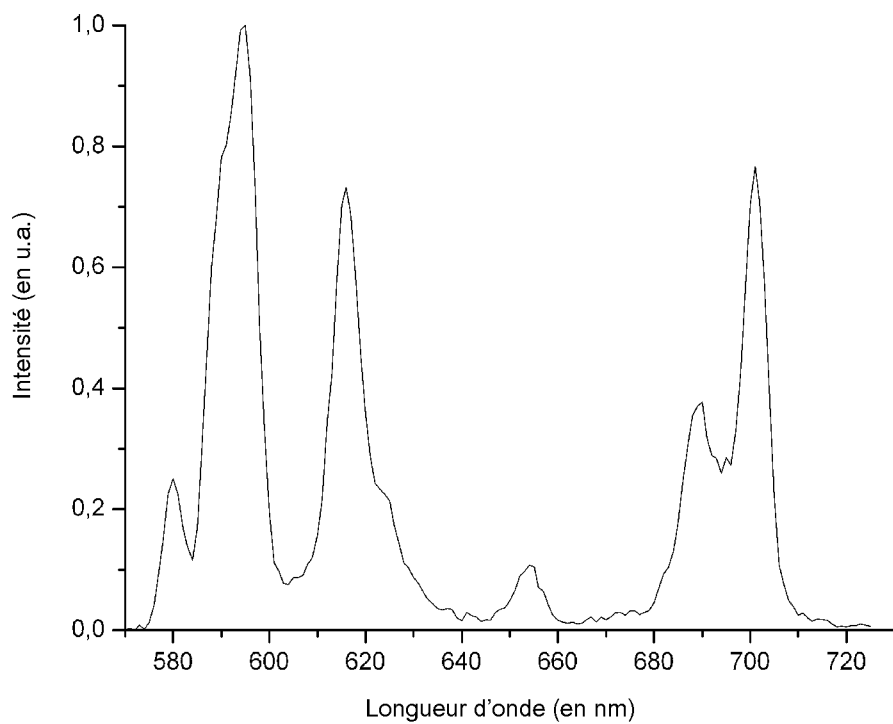
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle vise à contrôler les flux entre un puits d'injection et un puits de production.
10. Utilisation selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisée en ce qu'elle  
5 vise à évaluer les volumes de pétrole en réserve dans le gisement.

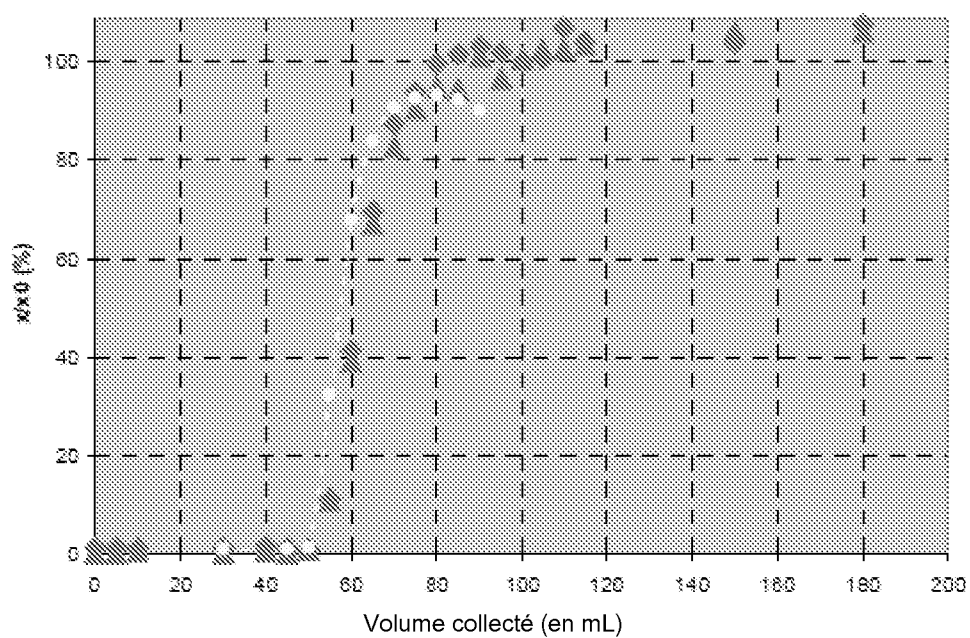
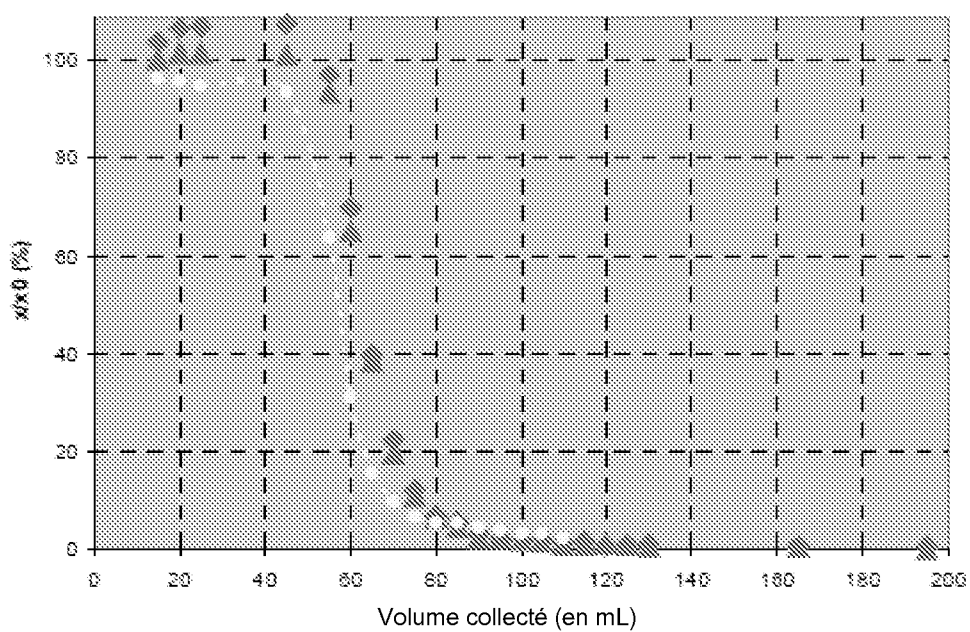
1/6

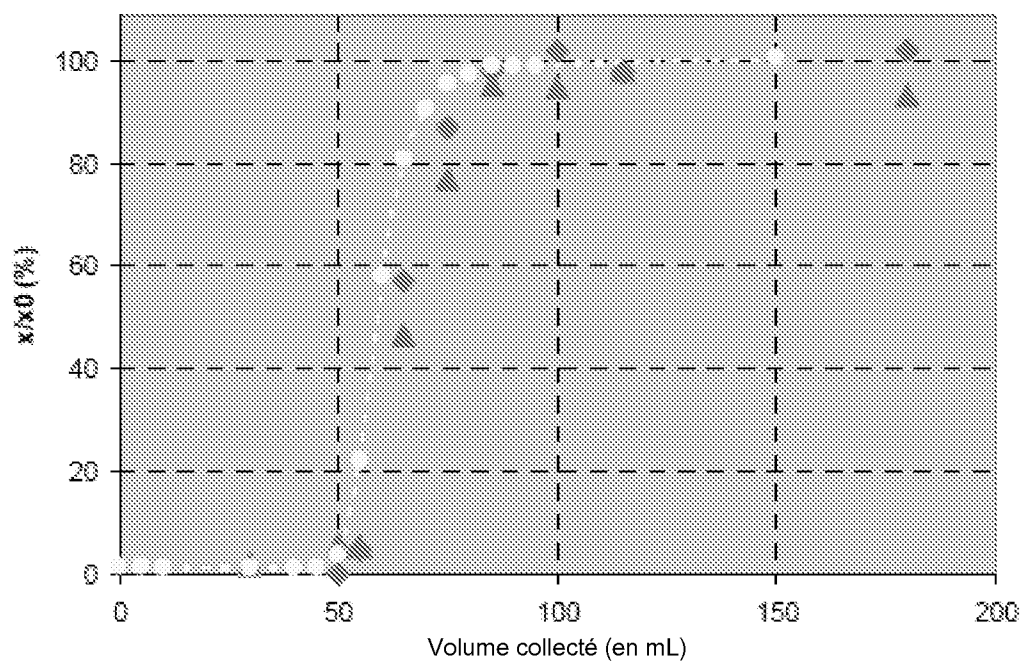
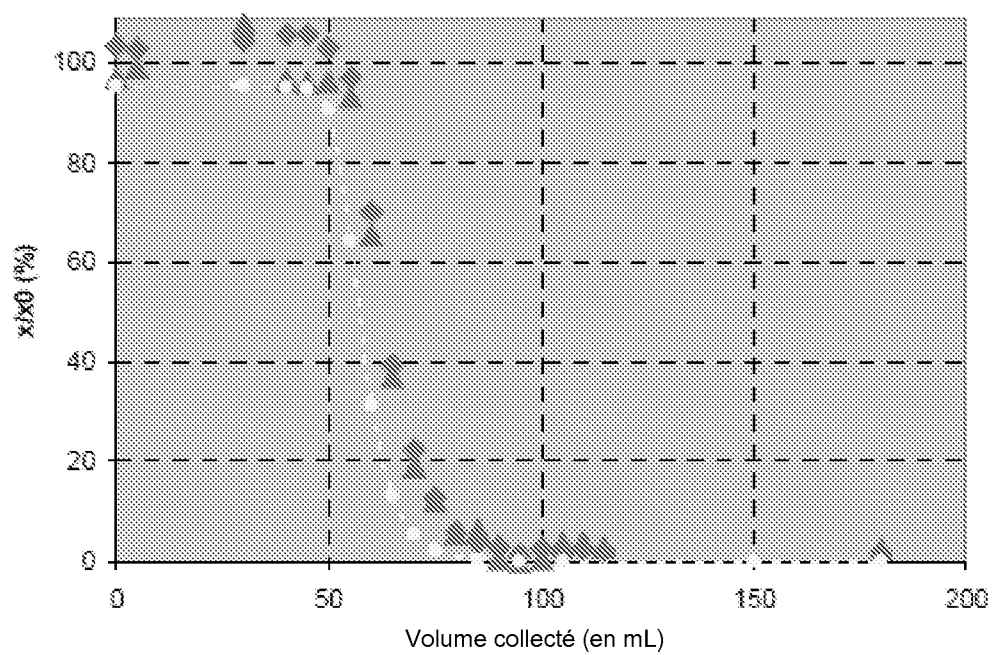
**FIG. 1A****FIG. 1B**

**FIG. 2A****FIG. 2B**

3/6

**FIG. 3A****FIG. 3B**

**FIG. 4A****FIG. 4B**

**FIG. 5A****FIG. 5B**

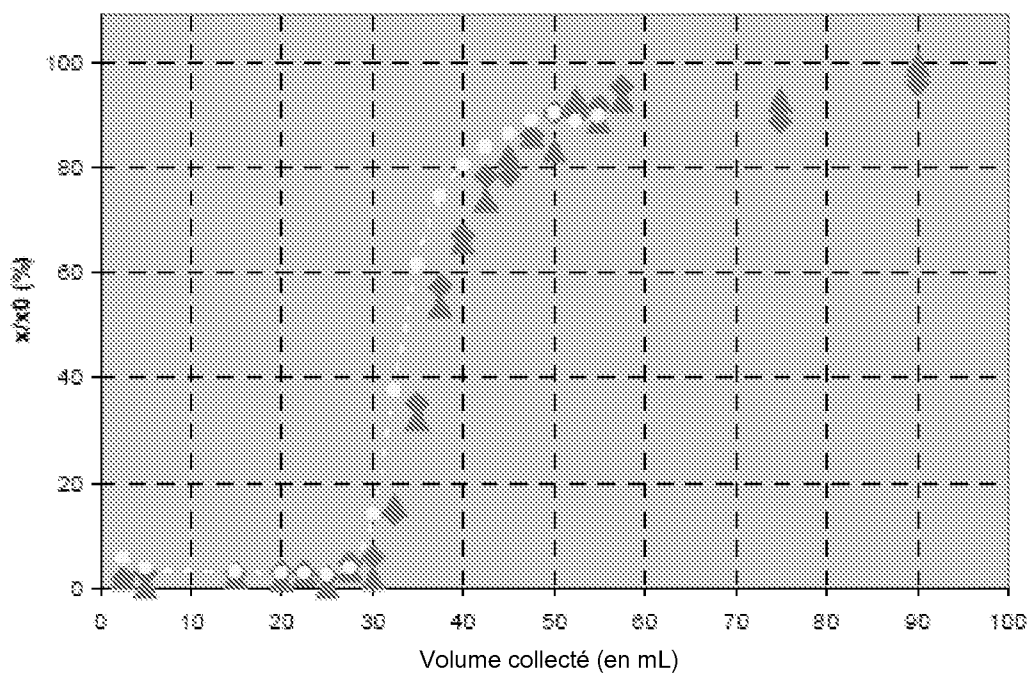


FIG. 6

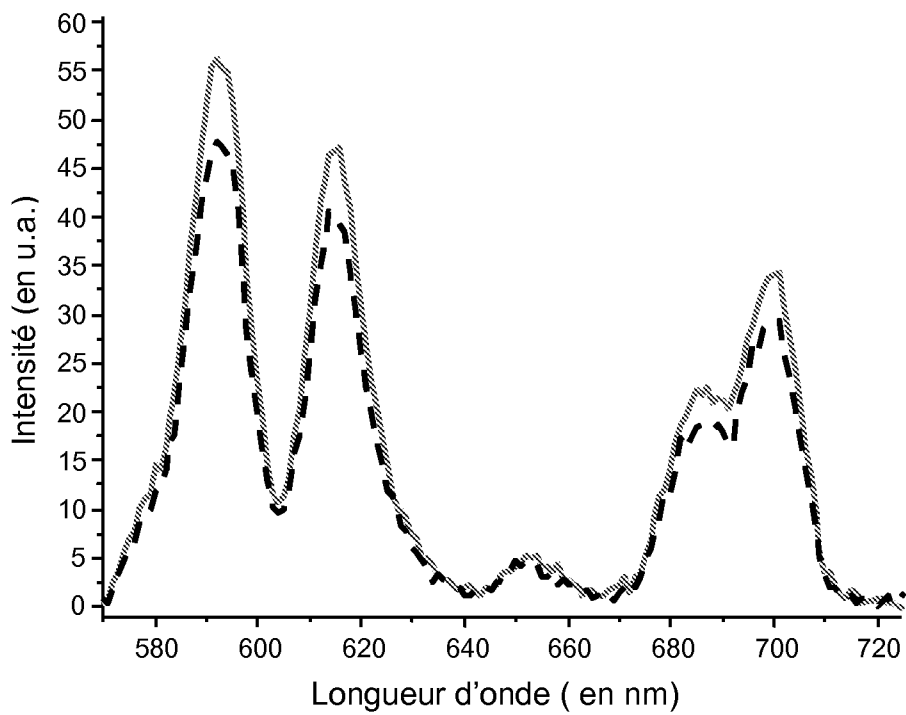


FIG. 7